

Table des matières

Introduction.....	1
Chapitre I Contexte et objectifs de la thèse	5
A. Cristaux photoniques	5
1. Définition	5
2. Propriétés physiques remarquables	6
B. Cristaux photoniques stimulables	8
1. Inspiration naturelle	8
2. Stratégie de synthèse	10
3. Cristaux photoniques stimulables synthétiques	11
C. Films fins d'hydrogel stimulables	16
1. Hydrogels stimulables.....	16
2. Films minces d'hydrogel.....	19
D. Objectifs de la thèse	21
Chapitre II Films d'hydrogels stimulables.....	23
A. Stratégie de synthèse	23
B. Synthèse des polymères fonctionnalisés.....	24
1. Synthèse du copolymère poly(NIPAM- <i>co</i> -AA)	24
2. Fonctionnalisation du copolymère	25
C. Fonctionnalisation des surfaces.....	27
1. Wafer de silicium	27
2. Substrat en verre.....	28
3. Substrat de PDMS.....	28
D. Synthèse des films.....	29
1. Dépôt par spin-coating.....	29
2. Différentes voies de réticulation	30
E. Caractérisation des films d'hydrogels	34
1. Gonflement des films d'hydrogel.....	34
2. Indice optique du film d'hydrogel.....	39
3. Instabilités de gonflement.....	40
F. Conclusion.....	42

Chapitre III Miroir de Bragg polymère-métal.....	43
A. Démonstrateur optique	43
1. Méthode de dépôt	44
2. La bicouche pNIPAM/Au.....	45
B. Caractérisation fine du système modèle	48
1. Contrôle de l'épaisseur.....	48
2. Topographie de la couche.....	49
3. Gonflement de la bicouche.....	50
4. Propriétés optiques	55
C. Cristaux photoniques 1D : Miroirs de Bragg.....	59
1. Architecture multicouches	60
2. Gonflement de l'hydrogel dans la multicouche	61
3. Propriétés optiques	63
D. Comparaison avec la théorie.....	65
1. Définition du modèle.....	66
2. Facteur de réflexion	68
3. Discussion expériences-simulation	70
E. Conclusion.....	74
 Chapitre IV Miroir de Bragg polymère-oxyde.....	77
A. Synthèse du gel de TiO ₂	77
1. Synthèse sol-gel.....	78
2. Épaisseur des couches d'oxyde	79
B. Bicouches polymère : TiO ₂	83
1. Compatibilité des couches	84
2. Gonflement de la bicouche.....	84
3. Propriétés optiques	86
C. Multicouches polymère : TiO ₂	90
1. Architecture multicouches	90
2. Propriétés optiques stimulables.....	91
D. Conclusion.....	93

Chapitre V Cristaux photoniques stimulables 2D.....	95
A. Stratégie adoptée.....	95
1. Contrôle de la réticulation.....	96
2. Démonstrateur macroscopique.....	97
B. Structuration microscopique.....	99
1. Méthode de réticulation.....	99
2. Réalisation des masques par photolithographie.....	100
3. Conception des échantillons microstructurés	102
4. Étude de la résolution spatiale de la méthode indirecte	104
5. Gonflement des films d'hydrogel: effets de bord.....	105
C. Dispositifs diffractant modulables	113
1. Microstructures thermo-activables	113
2. Contrôle spatial du gonflement.....	114
D. Conclusion.....	117
 Chapitre VI Couplages de stimuli.....	119
A. Stimulus chimique	119
1. Addition de sel.....	119
2. Variation de pH	122
B. Stimulus Mécanique	123
1. Stratégie.....	124
2. Dépôts sur substrat de PDMS.....	124
3. Déformation du substrat.....	126
C. Hyperthermie plasmonique.....	129
1. Effet plasmonique	129
2. Synthèses de nanoparticules Au plasmoniques	131
3. Dépôt des nanoparticules.....	134
4. Gonflement	137
5. Propriétés optiques	138
6. Propriétés plasmoniques	140
D. Hyperthermie magnétique.....	143
1. Particules Fe ₂ O ₃ magnétiques	144
2. Propriétés optiques	146
E. Conclusion.....	147

Conclusions et Perspectives	149
Annexe A. AFM.....	153
Annexe B. Ellipsométrie.....	155
A. Principe de l'ellipsométrie	155
B. Mesure dans l'air.....	155
C. Mesure dans l'eau	156
Bibliographie.....	159

Introduction

Dans la nature, il est facile de s'émerveiller du nombre et de l'intensité des couleurs présentes. On peut prendre pour exemple les plumes d'un paon ou encore les capacités d'adaptation de changement de couleur du caméléon. Il est possible de classer ces couleurs suivant leur origine en trois catégories : les pigments, la bioluminescence et les couleurs structurelles. Les pigments et la bioluminescence résultent d'échanges d'énergie entre la lumière incidente et les molécules composant la surface. Les couleurs structurelles, quant à elles, proviennent d'une organisation à l'échelle micro/nanométrique. Elles sont caractérisées par des teintes intenses et brillantes et possèdent souvent une forte dépendance angulaire. Ces couleurs ont été observées pour la première fois par Hooke [1] dans « *Micrographia* ». Il y décrit des observations microscopiques de différents animaux, notamment des plumes de paons. Il remarque que lorsqu'il plonge les plumes dans certains solvants les couleurs disparaissent : il émet alors l'hypothèse d'un réseau très finement espacé dans lequel l'air a un rôle très important. Newton continue de travailler sur ces phénomènes et complète les observations de Hooke avec l'ouvrage « *Opticks* » [2]. Il faudra l'arrivée du microscope électronique à balayage pour observer plus en détail les nombreuses architectures responsables des couleurs iridescentes de la nature [3][4], par exemple pour le papillon *Morpho rhetenor* dont la structure a été longuement étudiée. Plusieurs phénomènes sont à l'origine de ces couleurs physiques : des interférences de couches minces, de la diffraction par des réseaux, de la diffusion ou encore des assemblages plus ordonnés comme les cristaux photoniques. Ces couleurs structurales sont, à l'inverse des couleurs chimiques, durables et très vives puisqu'elles ne sont pas affectées par des phénomènes de dégradation chimique. Elles reposent principalement sur la création d'une architecture micro- nano- structurée, périodique, composée de matériaux d'indices optiques différents.

Ces structures ont fortement inspiré la recherche depuis ces 20 dernières années et les récentes avancées en micro- et nano-technologies ont rendu accessible les niveaux de précision nécessaire pour travailler à ces échelles. Cela a permis le développement du domaine des méta-matériaux qui proposent de nouveaux dispositifs, notamment pour des applications optiques. Les cristaux colloïdaux, composés de particules sphériques monodisperses de taille variant entre 100 nanomètres et 1 micromètre, ont été très étudiés dans la littérature. Ils constituent des structures périodiques aux propriétés optiques inédites. De plus, les grandes avancées réalisées dans le domaine des matériaux sensibles à des stimuli externes sont à l'origine de progrès impressionnantes dans la mise au point de

dispositifs intelligents qui s'adaptent aux conditions expérimentales imposées [5][6]. En effet, la recherche en matière molle et particulièrement sur les polymères répondant à diverses stimulations a permis le développement de nombreuses applications comme par exemple des capteurs ou encore des systèmes activables [7]. Ces matériaux, combinés aux technologies de micro- et nano- fabrication, ouvrent de nouvelles possibilités pour la synthèse de microstructures complexes s'adaptant aux conditions extérieures. Ainsi, l'utilisation de polymères stimulables dans le cadre de la réalisation de cristaux photoniques stimulables permet de concevoir des métamatériaux intelligents pour de nouveaux besoins.

Dans ce contexte, nous cherchons à développer une nouvelle stratégie permettant de réaliser des cristaux photoniques stimulables. Dans une première partie de ces travaux de thèse, en nous appuyant sur les avancées de ces dernières années dans le domaine de la matière molle, nous exploiterons une plate-forme de nano- et micro-structures d'hydrogels stimulables à grand potentiel de déformation. Cette plateforme se base sur la stratégie de synthèse CLAG (CrossLinking And Grafting) mise en place au laboratoire par Y. Tran, M. Li et E. Martwong. Cette approche repose sur la mise en place d'une chimie click simple et polyvalente permettant le greffage et la réticulation simultanée des chaînes de polymères sur le substrat. Ainsi, en nous appuyant sur cette nouvelle stratégie de synthèse nous disposons d'un contrôle précis sur les propriétés des nano- et micro-structures d'hydrogels.

La seconde partie de ce travail se focalise sur la réalisation de cristaux photoniques stimulables. Nous montrerons que l'adaptabilité de l'approche CLAG nous permet de combiner les couches d'hydrogel avec différents matériaux. La facilité de mise en œuvre de la méthode rend possible la conception d'architectures diverses et complexes, en commençant par la synthèse de cristaux photoniques unidirectionnels (miroir de Bragg) jusqu'à la conception de motifs microscopiques et de réseaux bidimensionnels. Nous proposerons alors une étude fine des propriétés optiques stimulables des cristaux photoniques ainsi obtenus. Enfin, nous montrerons que la richesse de la chimie utilisée permet la combinaison de nombreux stimuli, ce qui ouvrira de nombreuses perspectives à ces travaux.

Le manuscrit s'articulera de la manière suivante :

Dans un premier temps, nous rappelons les propriétés clés des cristaux photoniques. Nous proposons ensuite un état de l'art des cristaux photoniques stimulables décrits dans la littérature ainsi que de leurs approches de fabrication.

Puis dans le Chapitre II, nous présentons la stratégie CLAG choisie ainsi que les propriétés stimulables des films de pNIPAM synthétisés. Nous mettons en évidence la robustesse de la technique tant au niveau de la reproductibilité des films que de leurs propriétés stimulables. On montre alors que les films d'hydrogel de pNIPAM par CLAG sont de bons candidats comme matériaux stimulables pour la synthèse de cristaux photoniques modulables.

Dans les Chapitre III et IV, nous étudions la réalisation de miroirs de Bragg hybrides stimulables à partir des films d'hydrogels et nous caractérisons leurs propriétés optiques en réponse à la température. Nous utilisons des couches métalliques et des couches d'oxyde alternées avec des films d'hydrogel de pNIPAM. Les mesures des propriétés optiques des miroirs de Bragg ainsi synthétisés mettent en évidence des propriétés stimulables performantes. Nous montrerons que les mesures expérimentales peuvent être prédites par des simulations des propriétés optiques des miroirs de Bragg en utilisant la propagation du champ au sein de la structure.

Le Chapitre V porte sur la mise au point d'une stratégie permettant de réaliser des réseaux stimulables en utilisant des techniques de photolithographie. Le taux de réticulation local du polymère est finement ajusté par la dose d'irradiation UV. Les échantillons sont caractérisés par la microscopie à force atomique et les propriétés optiques de diffraction.

Dans le dernier chapitre, nous exploitons la richesse de la plate-forme d'hydrogels pour proposer des cristaux photoniques multi-stimulables en combinant la température avec divers stimuli. Nous montrerons les couplages avec des stimuli chimiques comme le pH ou l'ajout d'espèces ioniques, des stimuli électromagnétiques (comme la lumière ou le magnétisme) en incorporant des nanoparticules plasmoniques et magnétiques, ou encore un stimulus mécanique en utilisant des substrats déformables.

Chapitre I Contexte et objectifs de la thèse

Nous rappelons tout d'abord les propriétés phares des cristaux photoniques : leur composition et l'influence des principaux paramètres sur leurs propriétés optiques. La recherche s'est largement inspirée des phénomènes présents dans la nature pour la conception de systèmes synthétiques. Nous faisons un rapide point sur différents types de cristaux photoniques stimulables rencontrés dans la nature et expliquons leur fonctionnement. Puis, nous réalisons un tour d'horizon de l'état de l'art des cristaux photoniques stimulables synthétiques décrits dans la littérature ainsi que de leur approche de fabrication. L'étude des hydrogels stimulables a mis en évidence la possibilité d'atteindre des amplitudes de déformations impressionnantes. Ainsi, les hydrogels représentent des matériaux particulièrement intéressants pour la conception de systèmes intelligents. Nous étudions dans une dernière partie les méthodes référencées pour la synthèse de films d'hydrogel stimulables, leurs avantages ainsi que leurs contraintes.

A. Cristaux photoniques

1. Définition

Les cristaux photoniques sont des matériaux présentant une architecture périodique à une échelle micro- ou nano-scopique. Cette architecture peut être orientée de façon unidimensionnelle (1D), bidimensionnelle (2D) ou tridimensionnelle (3D) comme présenté sur la Figure I 1. La périodicité de l'indice optique crée alors l'apparition de bandes interdites de propagation de la lumière au sein du cristal dans certaines plages de longueurs d'ondes. Ces plages dépendent des indices et des dimensions des différents domaines composant le cristal. La lumière ne pouvant pas se propager dans le cristal elle est réfléchie et il n'y a pas de perte par absorption.

L'interaction très singulière des cristaux photoniques avec la lumière en fait des éléments de choix pour de nombreuses applications telles que les fibres optiques à réseau de Bragg [8] ou des techniques de conception d'éléments optiques perfectionnées [9].

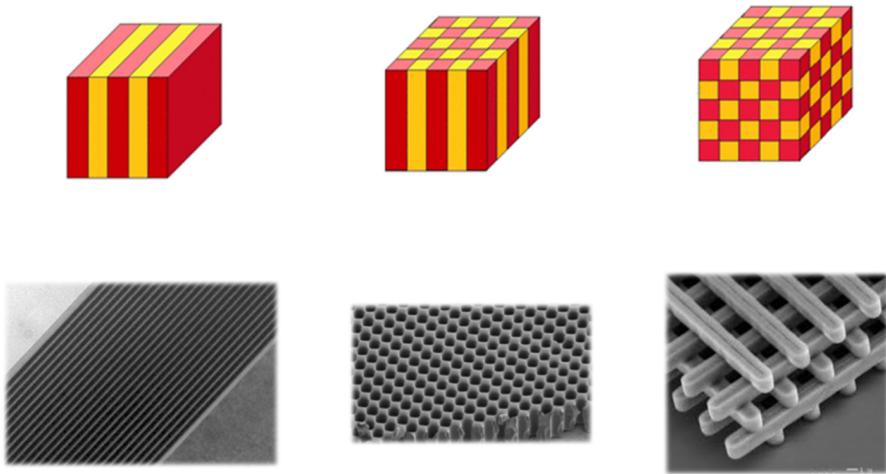


Figure I 1 Cristaux photoniques unidimensionnels (1D), bidimensionnels (2D) et tridimensionnels (3D) [10].

2. Propriétés physiques remarquables

Dans cette partie, nous faisons un rappel des propriétés remarquables des cristaux photoniques en nous appuyant sur les multicouches unidimensionnelles, communément appelées miroirs de Bragg. Les miroirs de Bragg sont des structures multicouches composées de deux matériaux d'indices optiques différents, alternés de manière périodique (Figure I 2). Ils sont caractérisés par leur réflectivité très importante dans une certaine gamme de longueur d'onde. Si on considère un miroir de Bragg composé d'un matériau 1 et d'un matériau 2 d'épaisseurs respectives e_1 et e_2 , d'indices N_1 et N_2 et contenant n périodes La longueur d'onde réfléchie par ce miroir de Bragg est donnée par la relation :

$$\lambda_{Bragg,k} = \frac{2}{k} (N_1 e_1 \cos(\theta_1) + N_2 e_2 \cos(\theta_2)) \quad \text{Eq. I 1}$$

où k est un entier et est appelé ordre d'interférences.

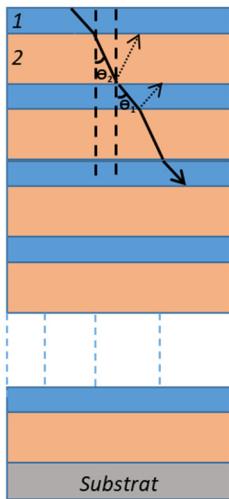


Figure I 2 Représentation schématique d'un miroir de Bragg composé d'un matériau 1 et d'un matériau 2.

Dans cet empilement, trois caractéristiques clés sont présentes : le nombre de couches et, comme le montre l'

Eq. I 1, l'indice de réfraction optique des couches ainsi que leurs épaisseurs. Plus la structure comporte de périodes plus la sélectivité spectrale autour des longueurs d'ondes de Bragg est importante comme l'illustre la Figure I 3.

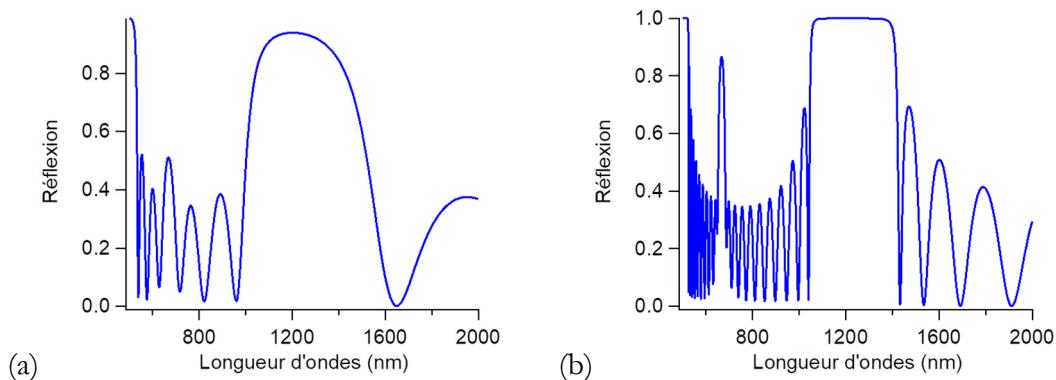


Figure I 3 Spectre de réflectivité d'un miroir de Bragg composé de polymère/oxyde de titane obtenu par simulation de 3 périodes (a). Spectre de réflectivité d'un miroir de Bragg polymère/oxyde de titane avec 10 périodes (b).

Sur la Figure I 3, on observe que l'augmentation du nombre de périodes améliore la sélectivité spectrale au niveau des ordres de Bragg. De plus, avec l'augmentation du nombre de périodes on observe l'apparition de lobes secondaires. Pour un miroir de n périodes, on observera $n-1$ lobes secondaires. Par ailleurs, la différence d'indice de réfraction entre les deux matériaux est également particulièrement importante, elle détermine les coefficients de réflexion/transmission aux interfaces et donc les intensités des rayons interférants. La

Figure I 4 montre des spectres de réflectivité pour différents couples d'indices de réfractions.

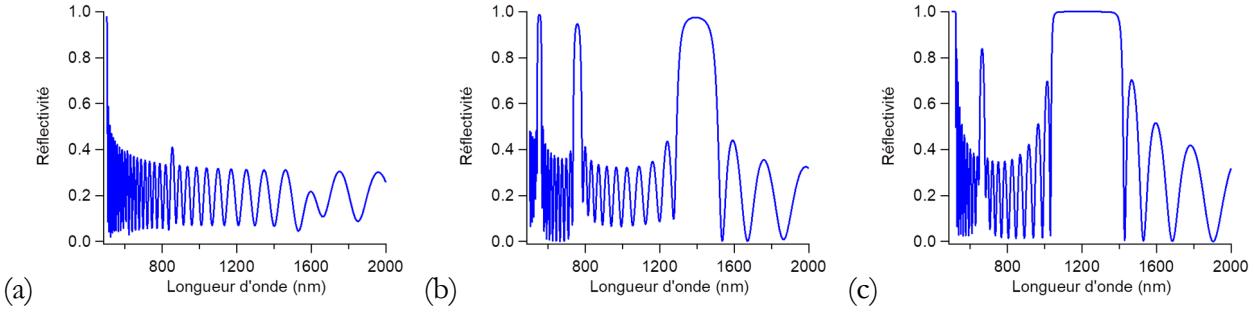


Figure I 4 Spectre de réflectivité obtenu par simulation pour un miroir de Bragg composé de 10 couches avec des matériaux de différents indices optiques: (a) 2,5 / 2,6 (b) 2,5 / 2 (c) 2,5 / 1,5.

Sur la Figure I 4, on observe que plus la différence d'indice de réfraction est marquée plus la réflexion est importante et la bande interdite large. Ainsi, les trois paramètres que sont les épaisseurs des couches, les écarts d'indices de réfractions entre les couches et le nombre de couches permettent d'ajuster les propriétés optiques des miroirs de Bragg.

B. Cristaux photoniques stimulables

Les couleurs naturelles les plus iridescentes et vives sont généralement d'origine physique. En outre, certaines espèces vivantes sont capables de modifier leurs microstructures en réponse à un stimulus afin de modifier leur aspect. Ce phénomène de microstructures modulables très présent dans la nature a inspiré de nombreuses études pour développer des systèmes innovants. Nous présentons dans un premier temps quelques exemples d'études de cristaux photoniques modulables naturels puis nous étudierons des systèmes artificiels.

1. Inspiration naturelle

On peut observer ce phénomène d'iridescence par exemple avec les ailes du papillon *Morpho*, exposées en Figure I 5. Les couleurs iridescentes observées sont provoquées par la microstructure lamellaire régulière et l'écart d'indice de réfraction entre les ailes et l'air. Les travaux de l'équipe de E. Olson ont mis en évidence la dépendance du spectre de réflexion de ces ailes de papillons avec la composition de la vapeur environnante [11]. Ici, ils exploitent le changement d'indice optique au sein d'un des composants de la structure interférentielle pour changer le chemin optique et créer ainsi un détecteur très sélectif de vapeur chimique.

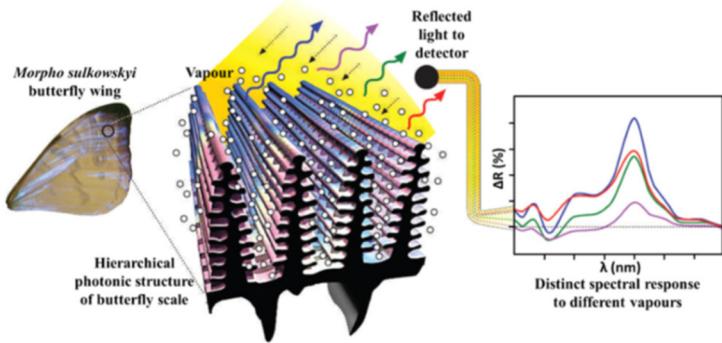


Figure I 5 Mesure de réflectance différentielle ΔR entre une atmosphère inerte (N_2) et différents gaz d'intérêts. [11]

Dans ce cas, c'est le changement d'indice d'un des composants du système qui crée le décalage spectroscopique. Dans d'autres exemples naturels, ce n'est pas l'indice du milieu qui change mais son architecture microscopique à proprement parler. Par exemple, le *Tmesisternus isabellae*, scarabée connu pour sa belle couleur dorée due à sa microstructure lamellaire. Lorsqu'il est exposé à un milieu humide, il change de couleur et tend vers le rouge orangé. Les expériences de microscopie électronique environnementale conduites par J. Zi [12], présentées Figure I 6, ont permis de montrer que ce changement de couleur est dû à un gonflement de la structure multicouches avec l'augmentation de l'humidité.

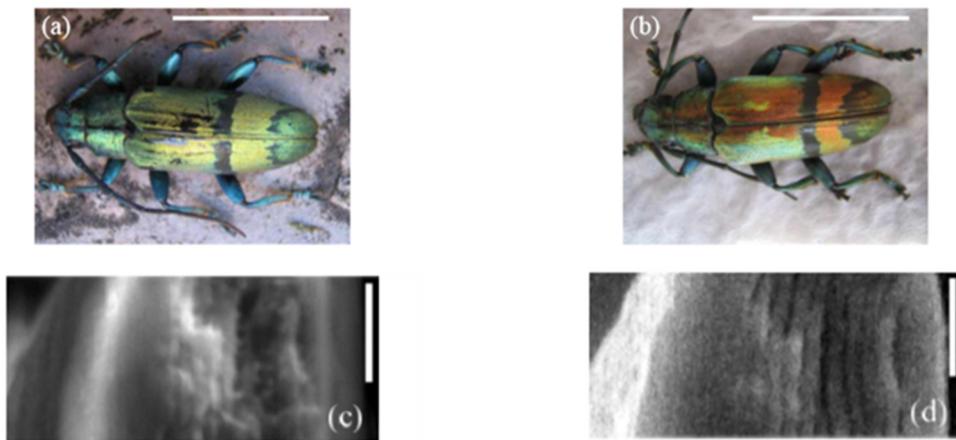


Figure I 6 Images optiques de *Tmesisternus isabellae* dans l'air sec (a) et dans une atmosphère humide (b). Images de microscopie électronique environnementale de la section de la carapace dans l'état sec (c) et dans l'état gonflé (d). Barre d'échelle (c) et (d) 1 μ m [12].

On observe également ce mécanisme chez d'autres espèces comme le *Charidotella egregia* [13] qui utilise des poches poreuses entre ses couches de chitines pour gonfler et dégonfler à volonté sa structure et ainsi, non seulement modifier le chemin optique interférentiel mais également changer les modes de diffusion de sa microstructure. Dans ces exemples, ces espèces utilisent des modulations des paramètres au sein d'une microstructure de type

cristal photonique unidimensionnel en changeant la distance caractéristique des périodes ou encore l'indice de réfraction. Il existe également des espèces qui peuvent bouleverser totalement la microstructure et créer ou détruire des arrangements périodiques dans plusieurs dimensions de l'espace. Par exemple, le caméléon a été étudié pour ses impressionnantes capacités de changement de couleurs qu'il utilise pour se camoufler ou encore pour attirer des femelles (Figure I 7). Les travaux de Milinkovitch [14] mettent en évidence un réarrangement de la microstructure des nanocristaux de guanine qui font partie de l'épiderme du caméléon panthère (*Furcifer pardalis*) lors de son excitation, comme présenté sur les clichés de microscopie Figure I 7 (c) et (d).

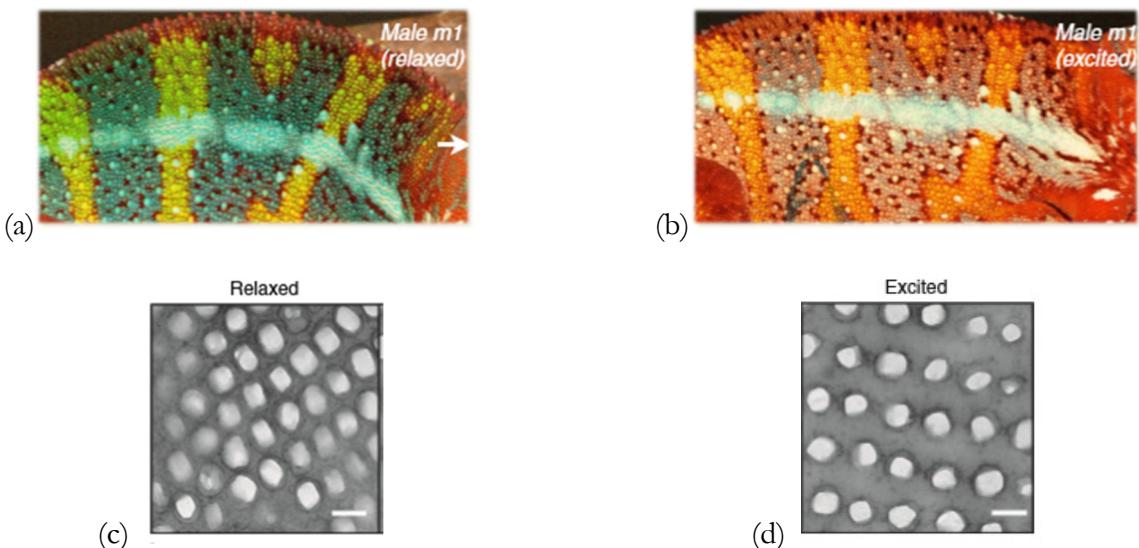


Figure I 7 Changement de couleur d'un caméléon male dans son état détendu (a) et excité (b). Microstructure observée au microscope électronique en transmission, du même individu, prélevée dans son état détendu (c) et excité (d). Barre d'échelle 200 nm. [14]

Tous ces systèmes naturels ont inspiré la réalisation des systèmes optiques stimulables permettant de conduire à des propriétés optiques modulables en fonction d'un stimulus externe. Nous allons maintenant étudier les stratégies mises au point pour réaliser des cristaux photoniques modulables synthétiques répertoriées dans la littérature.

2. Stratégie de synthèse

Les paramètres clés fixant les propriétés optiques des cristaux photoniques ont été rappelés dans le début de ce chapitre. Par conséquent, en modifiant n'importe lequel de ces paramètres il est techniquement possible de contrôler les propriétés des cristaux photoniques synthétisés. La Figure I 8 résume les paramètres pouvant être modifiés pour changer à façon les propriétés optiques du système.

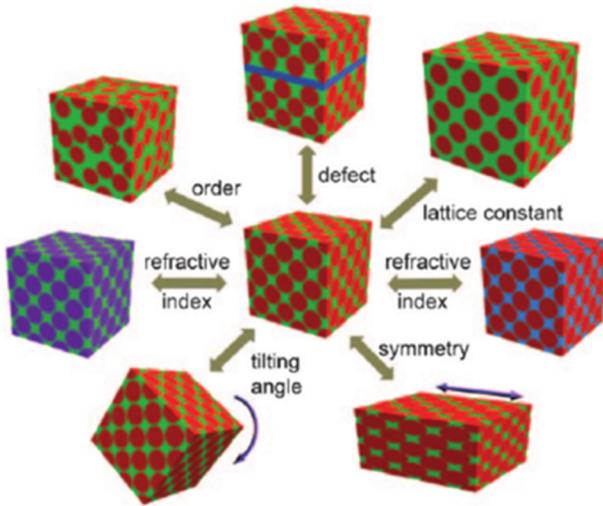


Figure I 8 Représentation schématique de différentes manières de modifier les caractéristiques clés d'un cristal photonique [15].

Pour réaliser la synthèse d'un cristal photonique modulable, deux approches sont possibles. Tout d'abord, utiliser un matériau stimulable comme brique élémentaire du cristal photonique, comme par exemple un copolymère à bloc possédant des affinités particulières pour certains solvants. On aura alors dilatation ou rétractation de la maille élémentaire et modification de l'indice optique au sein du cristal. La seconde stratégie consiste à créer un moule de structure périodique dans un premier temps et de le remplir avec un matériau stimulable. Cette méthode peut également être utilisée pour la création d'opale inverse, permettant d'obtenir des couleurs iridescentes remarquables [16]. Ainsi, pour la réalisation d'un cristal photonique stimulable, il est important de choisir avec précaution le matériau stimulable (indice optique, mise en forme) ainsi que la géométrie de cristal souhaitée. Les matériaux utilisés sont généralement inorganiques, pour leur grande variabilité d'indice optique et leur mise en œuvre, mais peuvent également être des polymères, pour les plus grandes amplitudes de déformation qu'ils permettent. Un cristal photonique stimulable performant est alors caractérisé par son amplitude de décalage spectral, l'intensité de sa bande interdite, sa réversibilité et son temps de réponse. Nous allons maintenant répertorier les stimuli exploités dans la littérature pour réaliser des cristaux photoniques stimulables ainsi que leurs avantages et inconvénients.

3. Cristaux photoniques stimulables synthétiques

i. Stimulus thermique

Un des premiers stimuli utilisé pour actionner un cristal photonique est le changement de température en combinant une architecture de cristal colloïdal et un polymère

thermo-sensible comme le poly(N-isopropylacrylamide) (pNIPAM). Le groupe d'Asher et al. ont été les premiers à se lancer sur le concept de capteurs photoniques basés sur des matrices d'hydrogel sensibles à des stimuli telle la température [17]. Un système classique repose sur la création d'une architecture périodique composée d'un matériau non stimulable au sein d'une matrice de pNIPAM. Ainsi, avec le changement de température le cristal photonique gonfle ou s'effondre en fonction de l'état de la matrice et permet alors de moduler la gamme de longueur d'onde diffractée. Des études rapportent également l'utilisation de films fins de pNIPAM pour la réalisation de miroirs de Bragg thermo-stimulables en les combinant avec un film de poly(para-méthylstyrène) [18]. Dans cette étude, la différence d'indice entre les deux couches est relativement faible, 1,5 pour le pNIPAM et 1,6 pour le poly(para-méthylstyrène). En effet, les polymères présentent l'inconvénient de ne pouvoir atteindre qu'une faible gamme d'indice de réfraction. Pour pallier à cet inconvénient, il est possible d'utiliser des matériaux inorganiques qui permettent également des conditions de fonctionnement plus larges (température, pression). Par exemple, Xia et al. ont mis au point un cristal photonique composé de particules cœur (a-Se) écorce (Ag_2Se) présenté Figure I 9. Le cristal possède une bande de diffraction qui se décale en fonction de la température autour de la transition de phase de Ag_2Se (133°C) [19]. En effet, la transition de phase modifie les propriétés du matériau, notamment son indice de réfraction et donc ses propriétés optiques.

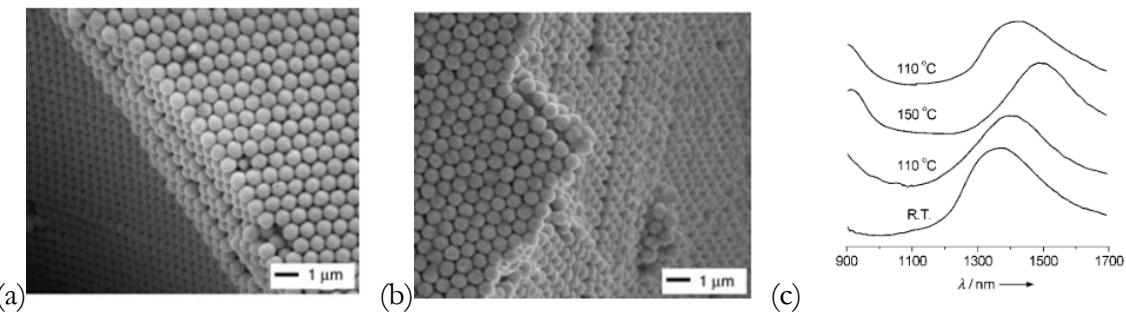


Figure I 9 (a) Image MEB d'une opaline composée de billes cœur-écorce $\text{a-Se@Ag}_2\text{Se}$ colloïdes avec $f_{\text{Ag}} = 0,56$. (b) Le même échantillon, après chauffage à 150°C pendant 10 minutes. (c) Spectre de réflexion de l'échantillon à différentes températures [19].

ii. Stimulus chimique

Les stimuli chimiques ont également été largement exploités dans la littérature, cela permet d'utiliser des différences d'affinités des matériaux en fonction du pH, des solvants, des ions ou encore de molécules volatiles ou bioactives. Le gonflement de certaines parties du cristal en fonction des conditions permet alors de changer l'indice de réfraction et les

dimensions de la maille élémentaire. Asher et al. ont ainsi réalisé le premier cristal photonique composé d'un hydrogel sensible à la présence d'ion en greffant des molécules ciblant certains ions métalliques [20]. Les changements d'affinités chimiques lors de la présence des ions métalliques provoquent une augmentation de la pression osmotique et donc un gonflement du cristal, ce qui entraîne un décalage vers l'infrarouge du pic de diffraction. L'utilisation de poly(acide acrylique) comme brique élémentaire de la matrice hydrogel permet de mettre au point des cristaux photoniques sensibles au pH et a largement été étudiée dans la littérature [21][22]. Ces détecteurs chimiques sont principalement conçus à partir d'hydrogels permettant des modifications de gonflement en fonction de l'affinité de l'hydrogel avec les espèces en solution. Des cristaux photoniques inorganiques exploitent également ces stimuli. Par exemple, Lotsch et al. ont mis au point des miroirs de Bragg composés de $\text{TiO}_2/\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ très sensibles au taux d'humidité comme le montre la Figure I 10.

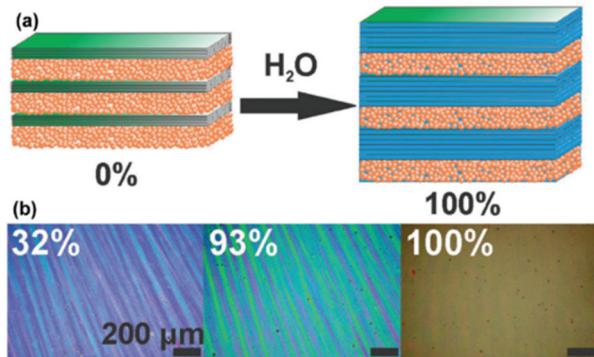


Figure I 10 Miroir de Bragg composé de $\text{SiO}_2/\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$. Vue schématique du capteur d'humidité (a). Images optiques de la surface pour différentes valeurs d'humidité : 32%, 93% et 100% (b) [23].

iii. Stimulus mécanique

A l'inverse d'un stimulus indirect, comme la température ou le changement de l'environnement chimique, qui modifie les propriétés physico-chimiques des matériaux, le stimulus mécanique agit directement sur l'architecture du cristal photonique. L'incorporation d'un cristal colloïdal dans une matrice en élastomère déformable permet, par application d'une force mécanique la déformation de la maille du cristal et donc une modification de ses propriétés de diffraction. L'amplitude de décalage spectral accessible avec cette stratégie est donc définie par les propriétés mécaniques de la matrice d'élastomère déformable. Ainsi, en contrôlant les propriétés mécaniques de la matrice élastomère, il est possible de contrôler le seuil de force nécessaire à la déformation du cristal ainsi que son taux de déformation. Fudouzi et Sawada ont réalisé une feuille de

silicone élastique présentant une couleur structurelle modulable. La feuille est composée d'un cristal colloïdal de sphère de polystyrène (PS) dans une matrice de poly(diméthylsiloxane) (PDMS). Lors de l'étirement de la feuille, la matrice molle en PDMS se déforme mais pas les sphères de PS, cela a pour conséquence de modifier la distance entre les sphères du cristal colloïdal et donc de décaler les pics de diffractions de Bragg. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure I 11.

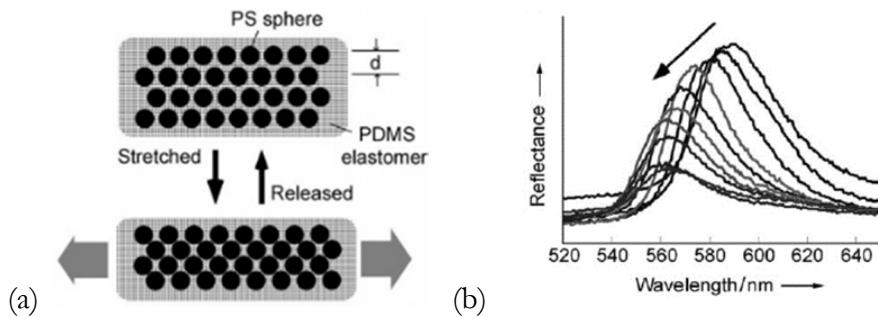


Figure I 11 Représentation schématique de la transition mécanique d'un cristal colloïdal de sphère de PS dans une matrice de PDMS (a). Spectre de réflexion de l'échantillon avec l'augmentation de la déformation imposée à l'échantillon (b)[24].

Un avantage notable de ce stimulus est qu'il peut être facilement combiné avec d'autres paramètres de stimulation puisqu'il suffit de réaliser le cristal photonique au sein d'une matrice déformable.

iv. Stimulus optique

L'excitation lumineuse offre la possibilité d'une activation locale du cristal photonique. Afin de permettre une telle activation réversible il est nécessaire d'incorporer au sein du cristal des molécules ou des particules sensibles à une excitation lumineuse. Ainsi, l'utilisation d'une molécule photosensible (comme l'azobenzène) est une stratégie explorée dans la littérature [25][26]. Asher et al. ont réalisé un composite cristal colloïdal/polymère fonctionnalisé azobenzène qui se dilate légèrement en fonction de la conformation de la fonction azobenzène, comme le montre la Figure I 12 [25]. Ils observent alors expérimentalement un décalage d'une dizaine de nanomètres sur les pics de diffraction de Bragg en fonction de l'état des fonctions trans ou cis, la conformation de la molécule imposant un réarrangement différent des chaînes.

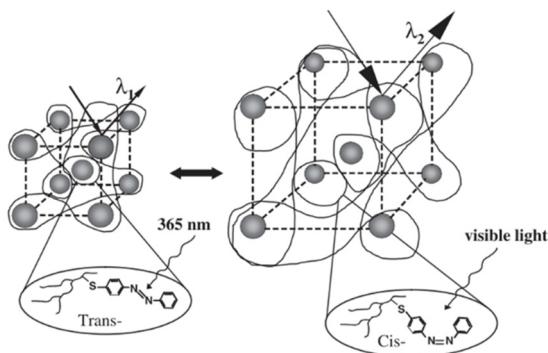


Figure I 12 Représentation schématique de la transition de la maille du cristal colloïdal lors de la transition trans-cis de la fonction azobenzène [25].

D'autres types d'entités peuvent être activés par un stimulus optique. Par exemple, Xiaobin Hu et al. ont développé un cristal colloïdal de nanoparticules d'or au sein d'une fine feuille d'hydrogel de pNIPAM (Figure I 13). Les nanoparticules d'or possédant des propriétés plasmoniques dissipent une forte chaleur lors de leur excitation, ils montrent qu'avec une irradiation à la longueur d'onde plasmon précise, il est possible de faire transiter le polymère autour des nanoparticules et ainsi modifier la maille élémentaire du cristal. Ils sont ainsi parvenus à mettre au point un cristal colloïdal thermo- et photo-stimulables [27].

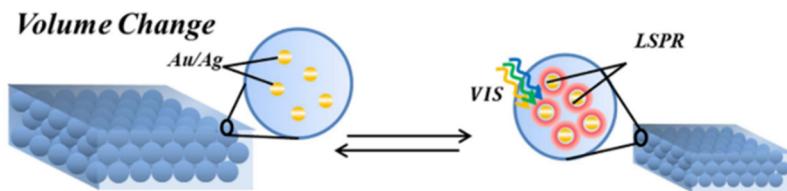


Figure I 13 Représentation schématique de la transition du cristal colloïdale lors du chauffage par stimulation de l'effet plasmon [27].

v. Stimulus magnétique

Les stimuli permettant d'affecter l'organisation du cristal en ne changeant pas les conditions expérimentales sont particulièrement intéressantes, comme avec l'utilisation du stimulus lumineux décrit dans la partie précédente. Le champ magnétique est un autre vecteur non invasif pouvant être exploité. En effet, l'utilisation de particules magnétiques permet leur activation par application d'un champ électromagnétique externe sans perturbation des conditions expérimentales. Cette stratégie a été exploitée dans la littérature, par exemple, l'incorporation de particules magnétiques au sein d'un hydrogel d'agarose a été réalisée [28]. En l'absence d'un champ électromagnétique les particules magnétiques sont dispersées uniformément au sein de la matrice hydrogel, le gel prend

alors la couleur marron caractéristique des particules de Fe_3O_4 . Avec l'application d'un champ électromagnétique suffisamment intense, les particules magnétiques s'alignent selon les lignes de champ et créent alors une structure périodique. Cette structure diffracte la lumière, ce qui explique la couleur verte du gel lors de l'application du champ. Le schéma de cette approche est présenté en Figure I 14.

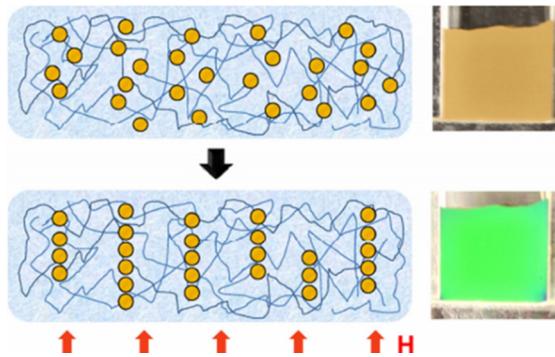


Figure I 14 Représentation schématique de l'auto organisation des particules magnétiques dans un hydrogel d'agarose par application d'un champ magnétique [28].

C. Films fins d'hydrogel stimulables

1. Hydrogels stimulables

Depuis plusieurs décennies, les hydrogels sont étudiés pour leur capacité à contenir une grande quantité d'eau ainsi que pour leurs comportements comparables aux matériaux biologiques. De plus, l'avancée dans ce domaine a permis le développement d'hydrogels aux propriétés multiples comme par exemple des hydrogels pouvant répondre à des stimuli [29]. Nous avons montré dans la partie précédente que l'utilisation d'hydrogels stimulables est une piste prometteuse dans la réalisation de cristaux photoniques modulables. En effet, l'amplitude de gonflement permise par de tels matériaux permet de réaliser de grands décalages des propriétés spectrales. Dans cette partie nous présentons les hydrogels stimulables et les voies de synthèse répertoriées.

i. *Hydrogels*

Les hydrogels sont des réseaux tridimensionnels de polymères réticulés par des interactions physiques ou par liaisons covalentes. Ils sont composés de fonctions hydrophiles telles que des alcools, hydroxyles, acides ou encore acrylamides. La présence de ces nombreuses fonctions hydrophiles permet à l'hydrogel de gonfler jusqu'à contenir parfois près de 95% d'eau. De plus, cette forte affinité avec l'eau le rend souvent

biocompatible et permet donc son utilisation dans un large domaine d'application : alimentation, médicaments, lentilles de contacts, produits cosmétiques... Les caractéristiques mécaniques telles que le gonflement et la fragilité de l'hydrogel sont directement liées à la structure et à la réticulation du réseau. En effet, plus le gel sera réticulé plus il sera rigide et moins il gonflera, inversement si un hydrogel est peu réticulé il pourra se gonfler de plusieurs fois son volume d'eau mais sera alors très fragile. Ainsi, le contrôle du taux de réticulation du réseau permet de trouver un bon compromis entre les propriétés de l'hydrogel entre gonflement et robustesse mécanique. Cette réticulation peut être covalente ou physique, dans notre cas nous nous intéressons plus particulièrement à des réseaux covalents qui assurent une meilleure stabilité des échantillons.

ii. Hydrogels stimulables

L'intérêt pour des systèmes, dit intelligents, pouvant répondre à un stimulus externe est grandissant dans de nombreux domaines d'applications [30]. La conception d'hydrogels sensibles à la modification de paramètres extérieurs pouvant affecter leurs propriétés structurales, de gonflement, mécaniques, optiques est par conséquent très demandée. De nombreuses études ont été réalisées dans ce domaine et des hydrogels stimulables ont été développés en réponse à divers paramètres (température, pH, lumière, champ électromagnétique...) [31][32][33][34]. La modification de ces paramètres permet de modifier les propriétés physico-chimiques ou structurales de l'hydrogel de façon réversible et ainsi de contrôler son gonflement. Il y a trois mécanismes majeurs qui sont responsables de ces changements de volume des hydrogels : un changement de pression osmotique ou de la charge de la structure (par exemple pour les hydrogels sensibles aux pH), un changement de la réticulation du réseau (par exemple par addition d'espèces ioniques pouvant complexer le gel) ou encore un changement d'affinité entre le solvant et les chaînes de polymère (ce qui est le cas pour les hydrogels thermosensibles).

Dans notre étude, nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux hydrogels thermosensibles. Dans cette catégorie d'hydrogel, le polymère forme des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau dans une certaine gamme de température et, dans un autre domaine de température, l'équilibre thermodynamique favorise les liaisons intermoléculaires ce qui diminue son affinité avec l'eau. On observe alors dans cette région une séparation de phase du polymère avec l'eau. Deux principales catégories d'hydrogels thermosensibles existent. Les polymères de type Lower Critical Solution Temperature (LCST) et les polymères Upper Critical Solution Temperature (UCST) [35][36]. Les

polymères à LCST sont solubles dans l'eau pour toutes concentrations en dessous de la température critique (LCST) et, au-delà de cette température critique, on observe une séparation de phase entre le polymère et l'eau. Pour les polymères à UCST, le comportement est inversé : ils sont solubles dans l'eau au-delà de la UCST et on observe le déphasage à basse température (en dessous de la UCST). La Figure 1 représente le diagramme de phase des polymères à LCST et à UCST [36].

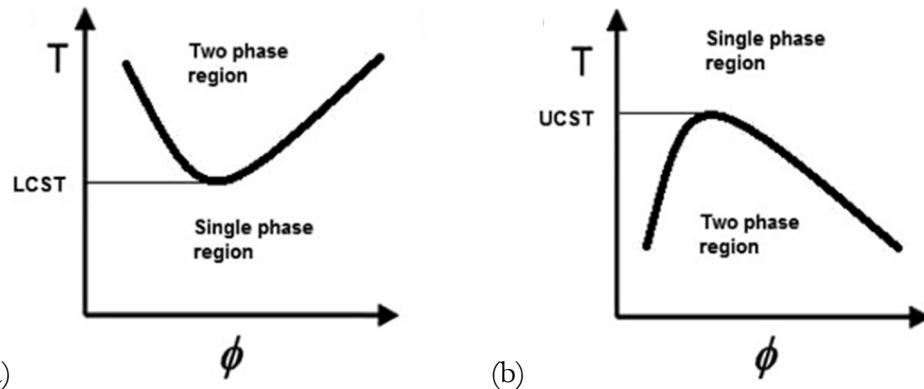


Figure 1 (a) Représentation du diagramme de phase de transition pour un polymère de type LCST (a) et UCST (b). La ligne représente la transition de phase à partir de laquelle le point trouble est observé [36].

Le polymère à LCST le plus étudié est le poly(*N*-isopropylacrylamide) communément appelé pNIPAM [37][38][39]. En effet, sa LCST située autour de 32°C, proche de la température ambiante et corporelle, en fait un polymère de choix pour diverses applications biologiques et pratiques. Un autre avantage indéniable est que la LCST du pNIPAM est très peu dépendante de la concentration en polymère, ce qui est le cas de la majorité des polymères thermo-stimulables. Le pNIPAM possède un comportement de type LCST très marqué, en-dessous de celle-ci les groupements hydrophiles du polymère forment des liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau. Et au-delà de la LCST les groupements hydrophobes du polymère rendent préférentielles les interactions inter- et intramoléculaires (Figure 2).

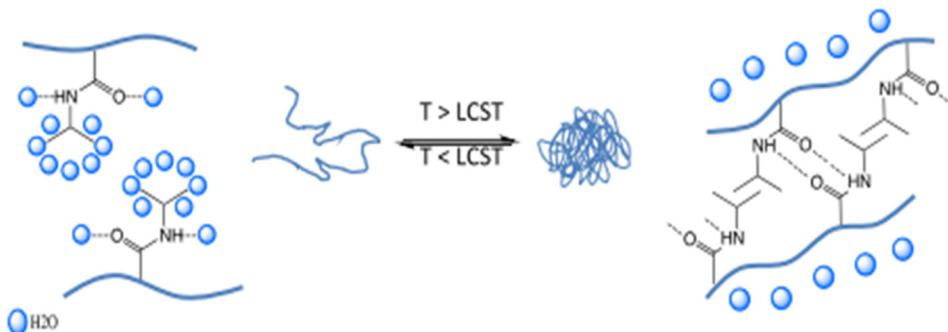


Figure 2 Transition de phase du polymère aux alentours de la LCST.

Des polymères de la même famille que celle du pNIPAM présentent des propriétés à LCST comme par exemple le poly(*N*-isopropylmethacrylamide) [38]. Il est également possible de contrôler les propriétés LCST en modifiant le taux relatif des fonctions hydrophiles/hydrophobes. Ainsi, des hydrogels à base de PEG ont été réalisés, le contrôle du nombre d'unités éthylène glycol au sein de l'hydrogel permet de contrôler la température de transition : poly[PEG4,5-MA] point trouble mesuré à 52°C, poly[PEG9-MA] point trouble mesuré à 46°C et poly[PEG19-MA] point trouble mesuré à 41°C [40][41]. L'utilisation du groupe biocompatible PEG et le contrôle de la température de transition peut avoir de grands intérêts pour des applications biologiques.

2. Films minces d'hydrogel

La réalisation de surfaces fonctionnalisées possédant des propriétés définies présente un intérêt grandissant en raison de leur potentiel dans les secteurs de la médecine ou de la technologie microfluidique [42]. En effet les films fins d'hydrogel permettent d'associer les avantages des hydrogels et des films. D'un côté, cela permet de mettre en place des surfaces fonctionnalisées qui permettent la création d'interfaces intelligentes pouvant répondre aux conditions imposées. D'autre part, la mise en forme des hydrogels en films minces accélère considérablement les temps de réponse des systèmes synthétisés. En effet, le phénomène de gonflement/effondrement lors de la transition de phase des hydrogels est limité par la diffusion de l'eau à travers le réseau. Ainsi, en utilisant des films minces on diminue drastiquement le temps de réponse par rapport aux hydrogels en bulk qui était trop lent pour de nombreuses applications. On passe de plusieurs minutes ou heures à quelques secondes. C'est pourquoi la recherche dans le développement de films de polymère greffés sur des substrats et des interfaces est en expansion. Nous présentons ici différentes techniques référencées pour réaliser des dépôts contrôlés de polymère sur des surfaces.

i. *Layer-by-Layer*

Tout d'abord, une des premières techniques à avoir émergé est la technique dite de layer-by-layer (LbL). Cette technique, développée dans les années 60 par R.K. Iler [43], consiste en l'assemblage alterné de couches de poly-électrolytes de charges opposées. Elle a ensuite été généralisée par G. Decher sur une grande gamme de poly-électrolytes [44,45]. Cette méthode permet de réaliser facilement des couches nanométriques de poly-électrolytes avec des propriétés stimulables (pH, équilibres ioniques, champ électrique). Cette technique peut aussi être utilisée en ajustant finement les liaisons hydrogènes [46] ou les liaisons covalentes [47]. Les liaisons covalentes offrent à la structure une meilleure

stabilité par rapport à une réticulation physique. En effet, pour des films LbL classiques, la structure est susceptible de se désassembler. Une des solutions apportées pour pallier ce défaut est une réticulation chimique à posteriori [48] mais qui a pour effet de diminuer les taux de gonflement des hydrogels ainsi synthétisés puisque cela augmente le taux global de réticulation du film.

ii. Brosses de polymères

Une autre voie de synthèse de film de polymères sur des surfaces est la réalisation de brosses de polymères. Pour la synthèse de brosses de polymère deux stratégies sont alors possibles. Tout d'abord, on peut synthétiser directement une chaîne de polymère à partir de monomères sur une surface fonctionnalisée : c'est la méthode « grafting from » (Figure 3 (a)). Cette méthode permet d'atteindre des densités de greffage sur le substrat très importantes. L'autre méthode consiste à synthétiser dans un premier temps des chaînes linéaires fonctionnalisée en bout de chaîne, puis de venir les greffer dans un second temps sur une surface fonctionnalisée compatible : c'est la méthode « grafting onto » (Figure 3 (b)). Cette méthode permet des conditions expérimentales moins contraignantes que pour la méthode « grafting from ». De plus, on peut réaliser des brosses avec des chaînes de polymères de chimie différente. Cependant à cause de l'encombrement stérique, les densités de greffage atteintes sont moins importantes que pour l'approche « grafting from ».

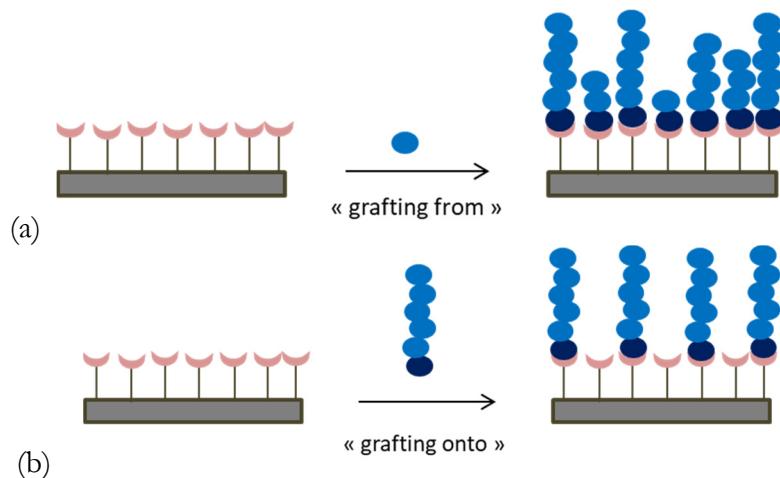


Figure 3 Schéma de la synthèse de brosses de polymères par méthode « grafting from » (a) et « grafting onto » (b).

D. Objectifs de la thèse

Dans ce contexte, nous cherchons à développer une stratégie permettant de mettre au point des films fins d'hydrogels stimulables d'épaisseurs et de réticulations finement contrôlées. En effet, les méthodes présentées, la technique Layer by Layer ou l'utilisation de brosses de polymère, permettent la synthèse de revêtements de polymère avec des épaisseurs limitées à la gamme submicrométrique avec une chimie parfois peu stable. Ces films d'hydrogels pourront alors être utilisés comme matériaux stimulables pour la réalisation de cristaux photoniques modulables.

Depuis plusieurs années, le laboratoire SIMM développe une technique permettant le greffage de manière covalente de films d'hydrogel thermo-stimulables. Cette technique appelée CLAG pour Cross-Linking And Grafting repose sur la chimie click thiol-ène pour réticuler et greffer simultanément des chaînes linéaires sur des substrats fonctionnalisés. Les travaux de thèse de Mengxing Li et d'Ekkachai Martwong ont permis de montrer le potentiel de cette technique. En effet, avec cette technique il est possible de réaliser des films d'hydrogel de quelques nanomètres à plusieurs micromètres d'épaisseur en un seul dépôt et d'atteindre des taux de gonflement de plus de 400%.

Les objectifs de ces travaux de thèse sont de développer de nouveaux cristaux photoniques stimulables à grande amplitude de décalage spectral. Pour ce faire, nous utiliserons la stratégie de synthèse CLAG, qui permet la mise en place d'une plateforme de nano- et micro-structures d'hydrogels stimulables à forte amplitude de déformation. Dans la littérature, nous avons pu constater que de nombreux systèmes sont développés, cependant ils demandent la mise en place d'une chimie spécifique. Nous proposons ici d'exploiter une plateforme utilisant une chimie flexible et facile à mettre en place permettant la réalisation des architectures de cristaux photoniques divers et complexes pour de nombreuses applications.

Chapitre II Films d'hydrogels stimulables

Dans ce chapitre nous décrivons la synthèse et la caractérisation des films d'hydrogels stimulables. Nous avons choisi pour la réalisation des couches stimulables, des films fins de pNIPAM synthétisés par voie CLAG (Cross-Linking and Grafting). Tout d'abord nous présentons la stratégie CLAG pour la synthèse des polymères et des films d'hydrogels. La chimie utilisée doit également permettre la réalisation d'architectures hybrides multidimensionnelles et multifonctionnelles. Quelles sont les conditions requises ? Quelle gamme d'épaisseur est accessible ? Quels sont les taux de gonflement obtenus ? Comme les capacités de modulation des cristaux photoniques sont directement liées au taux de gonflement, il est important de pouvoir contrôler et ajuster finement le gonflement des hydrogels. En parallèle, les indices optiques des films de polymère dans les états gonflé et effondré doivent être également caractérisés précisément afin de pouvoir prédire les propriétés optiques des multicouches réalisées.

A. Stratégie de synthèse

La synthèse de films de polymère peut être réalisée par polymérisation radicalaire directe sur un substrat fonctionnalisé. Cependant la voie de synthèse radicalaire est très sensible à l'oxygène et donc au contrôle de l'atmosphère lors de la réaction. De plus, nous travaillons avec des films fins qui présentent un rapport surface sur épaisseur très élevé, ce qui augmente fortement la sensibilité à ce phénomène. La méthode CLAG (CrossLinking And Grafting) développée au laboratoire consiste en la réticulation et le greffage simultanés de chaînes de polymères préalablement synthétisées. La réaction choisie pour la méthode CLAG est la chimie click thiol-ène [49] présentée en Figure II 1. Cette réaction peut être activée par voie thermique ou par irradiation UV (à 254 nm sans besoin de photo-amorceurs). La synthèse CLAG permet donc de travailler dans des conditions moins contraignantes que celles nécessaires pour la synthèse de films d'hydrogel à partir de monomères [50].

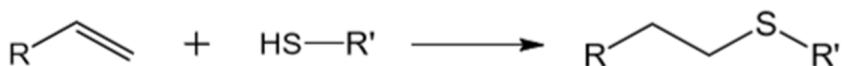


Figure II 1 Représentation de la chimie de la réaction click thiol-ène.

La méthode CLAG repose donc sur la réticulation et le greffage simultanés du polymère sur le substrat. Les chaînes de polymères sont fonctionnalisées avec des fonctions « ène » et

le réticulant utilisé est le dithiolerythritol. Le réticulant est introduit largement en excès (quinze équivalents) pour assurer une conversion totale des fonctions « ène » disponibles dans le polymère. Les substrats doivent donc être préalablement fonctionnalisés avec des thiols afin de pouvoir également réaliser des liaisons covalentes grâce à la chimie click thiol-ène. C'est cette double étape de réticulation/greffage simultanée qui est à la base de la synthèse CLAG. La stratégie de synthèse est schématisée Figure II 2.

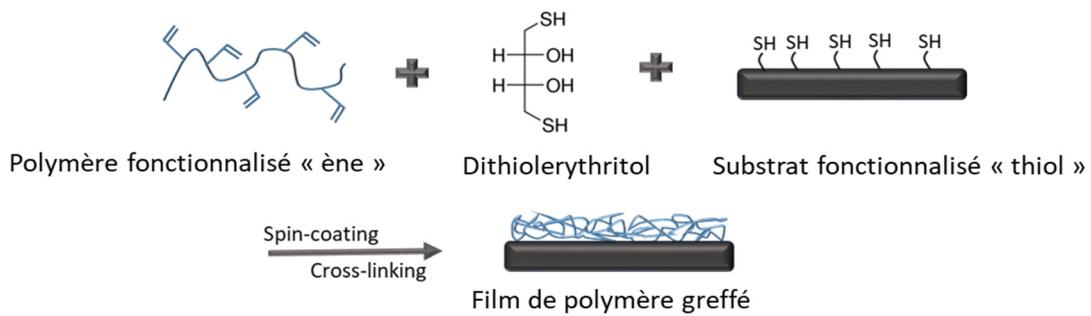


Figure II 2 Stratégie de synthèse par méthode CLAG du film d'hydrogel.

B. Synthèse des polymères fonctionnalisés

Dans cette partie nous présentons la synthèse puis la fonctionnalisation du copolymère de poly(NIPAM-*co*-AA) utilisé pour la synthèse des films d'hydrogel stimulables. Les polymères synthétisés sont ensuite purifiés et caractérisés en spectroscopie RMN.

1. Synthèse du copolymère poly(NIPAM-*co*-AA)

Dans le chapitre précédent, nous avons décrit différentes familles de polymères aux comportements stimulables. Nous nous intéressons maintenant en particulier aux polymères à LCST. Dans notre étude nous nous sommes principalement concentrés sur l'utilisation du pNIPAM comme hydrogel stimulable qui est largement décrit dans la littérature [30][51][52]. La synthèse contrôlée des chaînes linéaires de pNIPAM fonctionnalisées partiellement par des fonctions « ène » a été l'objet du travail de thèse de Mengxing Li [53] au laboratoire SIMM. Pour cela on procède à la copolymérisation statistique des monomères NIPAM avec de l'acide acrylique par voie radicalaire conventionnelle. La réaction de polymérisation est initiée par le couple oxydo-réducteur persulfate d'ammonium/métabisulfite de sodium qui permet d'ajuster facilement la longueur des chaînes avec la concentration du couple oxydo-réducteur. Le pH est ajusté à 5 avant l'introduction de l'agent de couplage afin d'avoir une conversion maximale [54]. Une fois la réaction achevée la solution est dialysée pendant 5 jours dans l'eau pure dans des

ballons de pores de tailles 6000-8000 daltons. Après cette purification le polymère est récupéré par lyophilisation.

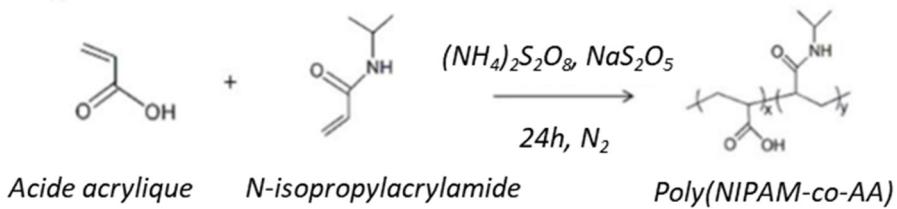


Figure II 3 Représentation de la réaction de copolymérisation du NIPAM et de l'AA

La masse molaire moyenne en masse M_w et la dispersité $D = \frac{M_w}{M_n}$ des copolymères obtenus sont caractérisées par chromatographie GPC (Gel Permeation Chromatography). On obtient une masse molaire de 427 kg.mol^{-1} avec une dispersité de 2,1. Les mesures sont réalisées avec des colonnes OHpak SB-806M HQ avec comme éluant une solution aqueuse de NaNO_3 à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ à un débit de $0,7 \text{ mL.min}^{-1}$. Les expériences sont réalisées à 28°C , c'est-à-dire à une température inférieure à la LCST du pNIPAM pour éviter la séparation de phase. Une analyse RMN ^1H (Bruker 400 MHz) est réalisée pour vérifier la pureté du polymère obtenu à la fin des étapes de purification. Le spectre obtenu est présenté en Figure II 4.

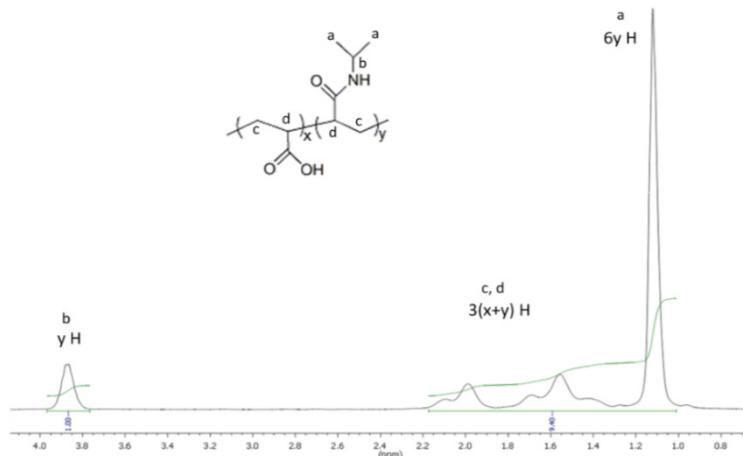


Figure II 4 Spectre RMN ^1H du poly(NIPAM-co-AA) dans D_2O synthétisé par polymérisation radicalaire conventionnelle.

2. Fonctionnalisation du copolymère

On réalise ensuite la fonctionnalisation du polymère par des groupements alcènes. Lors de cette étape, on modifie les fonctions acides carboxyliques de l'acide acrylique par réaction avec l'allylamine. On utilise les agents de couplage 1-(3-diméthyl-

aminopropyl)-3-ethylcarbodiimide hydrochloride (EDC) /N-hydroxysuflo-succinimide (NHS). La réaction est réalisée dans une solution de polymère concentrée à environ 3-5% massique et à pH 4,5 afin de maximiser l'efficacité des agents de couplage.

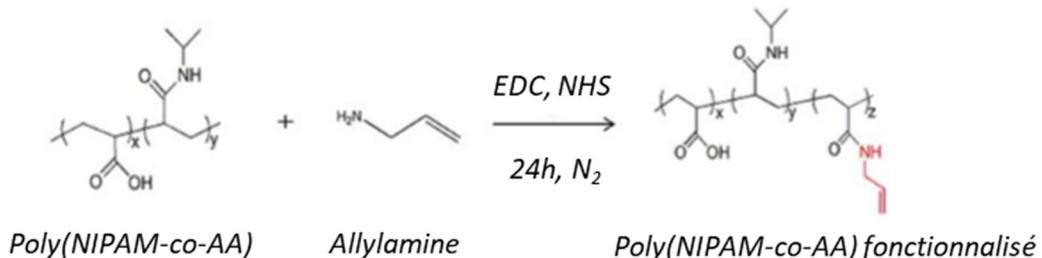


Figure II 5 Représentation de la réaction de fonctionnalisation de l'acide acrylique par l'allylamine.

Une fois la fonctionnalisation effectuée, le polymère est purifié par dialyse et récupéré par lyophilisation pour la conservation. Le ratio molaire initial entre la quantité de NIPAM et d'AA est 95/5. La réaction de fonctionnalisation présentée en Figure II 5 n'a pas un rendement de 100%. Afin de caractériser le taux de fonctionnalisation effectif des polymères synthétisés on détermine le ratio molaire de fonction « -ène » par spectroscopie RMN ^1H (Bruker 400 MHz). Le solvant utilisé pour la RMN est de l'oxyde de deutérium (D_2O).

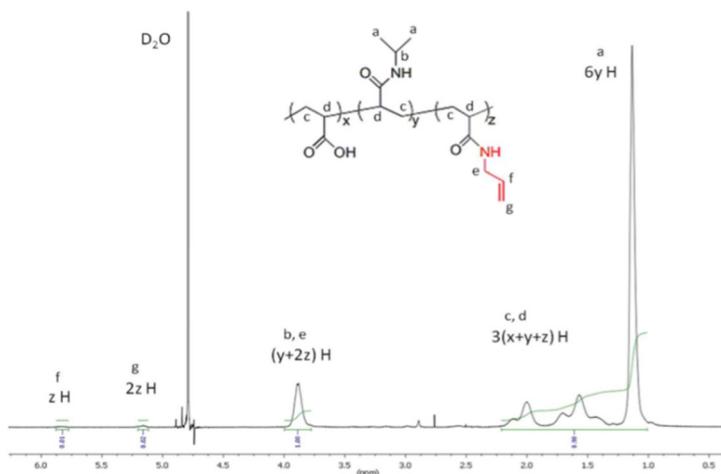


Figure II 6 Spectre RMN ^1H du poly(NIPAM-*co*-AA) dans D_2O synthétisé par polymérisation radicalaire conventionnelle puis post-fonctionnalisation avec de l'allylamine.

Sur la Figure II 6, on calcule le taux de fonctionnalisation grâce au rapport relatif des aires des pics f et g, caractéristiques de la fonction « -ène » et à celui des pics c et d, qui représente le squelette carboné. Ici on arrive à un taux de 2% de fonctionnalisation de

groupements « -ène » par rapport au nombre de monomères totaux. Ce taux de fonctionnalisation est directement connecté au taux de réticulation de l'hydrogel final et sera donc en lien avec le taux de gonflement de la couche d'hydrogel. L'incertitude est liée à la détermination de l'intégration des pics, qui est estimée à 1%.

C. Fonctionnalisation des surfaces

Pour préparer le greffage du polymère sur les substrats solides, ceux-ci doivent être fonctionnalisés avec une monocouche de thiols pour être compatible avec la chimie click thiol-ène. Le contrôle de l'état de surface des substrats est essentiel pour assurer la réussite du greffage. Nous avons travaillé sur les substrats suivants : des wafers de silicium, des lames de verre et du PDMS. Les wafers de silicium sont des surfaces choisies pour être les surfaces modèles du fait de leur très faible rugosité et de leurs propriétés optiques. En effet, la forte réflexion des wafers de silicium, et la connaissance précise de son indice optique vont permettre des caractérisations fines en utilisant l'ellipsométrie. De plus, la très bonne planéité de ce substrat permet des mesures précises d'épaisseurs par AFM sur film d'hydrogel sec dans l'air et sur film d'hydrogel gonflé dans l'eau par la méthode de la marche. Les surfaces de verre, quant à elles, permettent la réalisation d'échantillons transparents et donc d'étudier par la suite les propriétés optiques de transmission et d'absorption des couches déposées. Enfin, le PDMS permet de travailler sur substrat souple et donc de développer des dispositifs pouvant être sollicités mécaniquement. Les protocoles de nettoyage et de fonctionnalisation varient en fonction de leur chimie.

1. Wafer de silicium

Les wafers de silicium (Neyco) ont une couche d'oxyde native de 2 nanomètres (ce que nous avons vérifié par ellipsométrie). Pour fonctionnaliser la surface, on active tout d'abord celle-ci par UV-ozone pendant 15 minutes. Cette étape permet d'activer les groupements silanols à la surface du substrat. Les wafers sont ensuite immersés dans un bain de 3-mercaptopropyltrimethoxysilane à 3% volumique dans le toluène anhydre dans un réacteur sous atmosphère de diazote. Après 3 heures d'immersion, les wafers sont lavés dans du toluène sous ultra-sons puis séchés sous flux d'azote. A l'issue de la réaction, on vérifie par ellipsométrie l'épaisseur de la couche auto-assemblée de thiols qui est d'environ deux nanomètres. Les échantillons sont ensuite conservés dans des boîtes de Pétri à l'abri de la poussière jusqu'à utilisation.

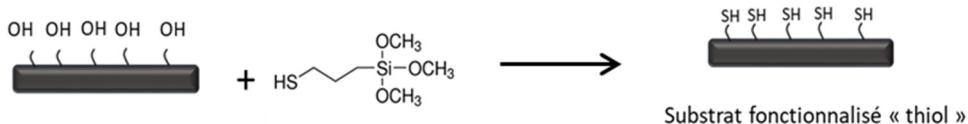


Figure II 7 Fonctionnalisation du substrat par une monocouche de thiol.

2. Substrat en verre

Nous avons choisi d'utiliser des lames de microscope comme substrat de verre. Les lames de verre sont en général plus polluées que les wafers de silicium : il faut donc procéder à un nettoyage plus intense. Pour les nettoyer et les activer en une seule étape on utilise la méthode du piranha. Cette technique consiste à immerger les lames dans un mélange 70/30 en volume d'acide sulfurique concentré ($>95\%$) et d'eau oxygénée. Le mélange est ensuite chauffé à 200°C jusqu'à évaporation complète de l'eau oxygénée (fin de l'ébullition, environ trente minutes). On rince alors les lames de verre dans deux bains d'eau successifs puis on les sèche sous flux d'azote. Cette dernière étape est très importante car toute trace d'eau lors de la fonctionnalisation entraîne la présence de défauts d'état de surface qui empêche leur utilisation. Les lames activées sont ensuite mises dans le réacteur de silanisation et la même procédure que décrite pour les wafers de silicium est appliquée. Une fois la silanisation terminée, les lames de verre sont coupées à l'aide d'une pointe diamant et stockées à l'abri de la poussière.

3. Substrat de PDMS

Pour la réalisation des plaques de PDMS on suit le protocole suivant : on mélange une base et un réticulant en proportion 10/1 en masse (Sylgard 184). Le mélange est ensuite agité jusqu'à homogénéisation, puis la solution obtenue est centrifugée à 4000 tours par minutes pendant deux fois 5 minutes pour enlever les bulles. Une fois la solution dégazée, on coule le polymère dans le moule à la géométrie voulue et on place le tout à l'étuve à 70°C pendant une nuit.

La fonctionnalisation des surfaces de PDMS commence par une activation au plasma. Les échantillons sont plongés dans un plasma d'air pendant 40 secondes. Pour la fonctionnalisation, un mauvais solvant du PDMS est nécessaire pour ne pas avoir un gonflement total du PDMS lors de cette étape. On ne peut donc plus utiliser le toluène comme solvant de silanisation. L'éthanol est choisi pour cette étape en conservant les mêmes proportions de 3% volumique en 3-mercaptopropyltrimethoxysilane. Après 3

heures de réaction, les échantillons sont rincés dans l'éthanol pur et séchés sous flux d'azote.

D. Synthèse des films

1. Dépôt par spin-coating

Le film de polymère est déposé par spin-coating (Figure II 8). On dépose à la pipette quelques gouttes de solution sur le substrat. Une fois le solvant évaporé, on récupère le substrat recouvert d'une couche homogène de polymère. Cette technique nous permet d'obtenir des épaisseurs de film allant de quelques nanomètres à plusieurs microns de façon très reproductible. Ce choix du spin-coating et non du dip-coating est motivé par la gamme d'épaisseur visée mais également par souci d'économie de la quantité de polymère utilisée lors des dépôts. En effet, le dip-coating nécessite plusieurs millilitres de solution tandis que pour le spin-coating quelques microlitres suffisent. Au laboratoire, des études ont été réalisées dans précédents travaux de thèse sur le contrôle de l'épaisseur de films d'hydrogel déposés par spin-coating [51][52].

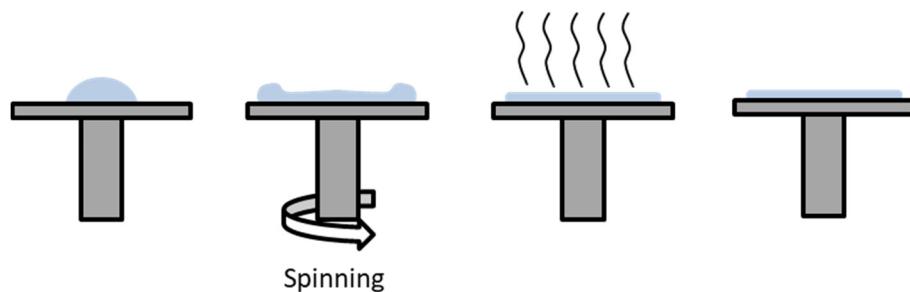


Figure II 8 Principe du dépôt par spin-coating

Dans nos travaux, les paramètres de spin-coating ont été fixés à 3000 tours par minutes pendant 30 secondes. Le solvant pour préparer la solution de pNIPAM est un mélange 50/50 méthanol/butanol ce qui permet d'avoir un bon équilibre entre volatilité et mouillage total du substrat lors du dépôt. Afin d'avoir une solubilisation complète des chaînes dans le solvant on réalise la solution au moins 12 heures avant le dépôt. Puis le réticulant est ajouté 30 minutes avant le dépôt pour s'assurer de sa bonne solubilisation. Des courbes d'étalonnage en masse molaire et en concentration ont été réalisées dans des travaux antérieurs. L'épaisseur obtenue résulte d'un équilibre entre la viscosité et les forces centrifuges appliquées à l'échantillon. Il a alors été démontré que l'épaisseur obtenue est proportionnelle $\eta^{1/2} C_p$ avec η la viscosité de la solution. La viscosité η est elle-même directement reliée à la masse molaire du polymère M_p et la concentration en polymère C_p .

par la relation $\eta \propto C_p M_p^\alpha$ avec α paramètre de Mark-Houwink [51] valant 0,8 dans le cas d'un bon solvant. Ces résultats sont résumés sur la Figure II 9.

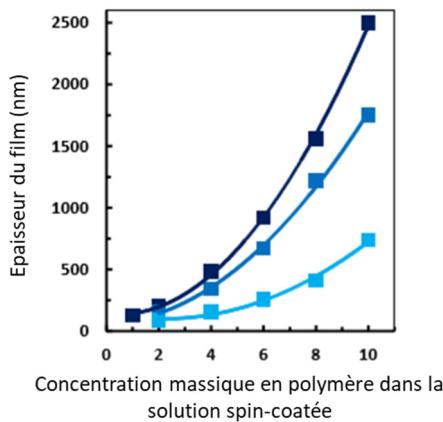


Figure II 9 Epaisseur sèche obtenue en fonction de la concentration en polymère dans la solution pour différentes masses molaires (bleu clair 70 kg.mol⁻¹, bleu 230 kg.mol⁻¹, bleu marine 670 kg.mol⁻¹) [55].

Sur la Figure II 9, on observe que la gamme d'épaisseur accessible par cette technique va de quelques nanomètres à plusieurs microns en modifiant la concentration et la masse molaire. Cette gamme d'épaisseur est particulièrement adaptée à la réalisation de systèmes optiques.

2. Différentes voies de réticulation

i. Activation thermique

La méthode principalement utilisée dans le laboratoire pour effectuer l'activation de la réaction thiol-ène est le chauffage dans une étuve sous vide. La température est choisie aux alentours de la Tg du polymère afin de donner aux chaînes une mobilité qui permet les connexions entre sites réactifs en plus d'activer la réaction chimique. La température de transition vitreuse (Tg) du pNIPAM réticulé est de l'ordre de 150°C, la réticulation du film est donc effectuée à cette température. Après 24 heures de réaction dans l'étuve les échantillons sont lavés dans l'eau milliQ pour vérifier le bon greffage du film au substrat. Si la réaction est incomplète, le taux de greffage au niveau du substrat ne sera pas suffisant pour maintenir le film gonflé attaché. On sèche ensuite les échantillons sous flux d'azote. Afin de mesurer les épaisseurs des films deux techniques sont utilisées :

-l'ellipsométrie pour laquelle la mesure des angles delta et psi permet de remonter à l'épaisseur et l'indice optique de la couche.

-la Microscopie à Force Atomique (AFM) en utilisant la méthode de la marche, on vient gratter localement le film jusqu'au wafer à l'aide d'une lame de rasoir propre puis on image la marche ainsi réalisée (Figure II 10).

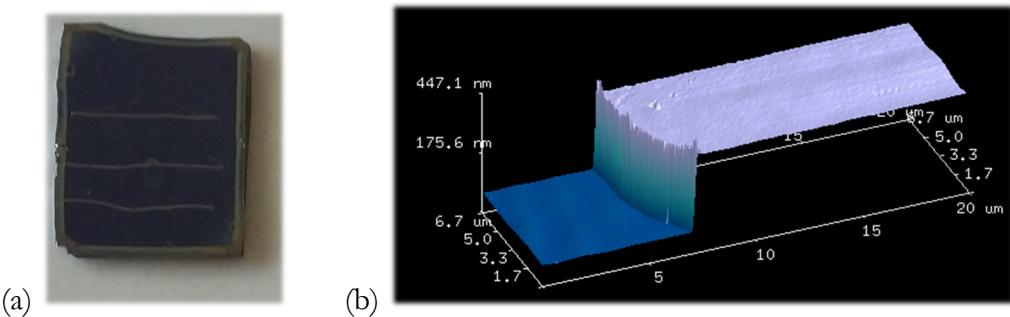


Figure II 10 (a) Couche d'hydrogel de pNIPAM « rayée » sur un wafer de silicium
(b) Vue 3D d'un profil d'épaisseur mesuré à l'AFM réalisé sur le film d'hydrogel de pNIPAM.

La courbe de calibration de l'épaisseur en fonction du temps de réaction par chauffage à 150°C présentée en Figure II 11.

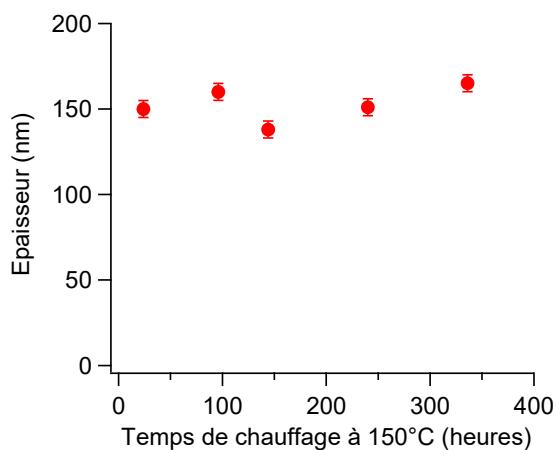


Figure II 11 Epaisseur du film de pNIPAM en fonction du temps de réaction dans l'étuve à 150°C.

Sur la Figure II 11, on observe qu'après 20 heures de réaction à 150°C dans l'étuve l'épaisseur reste constante, on fait l'hypothèse que toutes les fonctions doubles liaisons présentes sur les chaînes de polymère ont réagi avec les thiols (de la surface ou des réticulants). Le protocole est fixé à une durée de 20 heures, ce qui semble suffisant. Nous verrons par la suite qu'un chauffage de plus longue durée a des conséquences sur le gonflement des films d'hydrogel (Figure II 16).

ii. Irradiation UV

La seconde méthode de réticulation est l'irradiation UV qui permet également l'activation de la réaction thiol-ène. Cette méthode utilise des radiations UV à 254 nm très énergétique. Une lampe UV standard de puissance 32 Watts est utilisée. Après des temps d'irradiation variable (entre 30 minutes et 540 minutes) les échantillons sont lavés dans l'eau pour éliminer les chaînes non réticulées puis séchés sous flux d'azote. Les épaisseurs sont contrôlées à l'AFM et sont données en Figure II 12 pour différents temps d'irradiation.

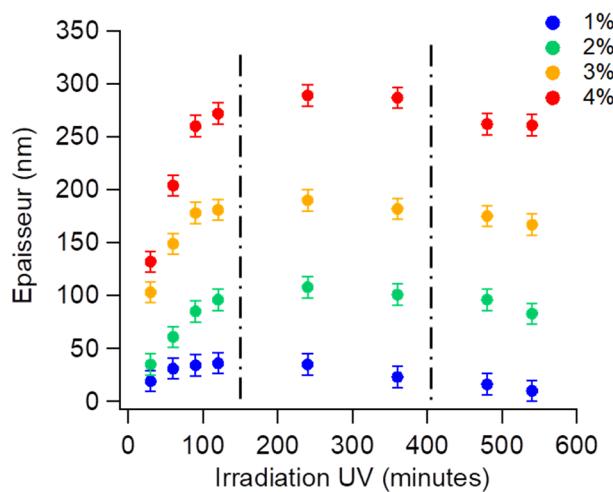


Figure II 12 Epaisseur du film d'hydrogel de pNIPAM obtenu en fonction du temps d'irradiation UV pour différentes concentrations de la solution de polymère déposée par spin-coating.

La Figure II 12 montre trois domaines distincts. Un premier domaine entre 0 et 180 minutes d'irradiation où l'épaisseur augmente : les chaînes de polymères sont greffées et progressivement réticulées sur le substrat. Puis un deuxième domaine entre 180 et 360 minutes où l'épaisseur sèche est constante, la quasi-totalité des chaînes est alors greffée et c'est sans doute le taux de réticulation qui augmente. Enfin, on observe un troisième domaine au-delà de 4 heures d'irradiation avec une diminution de l'épaisseur sèche qui peut être expliquée par un vieillissement du film de polymère dû à l'irradiation UV.

Pour étudier l'influence de la dose d'UV, des échantillons sont réticulés sous UV à des distances variables de la lampe pendant différentes durées. On trace ensuite l'épaisseur de film obtenue après normalisation du temps par la distance au carré. Les résultats sont présentés Figure II 13.

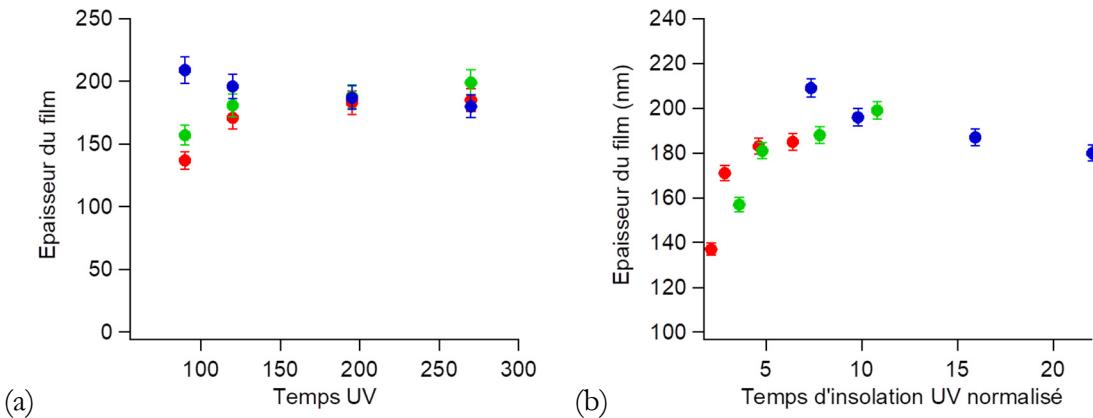


Figure II 13 Epaisseur du film pour différentes durées d'insolation à des distances variables de la lampe (a). Courbe réalisée après normalisation par la distance à la lampe élevée au carré (b). Les points rouges correspondent à une distance de 6,5 cm, les verts à une distance de 5 cm et les bleus 3,5 cm. Les quatre mesures sont réalisées pour chaque distance à la lampe pour des temps de 90 min, 120 min, 195 min et 270 min.

Sur la Figure II 13 (a), on observe que lors du rapprochement de l'échantillon de la lampe, et donc de l'augmentation de la puissance par unité de surface, le film obtenu est plus épais lorsque l'on rapproche la lampe. Afin de comparer ces données nous avons réalisé une courbe maîtresse (normalisée par la distance à la lampe élevée au carré) présentée en Figure II 13 (b). Sur cette courbe, on retrouve les trois domaines définis par la Figure II 12. Ainsi, augmenter la puissance de la lampe revient à se déplacer vers les temps longs d'insolation définis précédemment et inversement lors de l'éloignement de la lampe. La réticulation du film peut donc être contrôlée en changeant la durée d'insolation ou la puissance surfacique de la lampe utilisée.

Lors de la réalisation des films, on remarque une légère diminution de l'épaisseur après l'étape de rinçage dans l'eau Milli-Q puis le séchage sous flux d'azote. Afin de caractériser ce phénomène nous avons étudié le pourcentage d'épaisseur restant sur le wafer après le lavage dans l'eau Milli-Q, les résultats sont présentés Figure II 14.

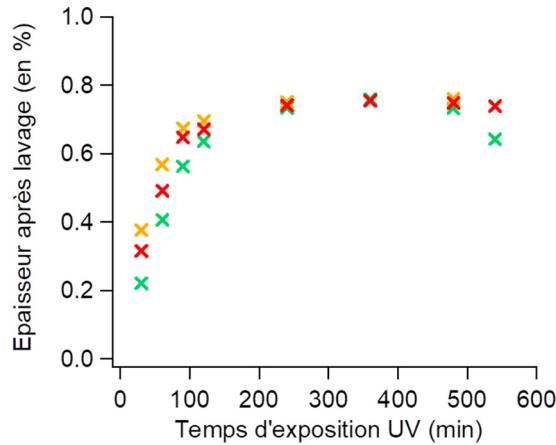


Figure II 14 Epaisseur de film restant après le rinçage puis le séchage du film pour différentes concentrations de pNIPAM spin-coatées : vert 2 wt%, orange 3 wt% et rouge 4 wt%.

Sur la Figure II 14, on observe deux domaines. Un premier domaine aux temps courts correspond à une réticulation partielle du réseau et donc à l'élimination des chaînes non réticulées. Ce domaine correspond bien au premier domaine observé en Figure II 12. Puis un second domaine où l'on observe un plateau à environ 76%. Cette valeur étant stable avec l'augmentation de la durée d'insolation cette perte ne correspond pas à l'extraction de chaînes de polymère n'ayant pas réagi. Cependant, pour la réalisation de la voie CLAG une très grande quantité de réticulant a été ajouté (0,6 fois la masse de polymère utilisé), on explique donc cette perte de masse par l'élimination du réticulant n'ayant pas réagi. Ainsi, le film est en légère contraction dans son état sec après lavage par rapport à son état de synthèse. Cela aura des conséquences sur la morphologie des couches d'hydrogels dans leur état gonflé.

E. Caractérisation des films d'hydrogels

Pour l'utilisation des films de pNIPAM synthétisés par voie CLAG comme couches activables dans les cristaux photoniques, il est nécessaire de caractériser les propriétés suivantes : leur taux de gonflement dans les états gonflé et effondré, l'indice optique du film et sa variation avec le gonflement. Cela nous permettra d'estimer la gamme de longueur d'onde pouvant être balayée par ce type de matériaux.

1. Gonflement des films d'hydrogel

On définit le gonflement des films d'hydrogels comme le rapport des épaisseurs : $g = \frac{e_{gonflée}}{e_{sèche}}$. Des mesures réalisées dans des travaux précédents, ont montré que

l'épaisseur du film ne change pas de façon significative pour des taux d'humidité inférieurs à 80% [56]. Elles ont en particulier montré que la teneur en eau est de l'ordre de 5% pour des taux d'humidité relatifs correspondants à ceux rencontrés dans des climats tempérés. On prend donc pour épaisseur sèche la mesure dans l'air. Pour déterminer le taux de gonflement des films d'hydrogels, on utilise deux techniques : l'AFM et l'ellipsométrie, que l'on adapte pour des mesures dans l'eau (les détails sont donnés dans en annexe). L'AFM permet une mesure directe de l'épaisseur du film. Cependant pour des hydrogels de gonflement élevé, il est difficile de distinguer la surface du gel gorgé d'eau immergé dans l'eau. Il est alors possible que la pointe vienne indenter légèrement le gel, ce qui peut conduire à une sous-estimation de l'épaisseur. On complète donc par une mesure en ellipsométrie qui permet d'avoir une mesure certes indirecte mais non invasive du gel. Cette mesure résulte d'un ajustement de l'indice optique des matériaux ainsi que des épaisseurs à partir des angles Psi et Delta mesurés expérimentalement.

i. Effet de l'épaisseur du film de polymère

Les travaux de thèse de Mengxing Li ont montré que la densité de greffage au niveau de la surface était plus importante que la densité de réticulation et que cela avait des conséquences sur le gonflement du gel aux faibles épaisseurs [52]. Il est donc nécessaire de déterminer le taux de gonflement des films d'hydrogel en fonction de leurs épaisseurs comme montré Figure II 15.

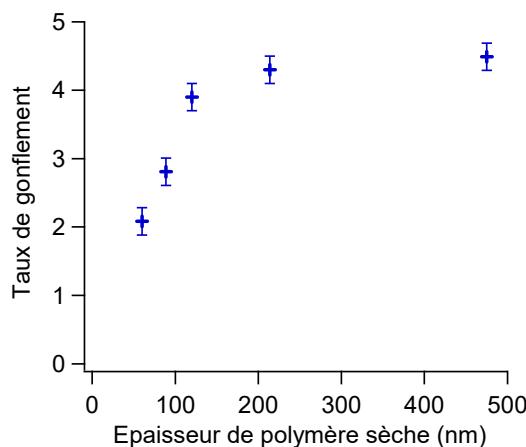


Figure II 15 Gonflement d'un film de pNIPAM greffé sur un substrat de silicium dans l'eau à 20°C.

Sur la Figure II 15, on observe deux domaines distincts. Un premier domaine aux faibles épaisseurs (<150 nanomètres) où le taux de gonflement augmente. En effet dans cette gamme d'épaisseur la densité de greffage au niveau du substrat, plus importante, a pour

impact de contraindre plus fortement les chaînes de polymères proches de la surface, ce qui entraîne un gonflement plus faible de l'hydrogel. Puis, au-delà de 150 nanomètres d'épaisseur l'effet du substrat devient négligeable. Le taux de gonflement est alors uniquement contrôlé par le taux de réticulation (ou le taux de fonctionnalisation des chaînes) et constant de l'ordre de 400%. Par ailleurs il a été montré par réflectivité de neutrons que la réticulation est homogène dans l'épaisseur de la couche [52].

ii. Temps de réaction

- Par voie thermique

Des études ont été réalisées sur le gonflement dans l'eau à 20°C (en dessous de la LCST) en fonction du temps de réaction dans l'étuve à 150°C (Figure II 156). On observe que pour des temps inférieurs à 6 heures de chauffage le gonflement est plus important, ce qui s'explique par une réticulation partielle du film d'hydrogel. Puis, au-delà de 10 heures de temps de chauffage on atteint un plateau de gonflement de 400%. Il est probable qu'aux temps longs toutes les doubles liaisons aient réagi, ce qui explique un taux de gonflement constant du gel.

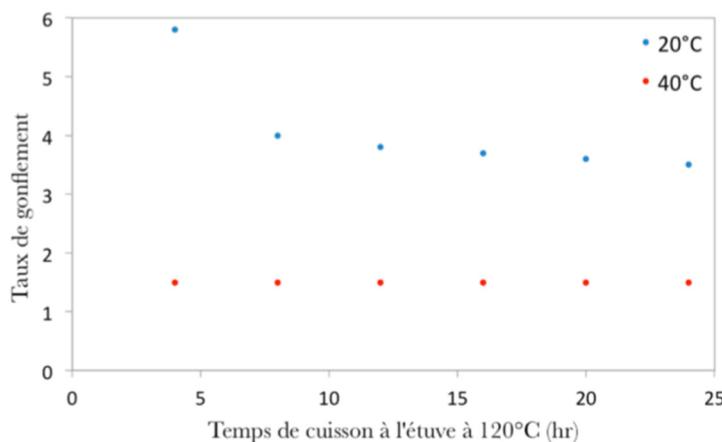


Figure II 16 Taux de gonflement à 20°C et 40°C de films d'hydrogel de pNIPAM en fonction du temps de réaction par voie thermique (données issues des travaux d'Hubert Geisler).

Nous avons donc réalisé une étude de l'impact d'un chauffage prolongé sur le taux de gonflement. Les résultats sont présentés sur la Figure II 17.

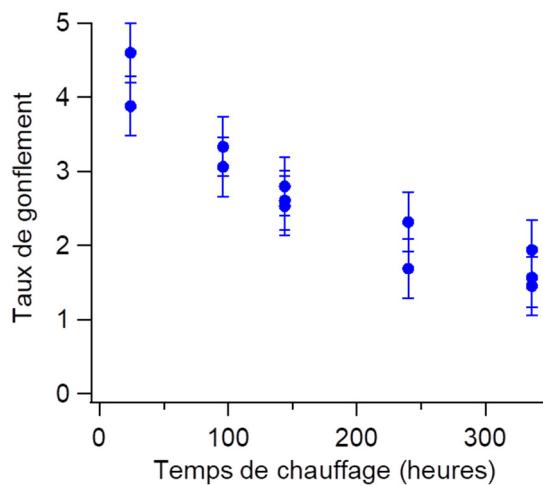


Figure II 17 Evolution du taux de gonflement pour des temps très longs de chauffage à 150°C.

Sur la Figure II 17, on observe une diminution du gonflement pour des temps longs de réticulation par voie thermique (plusieurs jours). Nous expliquons ce phénomène par la création de ponts disulfure avec les dithiols résiduels initialement introduits en excès. La création de ces ponts disulfure va alors permettre d'accroître l'accessibilité des points de réticulation encore disponibles. Les mailles de l'hydrogel vont alors être plus contraintes avec pour conséquence la diminution du taux de gonflement. Par conséquent, nous avons fixé la durée de chauffage à 20 heures à 150°C pour obtenir des films avec des taux de gonflement élevés.

- Par irradiation UV

Dans le paragraphe précédent nous avons montré que lors de la réticulation par UV nous pouvons définir trois domaines distincts en termes d'épaisseur. Nous nous demandons à présent comment le gonflement est impacté dans ces trois domaines.

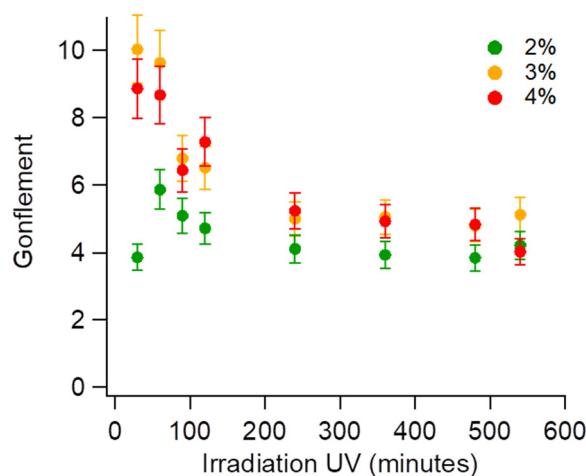


Figure II 18 Gonflement d'une couche de pNIPAM en fonction du temps d'irradiation UV lors de la synthèse pour différentes concentrations déposées.

Sur la Figure II 18, on observe deux comportements pour le gonflement. Jusqu'à 4 heures de réaction la réticulation du réseau hydrogel augmente, ce qui entraîne une diminution du gonflement. Au-delà de 4 heures d'irradiation le gonflement reste constant, ce qui montre la conversion totale des doubles liaisons.

Dans les deux techniques de réticulation que nous avons utilisées on obtient des amplitudes de gonflement très importantes (supérieures à 400%). La réticulation thermique permet une réticulation plus contrôlée, on choisit cette voie de réticulation pour réaliser les études systématiques. La réticulation par irradiation UV présente l'avantage de permettre une sélectivité spatiale du greffage du polymère en contrôlant les zones insolées. On peut notamment l'utiliser pour réaliser des motifs (pattern) d'hydrogel, ce qui sera développé dans le Chapitre V.

iii. Propriétés stimulables

Le pNIPAM a été choisi pour ses propriétés LCST. Les diagrammes de phase eau/pNIPAM donnent une dépendance de la solubilité en fonction de la température et de la composition du mélange [37][57][58]. Ce changement d'affinité entre le polymère et l'eau résulte d'une modification de l'équilibre entre les liaisons hydrogène avec l'eau et les liaisons intra- et inter-moléculaires des chaînes de pNIPAM. On observe alors une séparation de phase à partir d'une température critique. La LCST du pNIPAM est référencée à 32°C en volume, est constante sur une large gamme de concentrations en polymère.

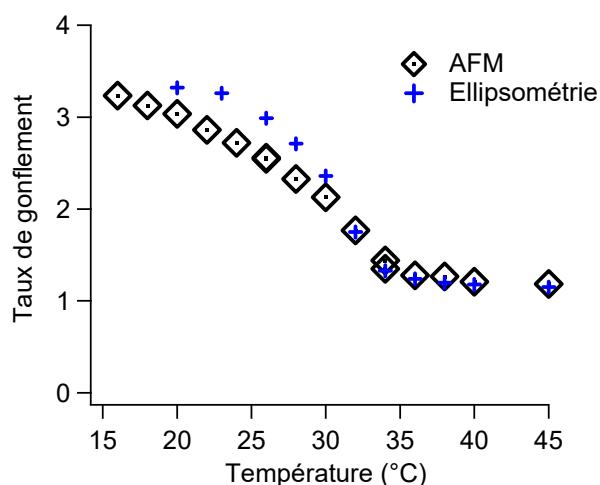


Figure II 19 Taux de gonflement d'une couche de pNIPAM de 120 nm d'épaisseur sèche en fonction de la température, déduit des mesures à l'AFM et par ellipsométrie.

Sur la Figure II 19, on observe un très bon accord entre les résultats obtenus par les deux méthodes de mesures. Les valeurs de taux de gonflement obtenues par des mesures AFM sont légèrement sous-estimées à cause des effets d'indentation de la pointe dans le gel, très déformable lorsqu'il est gonflé. La température de transition des films de pNIPAM est autour 30°C, en accord avec la littérature. De plus, la variation entre l'état gonflé et l'état effondré est au moins de 300%. La couche d'hydrogel de pNIPAM obtenue par greffage CLAG est donc un excellent candidat pour réaliser des cristaux photoniques stimulables. En effet les propriétés spectrales sont proportionnelles à l'épaisseur des couches composant le miroir de Bragg. On pourra donc, en utilisant le pNIPAM synthétisé par voie CLAG comme couche stimulable, observer des décalages spectraux d'au moins 600%.

2. Indice optique du film d'hydrogel

En faisant varier la température, l'hydrogel passe de 400% de gonflement (par rapport à l'hydrogel sec dans l'air) pour des températures inférieures à la LCST (32°C) à 150% de gonflement pour des températures supérieures à la LCST. La quantité d'eau contenue dans le gel varie fortement en fonction de son état de gonflement et donc de la température. L'indice du gel sec est de 1,48 et l'indice de l'eau étant de 1,33. L'indice optique de réfraction de l'hydrogel peut donc fortement varier au cours des cycles de température. Afin de contrôler les propriétés optiques de dispositifs réalisés, l'indice de réfraction du polymère a été déterminé par ellipsométrie avec des échantillons témoins d'épaisseurs connues. Le modèle choisi est celui de Cauchy absorbant ayant une partie imaginaire nulle et une dispersion de l'indice n donnée par l'expression suivante :

$$n(\lambda) = A + \frac{B \cdot 10^4}{\lambda^2} + \frac{C \cdot 10^9}{\lambda^4} \quad \text{Eq. II 1}$$

Avec A, B et C les variables d'ajustements. On obtient pour une couche de pNIPAM des valeurs répertoriées dans le tableau suivant en fonction de l'état de gonflement du film d'hydrogel.

Etat du film	A	B	C
sec	1,49	-0,22	0,712
gonflé	1,349	0,18	0,211
effondré	1,45	0,50	0,034

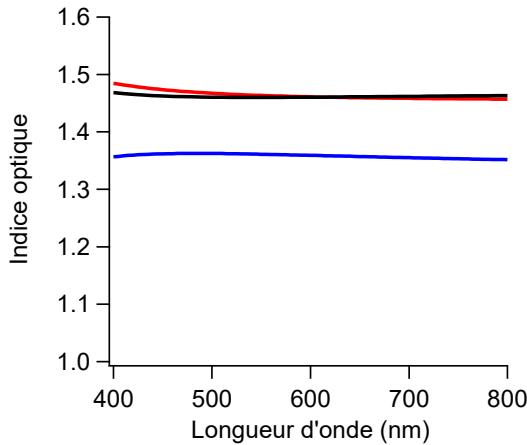


Figure II 20 Indice optique du film de pNIPAM mesuré par ellipsométrie dans ses différents états : à sec (noir); gonflé dans l'eau à 20°C (bleu); effondré dans l'eau chaude à 50°C (rouge).

Sur la Figure II 20, on présente l'indice de réfraction de la couche de pNIPAM en fonction de la longueur d'onde mesuré à l'ellipsomètre. On constate que son indice dans l'état sec et dans l'état effondré sont très proches car le film est alors très peu gonflé d'eau : il est principalement composé de polymère (plus de 70%). Dans l'état gonflé, en-dessous de la LCST, l'hydrogel contient une très grande quantité d'eau (plus de 80%): son indice chute donc et atteint une valeur d'environ 1,36. On peut comparer ces valeurs expérimentales aux modèles théoriques linéaires Eq. 1 ou celui de Lorentz-Lorenz Eq. 2.

$$n_{linéaire} = \varphi_p^w n_p + (1 - \varphi_p^w) n_w \quad \text{Eq. 1}$$

$$\text{Eq. 2}$$

$$\frac{n_{Lorentz}^2 - 1}{n_{Lorentz}^2 + 2} = \varphi_p^w \frac{n_p^2 - 1}{n_p^2 + 2} + (1 - \varphi_p^w) \frac{n_w^2 - 1}{n_w^2 + 2}$$

Dans les Eq. 1 Eq. 2, φ_p^w représente la fraction volumique en polymère défini comme $\varphi_p^w = \frac{1}{g}$ et n_p et n_w respectivement les indices du polymère et de l'eau. En prenant des valeurs d'indice de 1,33 pour l'eau et de 1,48 pour le pNIPAM et pour un gonflement de 400% on obtient $n_{exp} = 1,357$, $n_{linéaire} = 1,36$ et $n_{Lorentz} = 1,358$. On obtient donc une meilleure coïncidence avec le modèle de Lorentz-Lorenz. La connaissance de l'indice de réfraction du polymère selon son état de gonflement va permettre d'améliorer les prévisions des propriétés optiques qui dépendent directement de cette grandeur.

3. Instabilités de gonflement

A la surface des films d'hydrogel, on peut observer la présence d'une rugosité particulière de surface, appelée rides (wrinkles en anglais), et qui résultent d'une instabilité

mécanique. Lors du gonflement de l'hydrogel les contraintes de compression s'accumulent, ce qui force le gel à se réorganiser. En effet la synthèse se faisant dans l'état sec, la réticulation et le greffage créent un état d'équilibre à sec et celui-ci est fortement perturbé par le gonflement du gel. De plus, la structure étant fortement confinée (le rapport épaisseur/surface est très faible) le gonflement a lieu principalement dans la direction perpendiculaire au plan. Le film subit alors des contraintes de compression très forte dans le plan du substrat. Le film d'hydrogel étant peu réticulé, son seuil de flambage est relativement faible. On observe par conséquent dans l'état gonflé la présence de ces instabilités qui permettent de diminuer l'énergie élastique imposées par le gonflement uniaxial. Ces instabilités ont été observées pour la première fois dans des gels par Tanaka et al [59], et ont ensuite été largement décrites dans la littérature [60][61][62]. Sur la Figure II 21, on présente des exemples des rides observées sur des films de pNIPAM dans l'eau à 20°C.

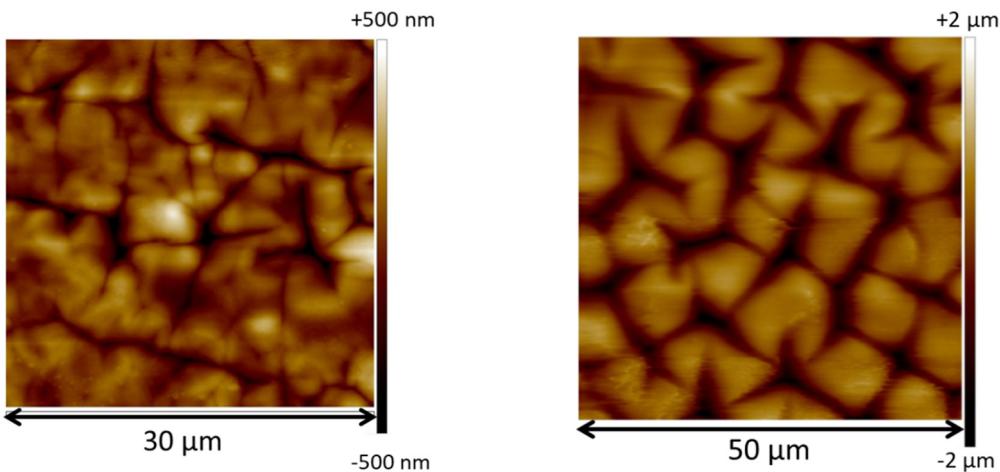


Figure II 21 Exemple d'instabilités de film de pNIPAM dans l'eau à 20°C

Ces rides n'auront que peu d'effet dans les systèmes que nous avons étudiés, mais elles sont présentes lorsque les films dépassent une centaine de nanomètres d'épaisseur sèche. Nous les avons donc caractérisées. Nous avons observé que ces instabilités apparaissent lorsque les films gonflent de plus de 300% et à partir d'une épaisseur gonflée de l'ordre du micron, ce qui est également mentionné dans la littérature. Les longueurs d'onde caractéristiques observées dans les structures formées sont du même ordre de grandeur que l'épaisseur du film d'hydrogel. La rugosité provoquée par ces instabilités est suffisamment faible à sec et à haute température pour ne pas gêner les propriétés optiques recherchées mais à basse température elle pourrait accentuer des phénomènes de diffusion. Cependant les gammes d'épaisseur explorées dans notre étude sont relativement faibles pour ne pas rencontrer des problèmes liés à la diffusion optique par ces instabilités.

F. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons décrit une voie de synthèse simple et flexible de films fins d'hydrogel par la chimie CLAG et click. Cette méthode nous permet de greffer de manière contrôlée des films d'hydrogel de pNIPAM de quelques nanomètres à plusieurs microns d'épaisseur sur différents substrats (wafer de silicium, lame de verre et PDMS). L'activation de la réaction click thiol-ène peut être obtenue par voie thermique ou par irradiation UV à 254 nanomètres. Les taux de gonflement de ces films sont supérieurs ou de l'ordre de 400% dans l'état gonflé et d'environ de 150% dans l'état effondré par rapport à des films secs, ce qui permet une grande variation d'épaisseur entre les deux états. Ces propriétés de gonflement promettent des décalages de propriétés spectrales très intéressants pour la conception des cristaux photoniques à base de films d'hydrogel stimulables. Les indices de réfraction des films d'hydrogel synthétisés ont été caractérisés en ellipsométrie dans les états gonflé et effondré. Ces indices optiques varient entre 1,36 et 1,48 entre l'état gonflé et l'état sec, elles peuvent être facilement utilisées comme couche de bas indice pour les cristaux photoniques. Ainsi, les films d'hydrogels de pNIPAM synthétisés par voie CLAG et bien caractérisés semblent être de bons candidats pour la réalisation de cristaux photoniques stimulables.

Chapitre III Miroir de Bragg polymère-métal

La grande majorité des miroirs de Bragg développés jusqu'à présent est exclusivement inorganique. En effet, les méthodes inorganiques permettent de contrôler les dépôts grâce à des procédés très répétables et également de couvrir de grandes gammes d'indice de réfraction [63]. Cependant, un des inconvénients de ces matériaux inorganiques est de ne pas être facilement déformable et donc d'avoir des amplitudes de modulation relativement faibles [64]. Ainsi, il est difficile de mettre au point des miroirs de Bragg modulables complètement inorganiques qui posséderaient un fort décalage spectroscopique. Nous avons montré dans la partie précédente le grand potentiel des couches d'hydrogel stimulables de pNIPAM par voie CLAG. Cette nouvelle stratégie permet d'atteindre de grandes variations d'épaisseurs. De plus, les films d'hydrogel obtenus par cette voie de synthèse sont très bien contrôlés en épaisseur en faisant varier les paramètres de spin-coating. Le pNIPAM par CLAG est donc un candidat de choix pour réaliser des miroirs de Bragg hybrides thermo-stimulables.

Dans ce chapitre, nous décrivons la mise au point d'un démonstrateur optique de miroirs de Bragg hybrides thermo-stimulables. Pour réaliser ce dispositif, certaines contraintes de propriétés physiques doivent être respectées dans le choix du matériau inorganique complémentaire pour la réalisation des miroirs de Bragg. Tout d'abord il faut avoir une grande différence d'indice optique entre la couche de polymère et le matériau inorganique afin qu'il y ait un contraste important et donc de meilleurs facteurs de reflectivité [65]. Il faut également s'assurer de la perméabilité à l'eau de la couche inorganique pour permettre le gonflement et dégonflement du pNIPAM en fonction des variations de température. Enfin, la méthode de dépôt doit être simple et reproductible pour assurer la réalisation d'architectures périodiques. Le matériau doit également respecter des contraintes de propriétés chimiques : stabilité de la couche et compatibilité avec la chimie CLAG utilisée pour la synthèse des couches de pNIPAM. Une fois les dispositifs réalisés, nous caractérisons leur propriété de gonflement et leurs propriétés optiques en réponse à un stimulus.

A. Démonstrateur optique

Le pNIPAM est, comme le montre le chapitre précédent, un bon candidat pour la couche stimulable de notre système, il remplit le rôle de couche de bas indice de réfraction dans le miroir de Bragg. Dans la littérature, les systèmes utilisant des polymères comme

couches modulables sont généralement combinés avec d'autres couches organiques [66] qui permettent de bons assemblages mais avec des différences d'indices assez faibles entre les deux matériaux (entre 1,5 et 1,6). Pour la couche haut indice du miroir, nous avons choisi d'utiliser une couche d'or déposée par pulvérisation cathodique qui possède un indice de réfraction très élevé (autour de 4) pour un meilleur contraste optique. Ce type de couches a d'ailleurs déjà été utilisé dans la littérature pour ses propriétés optiques [66][67] mais avec des décalages spectroscopiques mesurées moins importants que ceux attendus (<200 nm). La chimie CLAG utilisée pour la synthèse des couches de pNIPAM est basée sur la chimie click thiol-ène, le réticulant étant introduit en excès lors de la synthèse, des thiols résiduels sont alors disponibles pour faire des liaisons fortes avec l'or. En effet, ce dernier possède une affinité très importante avec le Soufre [68], ce processus d'absorption étant spontané et exothermique [69]. Nous pouvons ainsi créer des liaisons fortes entre les couches de polymère stimulables et les couches inorganiques ($40\text{-}50 \text{ kcal.mol}^{-1}$) [70]. Ce choix d'une chimie compatible entre les couches va permettre d'assurer la bonne cohésion entre les couches et par conséquent la stabilité dans l'eau de la structure lors des cycles de gonflement-dégonflement.

1. Méthode de dépôt

La méthode de dépôt choisie pour la couche d'or est la pulvérisation cathodique (Figure III 1). En réalisant un plasma froid entre une cathode et une anode, on vient bombarder une cible métallique (ici d'or) située au niveau de la cathode. Lors de cette étape, l'or est pulvérisé dans l'ensemble de la chambre. On obtient alors un film homogène sur le substrat. L'épaisseur du film obtenue dépend de la distance entre la cible et l'échantillon, du temps de pulvérisation et de l'intensité appliquée.

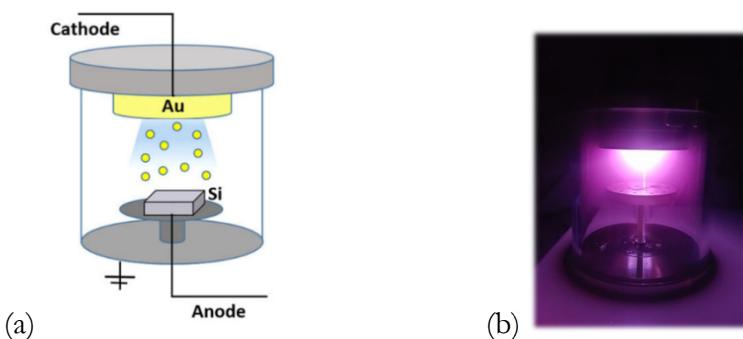


Figure III 1 (a) Schéma du fonctionnement de la pulvérisation cathodique [71] (b) Photographie de notre dispositif de pulvérisation cathodique en fonctionnement.

L'épaisseur de la couche est contrôlée par le temps de dépôt et l'intensité appliquée. La pulvérisation cathodique permet ainsi le dépôt d'une couche d'or répondant aux contraintes imposées par notre système. Grâce aux interactions thiol-Au la couche déposée est liée de façon covalente à la couche de polymère et elle possède un indice optique très différent du polymère, de l'ordre de 4, ce qui représente un avantage par rapport à d'autres dispositifs référencés dans la littérature. Cela permet ainsi d'obtenir un contraste plus intense pour un nombre de couches plus faible.

2. La bicouche pNIPAM/Au

Le cas le plus simple est un miroir de Bragg à une période, c'est-à-dire la superposition d'une couche de pNIPAM et d'une couche d'or sur un wafer de silicium (Figure III 2) on se trouve alors dans le cadre d'une interférence à deux ondes (Figure III 3).



Figure III 2 Représentation schématique d'une bicouche pNIPAM / Or.

En première approximation, on considère la couche d'or très fine par rapport à l'épaisseur de polymère, on peut alors se placer dans le cas bien connu de la lame d'air (la couche d'or étant là pour améliorer le contraste des interférences en ayant une meilleure différence d'indice).

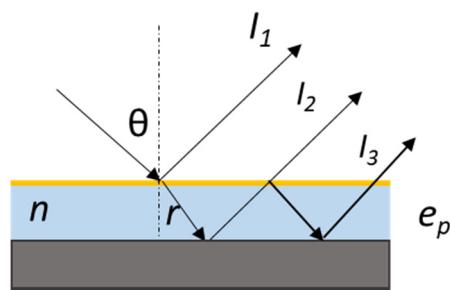


Figure III 3 Schéma d'une lame d'air composée d'une couche de polymère d'indice n et d'épaisseur e_p .

Le faisceau initial va, par de multiples réflexions transmissions, générer des rayons cohérents pouvant interférer à l'infini. On se propose de calculer l'amplitude des trois premiers rayons. Pour l'estimation des amplitudes relatives, en première approximation on néglige la présence de la couche d'or. Les amplitudes des rayons dépendent des coefficients

de réflexion r_{ij} et de transmission t_{ij} . Ces coefficients sont définis par les relations ci-dessous dépendant des indices optiques des milieux.

$$r_{i/j} = \frac{n_i - n_j}{n_i + n_j} \quad \text{Eq. III 1}$$

$$t_{i/j} = \frac{2n_i}{n_i + n_j} \quad \text{Eq. III 2}$$

Pour une première approximation on prend $n_{air}=1$, $n=1,5$ et $n_{wafer}=3,67$. En posant Ψ_0 l'amplitude de I_0 alors on a :

$$\Psi_1 = \Psi_0 r_{air/polymère} \approx 0,2\Psi_0 \quad \text{Eq. III 3}$$

$$\Psi_2 = \Psi_0 t_{air/polymère} r_{polymère/wafer} t_{polymère/air} \approx 0,4 \Psi_0 \quad \text{Eq. III 4}$$

$$\Psi_3 = \Psi_0 t_{air/polymère} t_{polymère/air} r_{polymère/air} r_{polymère/wafer}^2 \approx 0,03 \Psi_0 \quad \text{Eq. III 5}$$

Au vu des intensités relatives, on peut négliger l'intensité des rayons d'ordre supérieur ou égal à 3. On a alors une interférence constructive I entre les 2 premiers rayons qui ont des intensités similaires données par la relation suivante :

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} \delta\right) \quad \text{Eq. III 6}$$

$$\text{Avec } \delta \text{ la différence de marche} \quad \delta = 2n(\lambda)e_P \cos(r) \quad \text{Eq. III 7}$$

On a donc un maximum d'intensité pour les longueurs d'ondes :

$$\lambda_k = \frac{2n(\lambda)e_P}{k} \cos(r) \quad \text{Eq. III 8}$$

avec k un entier appelé l'ordre d'interférences. Le domaine de longueur d'onde pour lequel on observe des interférences constructives dépend directement de l'épaisseur de pNIPAM. Ainsi en changeant de façon contrôlée l'épaisseur de la couche de pNIPAM, il est possible de décaler la gamme de longueur d'onde dans laquelle les interférences sont constructives vers le domaine spectral visé (Figure III 4).

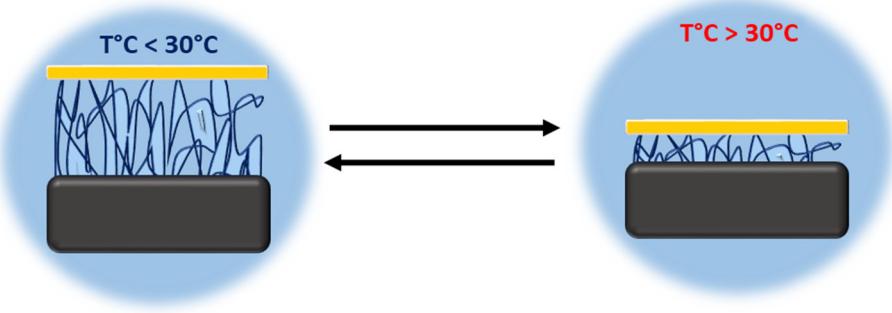


Figure III 4 Schéma de la transition d'une bicouche de pNIPAM recouverte d'une couche d'or en fonction de la température.

Lorsque l'on dépose une goutte d'eau sur un échantillon de pNIPAM d'une centaine de nanomètres recouvert d'une fine couche d'or (quelques nanomètres), on observe une coloration de la goutte. Cette couleur correspond au gonflement de la couche d'hydrogel de pNIPAM et la couleur observée suit les teintes de Newton. Lorsque l'échantillon est chauffé au-dessus de la LCST du pNIPAM, le polymère dégonfle, expulse l'eau absorbée et l'épaisseur de la couche de polymère sous la couche d'or diminue. On observe alors une modification du domaine de longueur d'onde des interférences constructives et la goutte d'eau apparente change de couleur (Figure III 5).

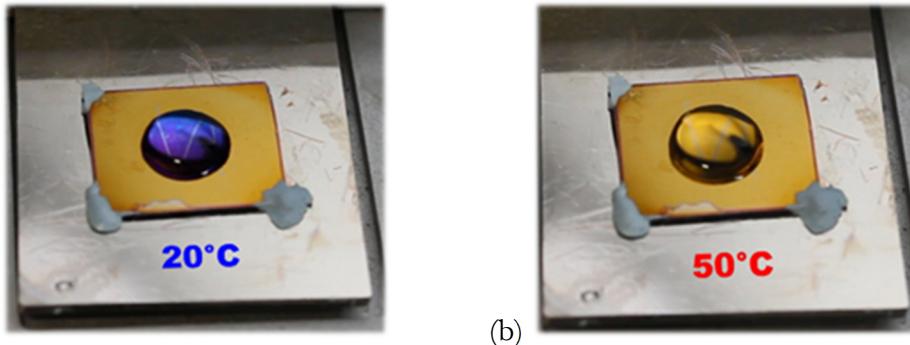


Figure III 5 Schémas des bicouches pNIPAM/Or sous la goutte d'eau (incolore)
(a) à 20°C : la goutte d'eau déposée gonfle l'hydrogel polymère dont l'épaisseur correspond alors à la teinte de Newton « bleue », la goutte apparaît bleue
(b) à 50°C : l'hydrogel polymère dégonfle et son épaisseur diminue et est inférieur à 200 nm, la goutte d'eau apparaît incolore.

Cet échantillon témoin, composé d'une bicouche stimulable, confirme le potentiel des couches d'hydrogels de pNIPAM par voie CLAG pour la réalisation de miroir de Bragg stimulable hybride.

B. Caractérisation fine du système modèle

Le système témoin étant très prometteur, une caractérisation plus fine des propriétés physico-chimiques a été réalisée pour vérifier que les couches remplissent bien les conditions nécessaires à la réalisation de miroirs de Bragg stimulables à grande amplitude de modulation. En effet, il est nécessaire de contrôler avec précision les épaisseurs des couches déposées ainsi que le gonflement du film de polymère sous la couche d'or. On caractérise ensuite les propriétés optiques des échantillons par spectroscopie UV-visible.

1. Contrôle de l'épaisseur

Les épaisseurs des couches de polymères ont été contrôlées dans le chapitre précédent et dépendent de la viscosité de la solution spin-coatée (dépendant de la masse molaire du polymère et de la concentration dans la solution). À l'aide des courbes maîtresses établies, on peut déposer de façon précise des épaisseurs bien définies de pNIPAM.

Afin d'avoir un système bien déterminé les épaisseurs d'or obtenues sont contrôlées par des mesures réalisées par AFM. Les paramètres que nous avons fait varier sont les suivants : le temps de pulvérisation, la valeur de l'intensité du courant. La distance entre l'échantillon et la cible est fixée dans notre pulvérisateur. Un étalonnage de la machine a été réalisé pour deux intensités de pulvérisation : à 20 mA et 40 mA pour différents temps de dépôts.

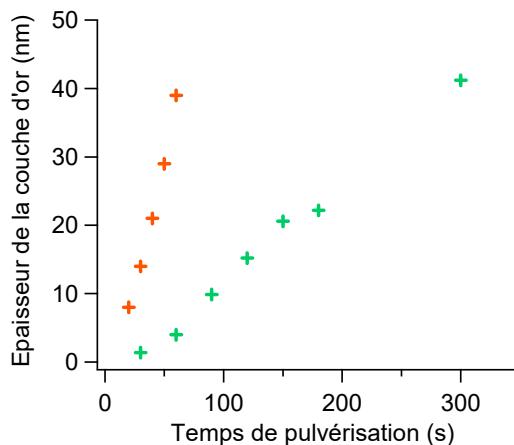


Figure III 6 Courbe étalon de l'épaisseur d'or déposé par pulvérisation cathodique en fonction du temps pour deux intensités : 20 mA (vert) et 40 mA (orange).

Sur la Figure III 6, on observe que la gamme d'épaisseur obtenue varie de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de nanomètres et ce avec une très bonne reproductibilité. En modifiant l'intensité, il est possible d'atteindre des épaisseurs plus importantes.

Cependant pour l'utilisation recherchée on souhaite avoir la meilleure précision possible sur l'épaisseur de dépôt, on choisit donc 20 mA comme intensité de travail. Les films obtenus par cette technique sont stables et ne se détériorent pas dans le temps. Ainsi, la pulvérisation cathodique est donc une méthode robuste et reproductible qui permet la réalisation des couches d'épaisseurs contrôlées pour développer les miroirs de Bragg.

2. Topographie de la couche

Les miroirs de Bragg étant constitués d'un empilement de plusieurs couches il est nécessaire de s'assurer de l'état de surface afin de prévenir une amplification d'éventuels défauts. En effet, pour éviter des problèmes de diffusion qui peuvent nuire aux propriétés optiques de notre système (diminution de l'intensité du signal et du contraste) il faut que les couches déposées soient le moins rugueuses possible. L'état de surface des couches d'or déposées est donc crucial pour la réalisation des dispositifs voulus. Il a été caractérisé par AFM et en microscopie électronique à balayage, les résultats sont présentés en Figure III 7.

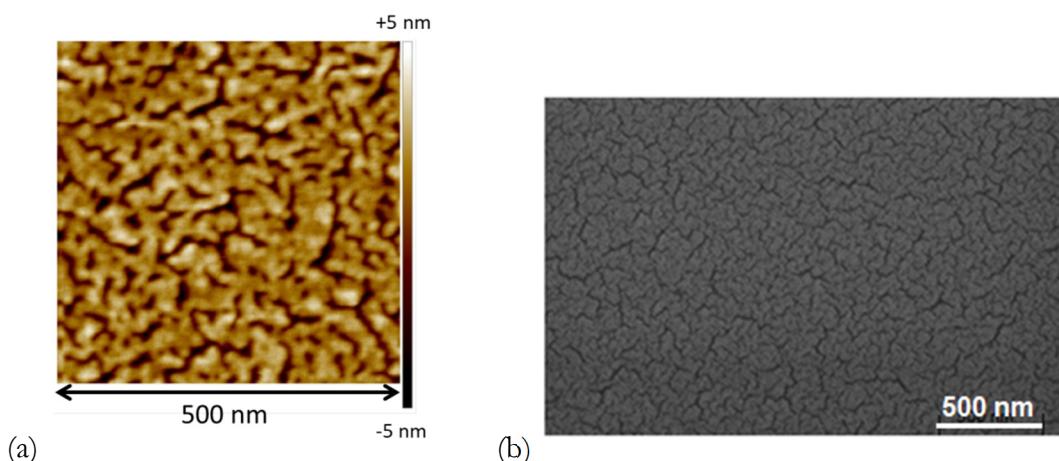


Figure III 7 Etat de surface d'une couche d'or déposée à 20 mA pendant 30 secondes observé en AFM en mode contact (a) et au MEB (b).

Les expériences de microscopie réalisées en Figure III 7 sur les échantillons montrent une rugosité apparente faible, de l'ordre de quelques nanomètres, ce qui ne devrait pas gêner les propriétés optiques des systèmes réalisés. De plus, on observe que la couche d'or n'est pas complète mais forme un réseau nano-poreux. Cette structure est prometteuse pour les propriétés de perméabilité à l'eau. En effet, afin d'assurer les cycles de gonflement et dégonflement des films d'hydrogel il est nécessaire que l'eau puisse passer à travers la couche inorganique utilisée.

3. Gonflement de la bicouche

Dans cette partie nous caractérisons le gonflement de l'assemblage d'une couche de pNIPAM sous une couche d'or. La méthode CLAG permet de conserver les propriétés de gonflement du pNIPAM lors de la synthèse de film fin. Dans quelles mesures la présence de cette couche d'or perturbe le gonflement du pNIPAM ? Obtient-on avec cette architecture des propriétés optiques stimulables avec une grande amplitude spectrale ?

i. Gonflement en fonction de l'épaisseur d'or

Dans un premier temps, nous déterminons le taux de gonflement d'un film d'hydrogel de pNIPAM en présence d'une couche d'or. Pour cela différentes épaisseurs d'or ont été déposées à la surface d'un film de pNIPAM puis le taux de gonflement est mesuré dans l'eau 20°C par AFM par la méthode de la marche. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III 8.

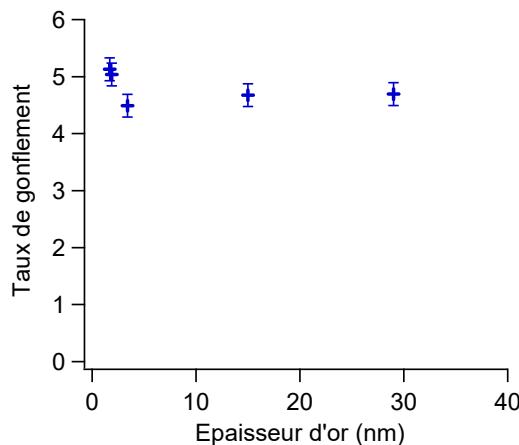


Figure III 8 Taux de gonflement en fonction de l'épaisseur d'or déposé sur le film.

Sur la Figure III 8, on observe que la présence de la couche d'or n'affecte pas les propriétés de gonflement du film de pNIPAM et que le taux de gonflement reste constant pour différentes épaisseurs d'or. On conserve ainsi le taux de gonflement de plus de 400% du film d'hydrogel de pNIPAM synthétisé par la méthode CLAG qui a motivé le choix de cette stratégie [55][51].

ii. Gonflement en fonction de l'épaisseur de polymère

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, le taux de greffage au niveau du substrat est plus dense que la réticulation au sein du réseau et cela provoque l'apparition d'une épaisseur limite avant d'atteindre un plateau de gonflement. Nous avons réalisé des

mesures de gonflement d'une bicouche composée d'un film d'hydrogel de pNIPAM et d'une couche d'or afin d'observer l'influence de la présence de la couche inorganique sur cette épaisseur critique de gonflement.

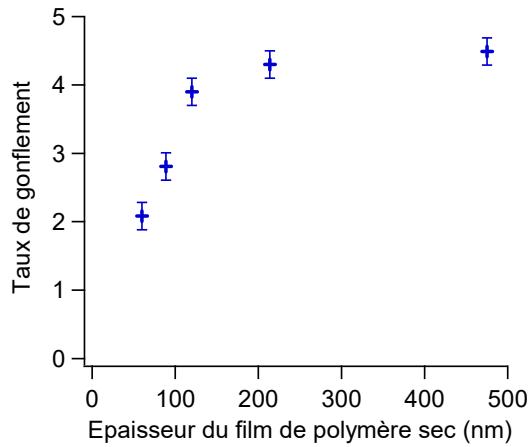


Figure III 9 Taux de gonflement en fonction de l'épaisseur du film de polymère avec une couche d'or déposée par pulvérisation cathodique de 10 nanomètres.

On observe le même phénomène que pour le pNIPAM seul sur un wafer de silicium fonctionnalisé :

-le régime de faibles épaisseurs (moins de 150 nm) dominé par le greffage au substrat qui constraint le gonflement de l'hydrogel, d'autant plus que le film est fin.

-le régime d'épaisseurs élevées (typiquement supérieures à 150 nm) où l'effet du substrat est négligeable et le taux de gonflement est dépendant uniquement de la réticulation du réseau.

Le film de polymère ne semble donc pas être affecté par la présence de l'or. On retrouve les résultats présentés dans le chapitre précédent, où l'effet du greffage à la surface constraint le gonflement du polymère jusqu'à une certaine épaisseur puis est négligeable au-delà. Ainsi, en choisissant des épaisseurs de période de l'ordre de 200 nanomètres il est possible d'exploiter les propriétés optimales du gonflement des films de pNIPAM par synthèse CLAG et de se placer dans une gamme d'observation dans le visible du phénomène($2.n.e \approx 600\text{ nm}$).

iii. Cinétique de gonflement

La cinétique de gonflement du film d'hydrogel de pNIPAM en présence d'eau est un critère important. En effet, dans la littérature les temps d'équilibre des systèmes sont généralement de plusieurs dizaines de minutes [72]. Le temps caractéristique d'équilibre du

démonstrateur est de l'ordre de quelques secondes ce qui est une amélioration notable pour les applications capteur. Le temps de gonflement d'un film de pNIPAM dans l'eau est inférieur à la seconde, on considère donc que le paramètre cinétique déterminant pour atteindre l'équilibre de gonflement est la diffusion à travers la couche d'or. Pour caractériser ce temps de diffusion de l'eau à travers la couche nous avons réalisé une étude d'analyse d'images sur la couleur de la goutte. Cette couleur étant directement reliée à l'épaisseur du film de polymère, une fois la couleur stable, le système se trouve à l'équilibre. Pour cela nous avons utilisé la méthode de décomposition RGB et des mesures pour différentes épaisseurs de couche d'or ont été réalisées.

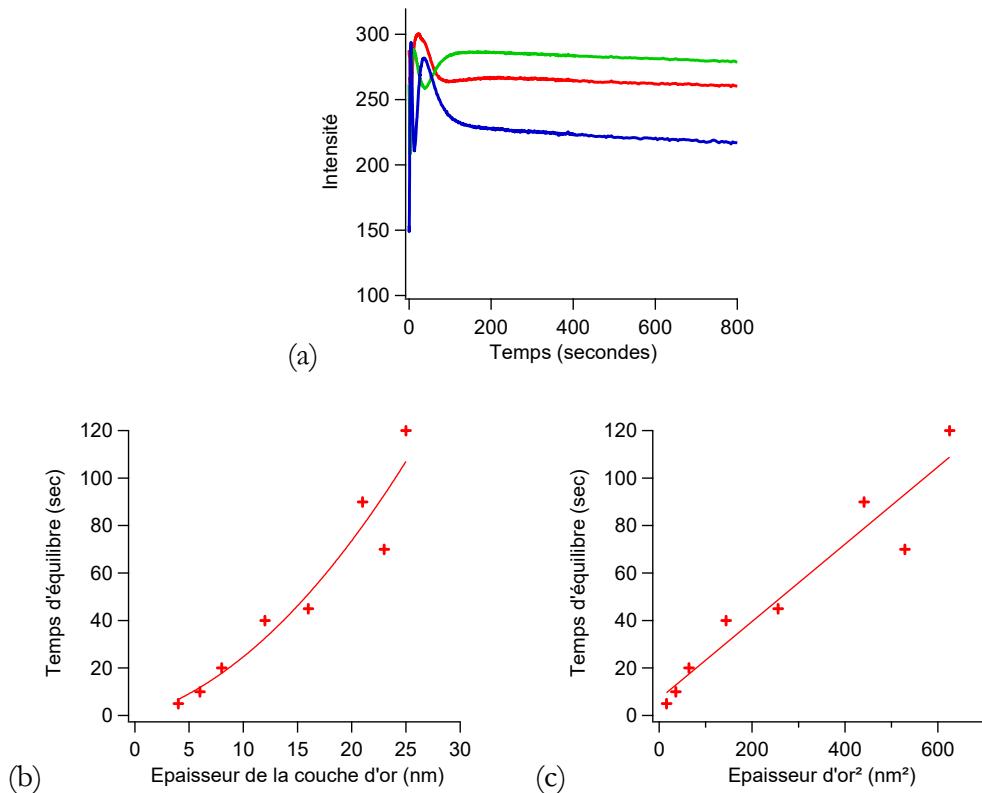


Figure III 10 Graphique d'analyse RGB d'une bicouche pNIPAM (120 nm)/Au (15 nm) (a). Temps d'équilibre de gonflement en fonction de l'épaisseur d'or, la ligne continue correspondant à un fit polynomial d'ordre 2 (b). Temps d'équilibre de gonflement en fonction de l'épaisseur d'or élevé au carré pour ajuster un modèle de diffusion simple (en ligne continue) (c).

Sur la Figure III 10 (b), on ajuste le temps d'équilibre par un polynôme de degrés 2 en supposant une loi de diffusion classique donnée par l'Eq. III 9:

$$e_{Au} = \sqrt{D_{eau/Au} t_{eq}} \quad \text{Eq. III 9}$$

On trace le temps d'équilibre du gonflement en fonction de l'épaisseur d'or au carré puis on réalise un ajustement linéaire (Figure III 10 (c)). On obtient alors une valeur de coefficient de l'eau à travers la couche d'or de $D_{eau/Au} = 5 \cdot 10^{-18} m^2.s^{-1}$. Ce coefficient de diffusion est à relier à la diffusion à travers le milieu poreux qu'est la fine couche d'or déposée par pulvérisation cathodique. Les valeurs de la littérature de la diffusion de l'eau dans des solides varient entre $10^{-15} m^2.s^{-1}$ et $10^{-30} m^2.s^{-1}$. On se situe ainsi dans la gamme haute de valeurs de coefficient de diffusion. Cette cinétique rapide est explicable par le réseau nano poreux observé en AFM et en microscopie électronique ainsi que par les faibles épaisseurs déposées, de l'ordre de quelques nanomètres.

iv. Cycle de gonflement/dégonflement

Il est également important de s'assurer du caractère réversible de la transition du gonflement afin de permettre une réversibilité des propriétés optiques. Pour tester cette propriété, des cycles de gonflement/dégonflement sont réalisés sur des échantillons composés d'un film d'hydrogel de pNIPAM et d'une couche d'or. Le gonflement du film est alors mesuré en utilisant l'AFM dans l'eau à température variable, une plateforme Peltier permettant de contrôler la température.

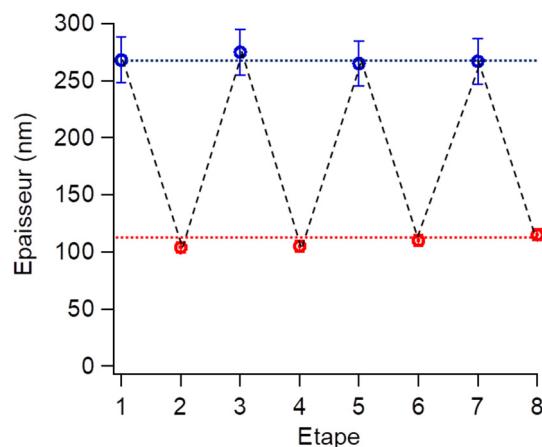


Figure III 11 Mesure de l'épaisseur d'une bicouche pNIPAM/Or pendant des cycles de gonflement / dégonflement. Bleu : dans l'eau à 20°C, Rouge : dans l'eau à 40°C, les traits noirs sont des guides pour les yeux. La ligne bleue en pointillée correspond au plateau dans l'état gonflé et en rouge à celui dans l'état effondré.

Sur la Figure III 11, on constate que l'on conserve les propriétés de gonflement du pNIPAM dans la structure bicouche même après plusieurs cycles de gonflement/dégonflement. Ici, nous avons réalisé l'étude sur un film de 100 nanomètres sec, ce qui correspond à un domaine de gonflement plus faible qui facilite les mesures d'AFM dans l'état gonflé à basse température. En effet, aux fortes valeurs de gonflement il

est difficile de distinguer l'eau de la surface de l'échantillon, car l'hydrogel très gonflé étant alors très déformable. Cependant, ce maintien des propriétés de gonflement lors de multiples cycles est extrapolable pour des épaisseurs plus importantes comme nous le verrons par la suite.

Des observations au microscope environnemental ont permis de constater que le gonflement du polymère est homogène et reste constant même après plusieurs cycles de gonflement.

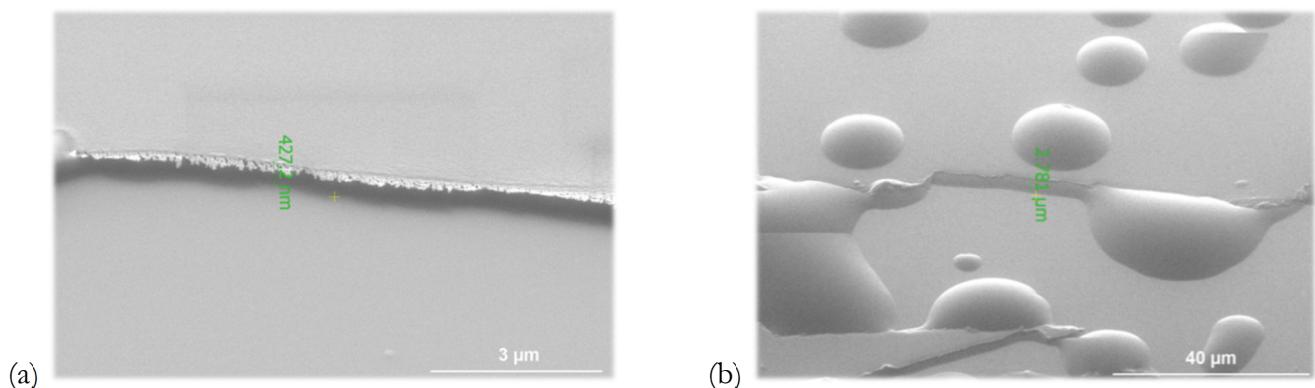


Figure III 12 Observation d'une bicouche de pNIPAM (400 nm) / Or (10 nm) au microscope environnemental. (a) Sous haut vide à 3°C la couche est mesurée à 427 nm. (b) Sous atmosphère saturée d'eau à 3°C (960 Pa) la couche est mesurée à 2,7 μm.

Sur la Figure III 12, on observe au microscope environnemental un fort gonflement de la couche de polymère lors de la condensation de l'eau au niveau de l'échantillon. Les observations au microscope montrent un gonflement de plus de 400% de la couche de polymère, en passant de 400 nanomètres à l'état sec à plus de 2,5 micromètres à l'état gonflé. Ces observations MEB permettent de montrer une homogénéité du gonflement à plus grande échelle que l'AFM, celui-ci étant limité à une fenêtre de 92 micromètres. Cependant, les valeurs métriques obtenues à l'AFM sont plus précises car directes et non biaisées par les angles d'observations et des mesures par traitement d'image (même si en accord en ordre de grandeur). La combinaison des deux techniques permet une analyse complémentaire de l'état de gonflement et de surface des films dans les différents états. Ces caractérisations des propriétés de gonflement sont fondamentales pour la réalisation de cristaux photoniques modulables à grande amplitude de variation spectrale.

4. Propriétés optiques

i. Dispositif expérimental

Pour mesurer les propriétés optiques des échantillons nous utilisons un spectromètre Ocean Optics Flame-SXR1-ES qui possède une gamme d'analyse entre 200 nm et 1025 nm avec une résolution de 0,1 nanomètre. Ce spectromètre est relié à des fibres optiques qui permettent la mesure sur des échantillons en réflexion et sous incidence normale (Figure III 13).

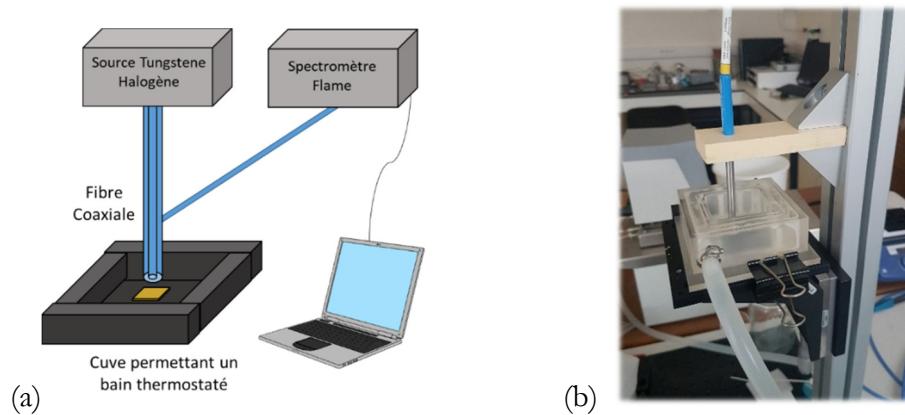


Figure III 13 (a) Schéma du montage expérimental de spectrométrie. (b) Photo du montage expérimentale.

La référence du signal est réalisée à partir d'un miroir en aluminium traité qui présente une réflectivité homogène d'environ 85% sur une large gamme de longueur d'onde. On peut alors, à l'aide du bain thermostaté, mesurer le spectre des échantillons à différentes températures. On obtient, dans l'air, des spectres de réflectance ayant l'allure de celui présenté en Figure III 14.

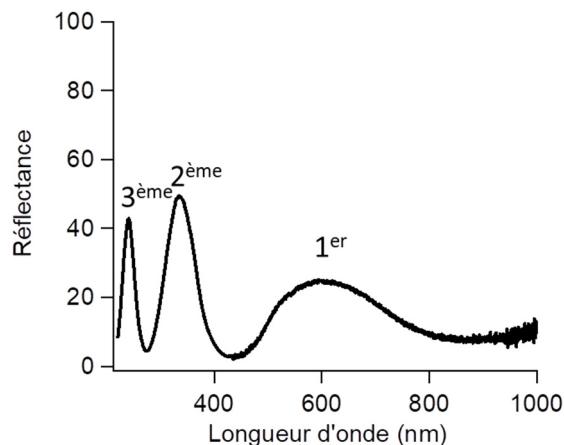


Figure III 14 Spectre de réflectance d'une bicouche pNIPAM 200 nm / Au (6 nm) dans l'air en incidence normale.

Sur la Figure III 14, on observe les maxima et les minima en accord avec l'Eq. III 8. Ici dans le cas de l'incidence normale on a une relation simple entre les maxima et l'épaisseur du film. Lorsque l'on regarde les différentes valeurs des maxima ($\lambda_1 = 580 \text{ nm}$; $\lambda_2 = 320 \text{ nm}$; $\lambda_3 = 225 \text{ nm}$) et qu'on les compare aux valeurs prédictes par l'Eq. III 8 ($\lambda_1^{th} = 580 \text{ nm}$; $\lambda_2^{th} = 290 \text{ nm}$; $\lambda_3^{th} = 193 \text{ nm}$) on constate un bon accord, notamment pour l'ordre 1. Pour les ordres supérieurs, les valeurs théoriques sont légèrement sous-estimées. Cela s'explique par la dépendance en longueur d'onde des indices optiques des différents matériaux composant la bicouche et du fait que dans ce modèle simple on ne prend pas en compte la couche d'or. Il est donc nécessaire de mettre au point un modèle plus développé tenant compte de ces paramètres.

L'Eq. III 8 montre également une dépendance angulaire de la réflectivité des échantillons. En effet lorsque l'on regarde les films selon des incidences différentes les couleurs défilent. Pour caractériser ce phénomène nous avons mis au point une cellule permettant de déterminer le spectre des échantillons à différents angles dans l'air mais également dans l'eau.

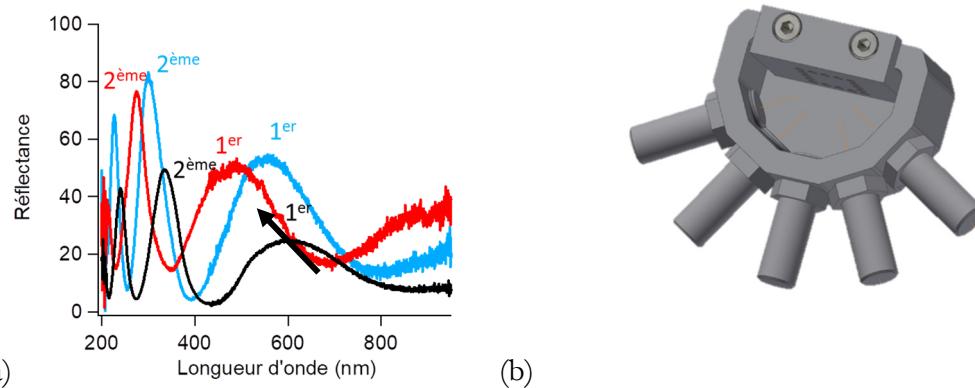


Figure III 15 (a) Spectres d'une bicouche pNIPAM/Or en variant les angles incidents de mesure du spectromètre. Noir : incidence normale, bleu : 60° et rouge 120°. **(b)** Plan de la pièce utilisée pour réaliser les mesures spectrales in situ dans l'eau et en température contrôlée. Des axes sont posés pour réaliser des mesures en réflexion à 60° et 120°.

Sur la Figure III 15, on observe que plus l'angle augmente plus le spectre se décale vers les faibles longueurs d'onde. Cela est en accord avec les prédictions théoriques (Eq. III 8), lorsque l'angle d'incidence augmente, le cosinus diminue et donc la longueur d'onde des différents ordres diminue également.

ii. Propriétés stimulables

Afin de caractériser les propriétés optiques observées en Figure III 5 on utilise le montage spectroscopique décrit précédemment.

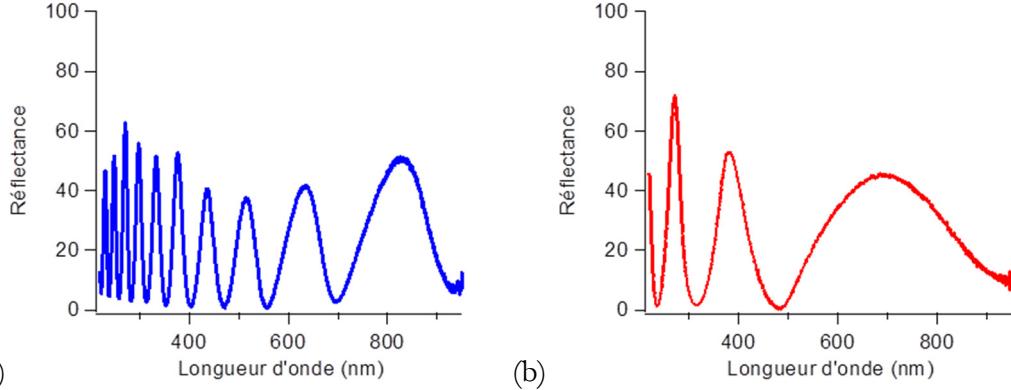


Figure III 16 (a) Spectre de réflectance d'une bicouche pNIPAM (180 nm) /Or (6 nm) dans l'eau à 20°C. **(b)** Spectre de réflectance d'une bicouche pNIPAM (180 nm) /Or (6 nm) dans l'eau à 40°C.

Sur la Figure III 176, on observe sur les deux spectres les pics qui correspondent aux différents ordres comme défini en Eq. III 8. Le décalage spectral est très important, plusieurs centaines de nanomètres, le pic principal passant de 800 nm à moins de 300 nm, on traverse ici tout le spectre du visible. Un tel décalage spectral en réponse à un stimulus est inédit, les dispositifs jusqu'alors répertoriés dans la littérature présentant un décalage maximum de 200 nanomètres [18][73][74].

Le suivi spectroscopique en réponse à une rampe de température, a permis de suivre l'évolution de la position des différents ordres en fonction de la température. Les résultats sont présentés en Figure III 17 (a). En utilisant l'Eq. III 8, il est alors possible de calculer le taux de gonflement associé. A l'aide de ces données nous avons reconstitué la courbe du gonflement en fonction de la température (Figure III 17 (b)). Nous avons pu déterminer une valeur de la température de transition du film de pNIPAM et la comparer à celle extraite des expériences réalisées en AFM et en ellipsométrie.

Sur la Figure III 17, on détermine une valeur de 30°C pour la température de transition du pNIPAM par les deux techniques AFM et spectroscopie. Cependant, on observe des valeurs de gonflement plus faibles dans l'ensemble pour les mesures réalisées à l'AFM que pour les celles obtenues en spectroscopie et en ellipsométrie. Cette différence est expliquée par le fait que la pointe de l'AFM peut venir légèrement indenter le film d'hydrogel lorsque ce dernier est complètement gonflé et très déformable. Cela a alors pour conséquence de sous-estimer l'épaisseur de ce film. Les méthodes optiques permettent, quant à elles, la mise

en place d'une méthode indirecte et donc non invasives pour mesurer cette épaisseur. L'avantage de la spectroscopie vis-à-vis de l'ellipsométrie est sa simplicité. On peut donc utiliser la spectroscopie des couches comme nouveau moyen de mesure des épaisseurs au sein de la structure.

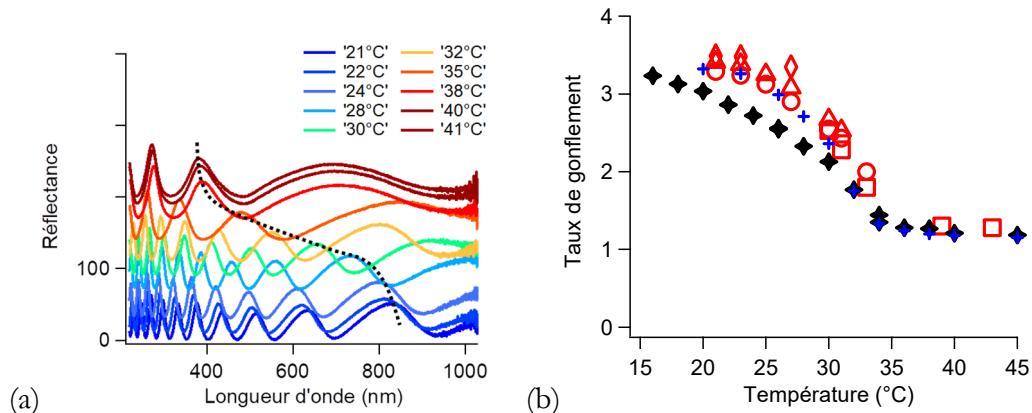


Figure III 17 (a) Spectres de réflectance d'un échantillon de pNIPAM/Au pour différentes températures. La ligne en pointillé est un guide pour les yeux du suivi d'un ordre au fur et à mesure de l'augmentation de la température. Un offset de 10 est ajouté artificiellement par degrés pour permettre la bonne visibilité des courbes. (b) Comparaison de la détermination de la température de transition du pNIPAM par spectroscopie (rouge), par AFM (noir) et par ellipsométrie (bleu).

Ainsi, de par le très bon contrôle de l'épaisseur du film d'hydrogel permis par la technique du spin-coating, on peut alors concevoir à façon des démonstrateurs sur une large gamme spectrale avec précision. Comme le montre la Figure III 18, nous avons réalisé des démonstrateurs avec des épaisseurs d'hydrogel balayant les différentes couleurs de l'arc-en-ciel.

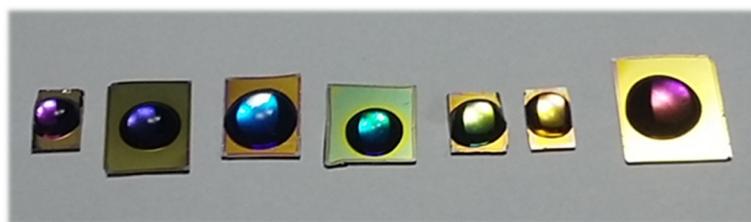


Figure III 18 Démonstrateur « arc-en-ciel » à partir de bicouches de pNIPAM / Or avec différentes épaisseurs de pNIPAM.

Dans cette partie, nous avons montré que l'association de films fins d'hydrogel de pNIPAM synthétisés par chimie CLAG avec une couche d'or déposée par pulvérisation cathodique permet de concevoir de manière bien contrôlée un système bicoche possédant une grande amplitude de gonflement. Cette grande amplitude de gonflement permet alors d'obtenir des propriétés optiques modulables ayant une grande amplitude de décalage

pectral. De plus, le montage spectroscopique mis au point nous permet de mesurer les spectres complets des échantillons sur une large gamme de longueur d'onde. Nous avons montré que l'exploitation de ces données peut permettre de déterminer l'épaisseur et le taux de gonflement du film de polymère dans les différents états et ce sans les contraintes imposées par l'AFM (scratch, invasif, moins fiable pour les grands taux de gonflement). Ces estimations sont en bon accord avec les données expérimentales obtenues par d'autres moyens (AFM, ellipsométrie).

Pour réaliser des miroirs de Bragg à haute performance il est nécessaire de construire une structure multicouche qui permet d'augmenter le nombre de rayons interférents et ainsi conduire à une sélectivité spectrale accrue. Le modèle à développer, si nous voulons traiter les données de spectroscopie, doit être raffiné pour intégrer l'ensemble des couches et les multiples transmissions-réflexions.

C. Cristaux photoniques 1D : Miroirs de Bragg

Les miroirs de Bragg ont des propriétés optiques remarquables et sont généralement utilisés pour des traitements anti-reflets ; miroirs ; filtres... Les miroirs de Bragg sont des structures multicouches dans lesquelles les multiples réflexions conduisent à des interférences à plusieurs ondes Figure III 19. Les interférences résultantes de ces ondes dépendent de la période et de l'indice optique des couches. Ainsi, en étant capable de modifier à façon la période il serait possible de moduler les applications citées précédemment dans le domaine spectral que l'on souhaite.

Nous avons montré tout le potentiel de notre système pour réaliser des bicouches d'épaisseurs modulables avec une grande amplitude de gonflement. Ces propriétés permettent alors de contrôler la réponse spectrale des dispositifs en fonction de la température. Dans cette partie, nous allons étudier la synthèse et les propriétés des miroirs de Bragg pNIPAM/Or. En effet, il est important de vérifier la reproductibilité de la synthèse des différentes couches lors de l'empilement ainsi que les propriétés de gonflement dans cette structure multicouches. Dans un second temps, nous étudierons les propriétés optiques des miroirs de Bragg réalisés.

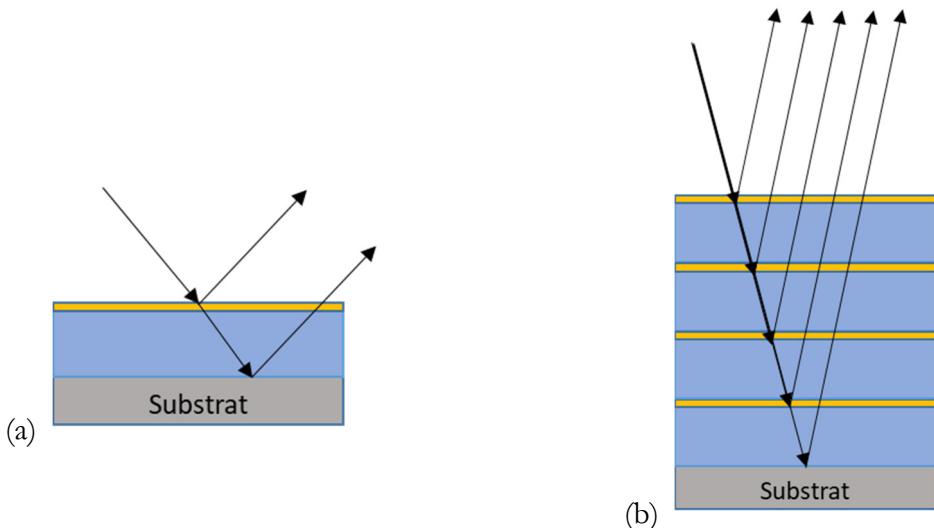


Figure III 19 Représentation schématique d'une bicouche (a) et d'un miroir de Bragg (b).

1. Architecture multicouches

La polyvalence de la chimie utilisée dans la synthèse CLAG des films de polymères permet de greffer des couches de polymères par la méthode layer-by-layer comme cela a été démontré dans les travaux de thèse de Mengxing Li [53]. Les miroirs de Bragg pNIPAM/Or sont donc réalisés par empilement successif selon la méthode du layer-by-layer en alternant les couches de pNIPAM et les couches d'or. La concentration de spin-coating pour les couches de pNIPAM doit être très précise afin d'assurer une homogénéité d'épaisseur des couches successives pour ne pas introduire de déphasages qui affaibliraient les propriétés spectrales de l'ensemble. Pour vérifier la structure des couches, les échantillons sont clivés à l'aide d'une pointe diamant afin de ne pas être affecté par les effets de bord puis sont observés à 45° au microscope électronique à balayage.

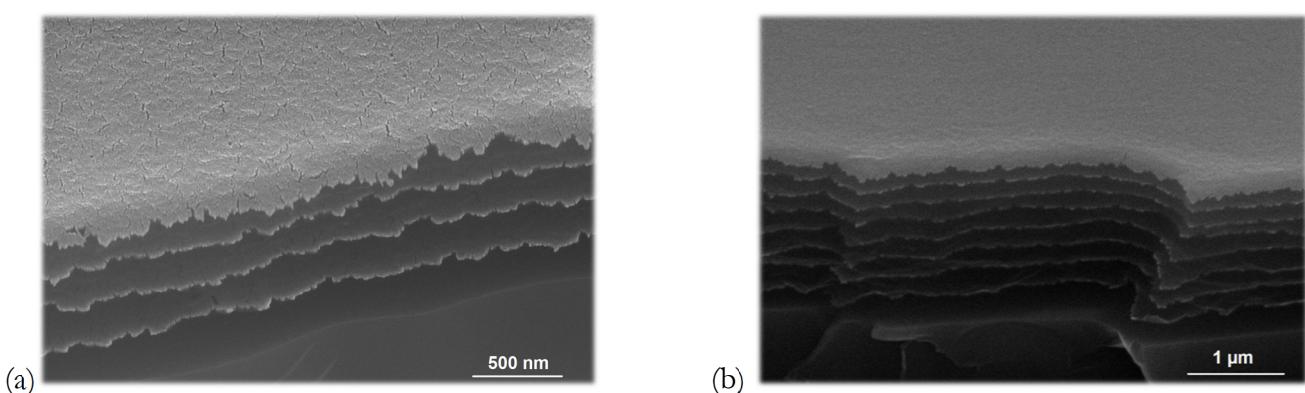


Figure III 20 Vue de côté de structures Multi-couches (a) 4 périodes pNIPAM (180 nm) / Or (5 nm) (b) 8 périodes pNIPAM (180 nm) / Or (5 nm).

Sur la Figure III 20, on observe en microscopie électronique une bonne répétabilité des dépôts et une bonne périodicité de la structure multicouches. Les épaisseurs successives sont également mesurées en AFM.

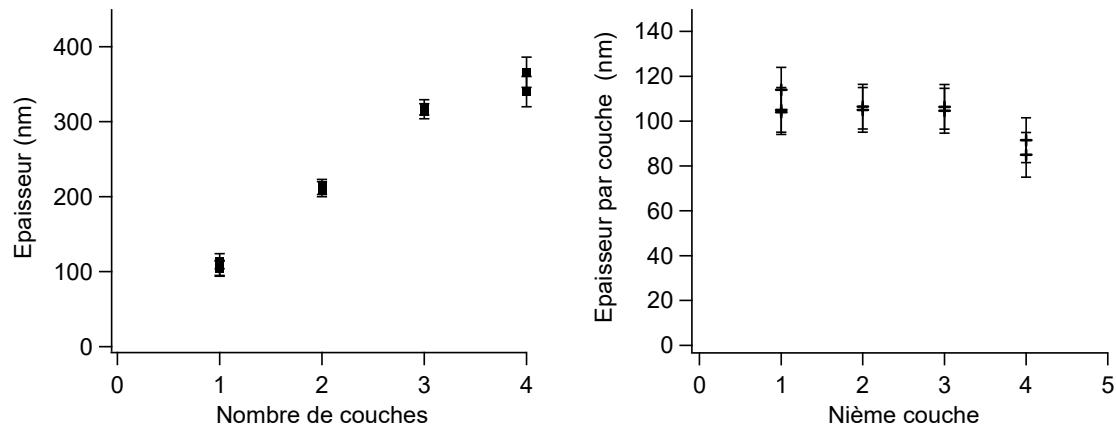


Figure III 21 Mesure de l'épaisseur des échantillons multicouches en fonction du nombre de couches.

Sur la Figure III 21, on observe une croissance linéaire de l'épaisseur des échantillons avec le nombre de couches. Cette croissance linéaire montre que l'on parvient à réaliser des systèmes multicouches ayant une bonne reproductibilité de l'épaisseur de chaque période. De plus, les échantillons sont lavés dans l'eau pendant plusieurs minutes puis séchés sous flux d'azote afin d'assurer leur stabilité dans l'état gonflé. Les matériaux utilisés sont donc bien compatibles et permettent de mettre au point une architecture périodique de type miroir de Bragg, critère clé pour améliorer la sélectivité de celui-ci.

2. Gonflement de l'hydrogel dans la multicouche

Afin de mettre au point un miroir de Bragg à grand potentiel de modulation spectrale il faut également conserver le gonflement des couches de pNIPAM dans l'ensemble de la structure. Des observations au microscope électronique environnemental ont été réalisées pour imager la déformation des couches lors de leur gonflement en présence d'eau.

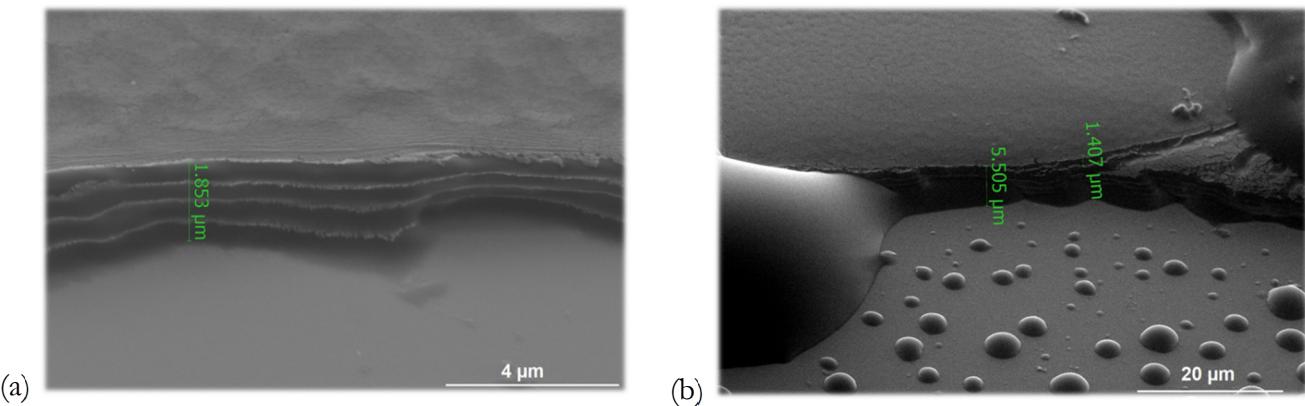


Figure III 22 Observation au microscope électronique environnemental d'un miroir de Bragg composé de quatre périodes pNIPAM / Or sous haut vide à 3°C (a) sous atmosphère saturée d'eau à 3°C (b).

Sur la Figure III 22, on observe un gonflement de l'ordre de 400% comme pour les bicouches ainsi que la présence des instabilités mentionnées dans le chapitre précédent. La présence de ces instabilités de gonflement peut poser des problèmes de diffusion optique dus à l'augmentation de la rugosité apparente des surfaces. Ces phénomènes sont particulièrement marqués dans l'eau froide lorsque les couches seront dans leur état le plus gonflé.

Afin de déterminer plus précisément si le gonflement reste homogène dans l'empilement, nous avons réalisé plusieurs échantillons avec les mêmes solutions de polymères et un nombre de périodes variant de 1 à 4 bicouches. La mesure du gonflement par AFM en milieu liquide est présentée en Figure III 23.

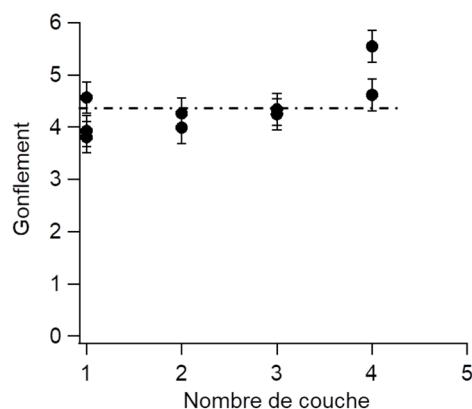


Figure III 23 Mesures de gonflement réalisées à l'AFM sur un système multicouches en fonction du nombre de périodes.

Ces résultats montrent que le gonflement reste stable autour de 400% de gonflement jusqu'à 4 périodes. On observe une légère dérive pour les nombres élevés de périodes. D'après les données de microscopie électronique et d'AFM, les échantillons semblent

conserver les propriétés de gonflement observées pour les films fins de pNIPAM [51]. La présence des instabilités de gonflement à basse température peut alors entraîner de la diffusion optique des couches qu'il faudra contrôler si l'on veut conserver une bonne résolution spectrale dans tous les états du dispositif.

3. Propriétés optiques

i. Réflexion

L'augmentation du nombre de périodes des miroirs de Bragg permet d'améliorer leur sélectivité spectrale [65]. Les mesures de réflectivité des échantillons multicouches pour différents nombres de périodes sont présentées en Figure III 24.

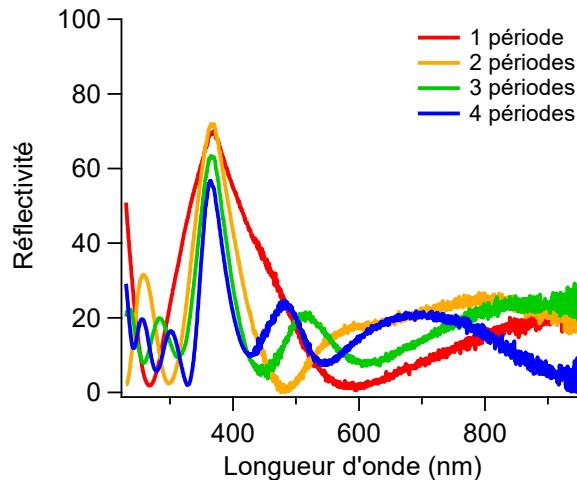


Figure III 24 Spectres de réflexions dans l'air à 20°C de dispositifs pNIPAM (120 nm) / Or (5 nm) présentant différents nombres de périodes.

Sur la Figure III 24, on observe qu'avec l'augmentation du nombre de périodes s'ensuit une diminution de la largeur du pic principal situé ici autour de 400 nanomètres. On constate également l'apparition de lobes secondaires pour les structures à plusieurs périodes qui correspondent à des interférences secondaires. De plus, l'intensité du pic principal diminue, l'absorption des couches d'or explique cette légère atténuation du signal. En effet, même à une épaisseur de quelques nanomètres la couche d'or introduit des pertes dans le système. Ainsi, l'amélioration de la sélectivité confirme bien la périodicité de la structure. On réalise ensuite un suivi en température du comportement optique d'un échantillon multicouche immergé dans l'eau Milli-Q.

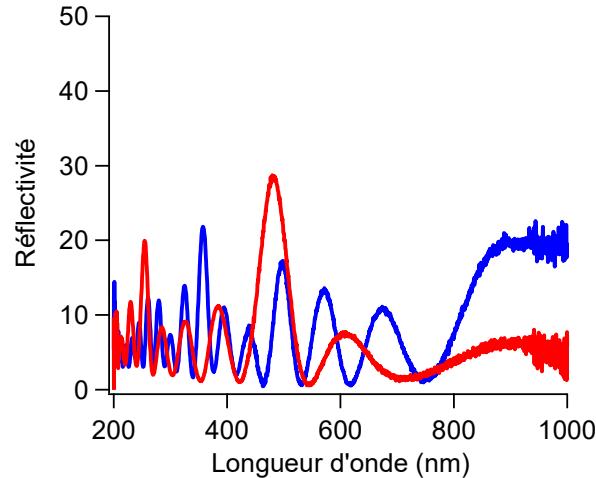


Figure III 25 Spectre de réflectivité d'un miroir de Bragg composé de 4 périodes pNIPAM (100 nm) / Or (5nm) dans pour les deux états : gonflé dans l'eau à 20°C (bleu) et effondré dans l'eau à 40°C (rouge).

Sur les spectres présentés en Figure III 25, on observe un décalage très important du spectre vers les basses longueurs d'onde entre le spectre à 20°C et celui à 40°C. Cela indique que le dégonflement s'opère bien au sein des différentes couches lors du passage de la LCST du pNIPAM. De plus, on observe dans le cas du spectre à basse température (quand le pNIPAM est donc gonflé) des oscillations peu régulières. Cet effet pourrait être expliqué par un gonflement inhomogène au sein du réseau. Une hypothèse émise est la surréticulation des premières couches lors des étapes de chauffage postérieures, qui diminuerait alors le gonflement des couches inférieures.

ii. Transmission

Afin d'étudier le potentiel d'utilisation de ces systèmes en transmission, des mesures de transmission ont également été réalisées en utilisant des dépôts sur des lames de verres. Les échantillons sont ensuite étudiés en transmission à différentes températures en utilisant la cuve présentée en Figure III 26 (b).

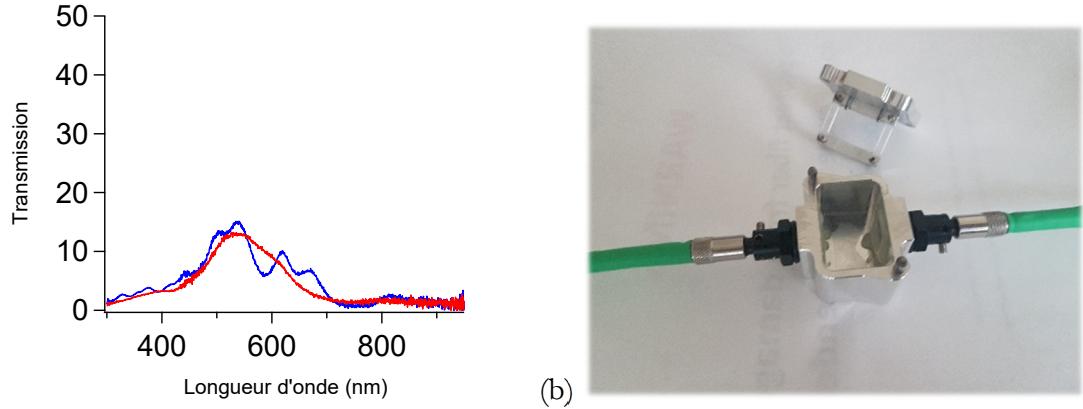


Figure III 26 Spectre de transmission mesuré pour une structure multicouche composée de 4 périodes de pNIPAM (180 nm) / Au (10 nm) dans l'eau à 20°C (en bleu) et à 40°C (en rouge) (a). Cuve et porte-échantillon utilisés pour les mesures dans l'eau avec contrôle de la température (b).

Sur la Figure III 26 (a), on observe bien une modulation du spectre de transmission de l'échantillon lors du passage de la température critique. Cependant le signal observé est très affaibli, cette atténuation est attribuée à l'absorption des couches d'or successives. Ainsi, l'utilisation de couches d'or pour la réalisation de revêtement en transmission semble limitée.

D. Comparaison avec la théorie

Afin de prévoir les propriétés stimulables des assemblages réalisés, nous avons mis en place une simulation permettant de calculer les spectres théoriques pour des structures multicouches. L'objectif est de prédire les performances optiques d'une architecture donnée en fonction de son état de gonflement.

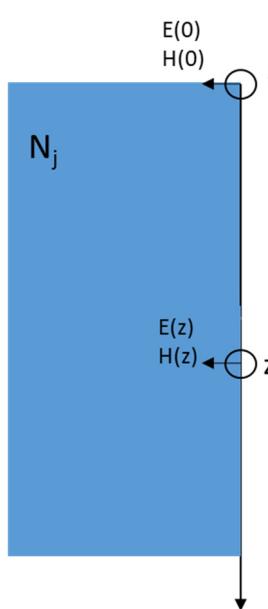
Dans cette partie nous décrivons la propagation du champ électromagnétique au sein de la structure multicouche. Nous avons pour cela utilisé la méthode des matrices caractéristiques afin de déterminer le champ réfléchi après son passage dans le milieu et ensuite en déduire le coefficient de réflexion en incidence normal associé. Cette méthode consiste à évaluer le champ électromagnétique dans la structure en utilisant des matrices de propagation et des matrices de transfert aux interfaces. On peut alors déterminer la matrice caractéristique d'une période de la structure [75].

1. Définition du modèle

Afin de simplifier les calculs nous nous plaçons dans le cas d'une incidence normale. Dans un premier temps on définit les champs électrique E et magnétique H en tout point en fonction des champs à l'interface structure/substrat.

i. Propagation au sein d'une couche

On décrit d'abord la propagation d'une onde dans un milieu homogène d'indice N_j (Figure III 27). A partir des équations de Maxwell, on peut obtenir la relation suivante entre les champs en $z=0$ et en z :



$$\begin{pmatrix} E(0) \\ Z_0 H(0) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{\beta}{2}\right) & i \frac{\sin\left(\frac{\beta}{2}\right)}{N_j} \\ i N_j \sin\left(\frac{\beta}{2}\right) & \cos\left(\frac{\beta}{2}\right) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E(z) \\ Z_0 H(z) \end{pmatrix} \quad \text{Eq. III 10}$$

Avec :

$$-Z_0 \text{ l'impédance dans le vide } Z_0 = \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}}$$

$$-N_j \text{ l'indice optique du milieu } j : N_j = n_j - ik_j$$

Figure III 27

$-\beta$ le déphasage induit par la propagation dans le milieu

$$\beta = \frac{4\pi N_j z}{\lambda}$$

On définit la matrice 2x2 intervenant dans l'Eq. III 11 comme la matrice caractéristique de la propagation dans le milieu j :

$$M_j(z) = \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{\beta}{2}\right) & i \frac{\sin\left(\frac{\beta}{2}\right)}{N_j} \\ i N_j \sin\left(\frac{\beta}{2}\right) & \cos\left(\frac{\beta}{2}\right) \end{pmatrix} \quad \text{Eq. III 11}$$

Cette matrice ne dépend alors que des caractéristiques du milieu et de la cote z .

ii. *Transfert entre deux milieux*

On se place maintenant dans le cas de deux milieux diélectriques adjacents en \mathbf{z}_1 (Figure III 28). A partir de l'Eq. III 10, on peut écrire l'Eq. III 12 et l'Eq. III 13. De plus, en incidence normale les champs E et H sont tangents à l'interface et donc continus lors de la traversée de celle-ci. On obtient alors la relation Eq. III 14 qui lie le champ incident au champ en z_2 .

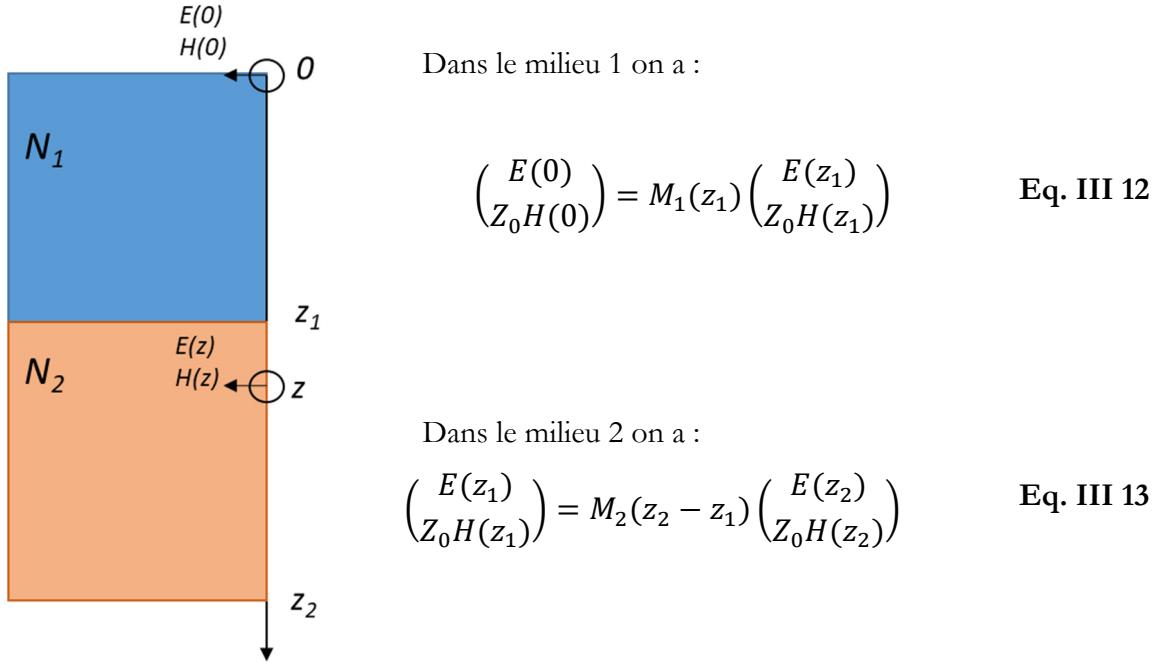


Figure III 28

On peut alors en déduire la relation :

$$\left(\frac{E(0)}{Z_0 H(0)} \right) = M_1(z_1) M_2(z_2 - z_1) \left(\frac{E(z_2)}{Z_0 H(z_2)} \right) \quad \text{Eq. III 14}$$

iii. *Structures multiconcaves*

En revenant à la structure de nos échantillons qui sont formés d'une superposition alternée de deux matériaux d'indices optiques différents (Figure III 29) on obtient la relation Eq. III 15 entre les champs E et H incidents et les champs à l'interface structure/substrat.

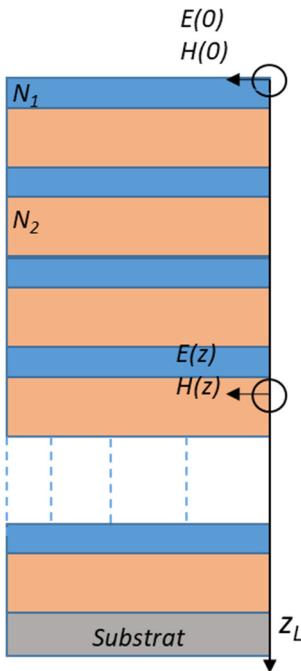


Figure III 29

$$\begin{pmatrix} E(0) \\ Z_0 H(0) \end{pmatrix} = \prod_{j=1}^L \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{\beta_j}{2}\right) & i \frac{\sin\left(\frac{\beta_j}{2}\right)}{N_j} \\ i N_j \sin\left(\frac{\beta_j}{2}\right) & \cos\left(\frac{\beta_j}{2}\right) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E(z_L) \\ Z_0 H(z_L) \end{pmatrix} \quad \text{Eq. III 15}$$

Avec : $\beta_j = \frac{4\pi N_j Z_j}{\lambda}$ et Z_j est la distance parcourue dans la $j^{\text{ème}}$ couche.

2. Facteur de réflexion

Avec la relation obtenue en Eq. III 15, on peut déterminer le facteur de réflexion d'un empilement de couches. En utilisant la continuité des champs tangents à une interface on peut écrire :

$$\begin{aligned} E_j^+ + E_j^- &= E(z_j) \\ E_j^+ - E_j^- &= \frac{Z_0}{N_j} H(z_j) \end{aligned} \quad \text{Eq. III 16}$$

En traduisant l'Eq. III 16 en forme matricielle on obtient Eq. III 17:

$$\begin{pmatrix} E_0^- \\ E_0^+ \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -\frac{1}{N_0} \\ 1 & \frac{1}{N_0} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E(0) \\ Z_0 H(0) \end{pmatrix} \quad \text{Eq. III 17}$$

Par identification entre l'Eq. III 15 et l'Eq. III 17 on obtient la relation :

$$\begin{pmatrix} E_0^- \\ E_0^+ \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -\frac{1}{N_0} \\ 1 & \frac{1}{N_0} \end{pmatrix} \prod_{j=1}^L \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{\beta_j}{2}\right) & i \frac{\sin\left(\frac{\beta_j}{2}\right)}{Nj} \\ i N_j \sin\left(\frac{\beta_j}{2}\right) & \cos\left(\frac{\beta_j}{2}\right) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E(z_L) \\ Z_0 H(z_L) \end{pmatrix} \quad \text{Eq. III 18}$$

D'après les équations de Maxwell, on a une relation entre le champ E et le champ H au niveau du substrat, on peut écrire :

$$Z_0 H(z_L) = N_{Substrat} E(z_L) \quad \text{Eq. III 19}$$

La grandeur nous intéressant est coefficient de réflexion de notre structure et donc le rapport des champs E_0^- et E_0^+ , on peut normaliser le champ par E_z et obtenir alors :

$$\begin{pmatrix} E_0^- \\ E_0^+ \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -\frac{1}{N_0} \\ 1 & \frac{1}{N_0} \end{pmatrix} \prod_{j=1}^L \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{\beta_j}{2}\right) & i \frac{\sin\left(\frac{\beta_j}{2}\right)}{Nj} \\ i N_j \sin\left(\frac{\beta_j}{2}\right) & \cos\left(\frac{\beta_j}{2}\right) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ N_{Substrat} \end{pmatrix} \quad \text{Eq. III 20}$$

En posant :

$$\begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = \prod_{j=1}^L \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{\beta_j}{2}\right) & i \frac{\sin\left(\frac{\beta_j}{2}\right)}{Nj} \\ i N_j \sin\left(\frac{\beta_j}{2}\right) & \cos\left(\frac{\beta_j}{2}\right) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ N_{Substrat} \end{pmatrix} \quad \text{Eq. III 21}$$

On obtient :

$$\begin{pmatrix} E_0^- \\ E_0^+ \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -\frac{1}{N_0} \\ 1 & \frac{1}{N_0} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} \quad \text{Eq. III 22}$$

On peut alors déduire de l'Eq. III 20 les champs E_0^- et E_0^+ et donc déterminer le coefficient de réflexion associé:

$$r = \frac{E_0^-}{E_0^+} = \frac{N_0 - \frac{B}{A}}{N_0 + \frac{B}{A}} \quad \text{Eq. III 23}$$

Le facteur de réflexion est directement lié au coefficient de réflexion par la relation :

$$R = r \cdot r^*$$

On peut alors mettre au point un programme permettant de simuler le comportement des structures synthétisées. Ici, nous connaissons tous les éléments nécessaires : indices optiques des différentes couches et du substrat, épaisseurs des couches, indice du milieu. Les indices optiques sont ceux déterminés par ellipsométrie pour le polymère dans les trois états envisagés : sec, gonflé et collapsé. Pour le wafer de silicium, le verre et le PDMS les indices sont issus de la littérature [76][77]. Les épaisseurs sèches sont mesurées par AFM sur des échantillons témoins. On peut alors comparer nos données expérimentales aux données obtenues par la simulation, sans aucun paramètre ajustable.

3. Discussion expériences-simulation

Les valeurs d'indices ont été soit déterminées dans les parties précédentes par ellipsométrie, soit issues de la littérature. Les épaisseurs sont vérifiées par AFM et ellipsométrie à la fois dans l'air et dans l'eau aux différentes températures. On peut ainsi utiliser des valeurs fiables dans la simulation et vérifier si les calculs rendent bien compte des comportements optiques mesurés.

i. La couche d'or

Nous avons montré dans la première partie que la couche d'or obtenue par pulvérisation cathodique remplit les conditions chimiques et les caractéristiques topologiques nécessaires pour la synthèse de multicouches périodiques et stables. Les propriétés optiques de cette couche sont des éléments clés dans l'obtention de miroir de Bragg stimulable et dans la simulation des spectres. Quel est la dispersion de l'indice optique de telles couches ? Quelles sont les parts de réflexion/transmission aux interfaces ?

La dispersion de l'indice de l'or en couche fine a été extraite à partir de la littérature [78].

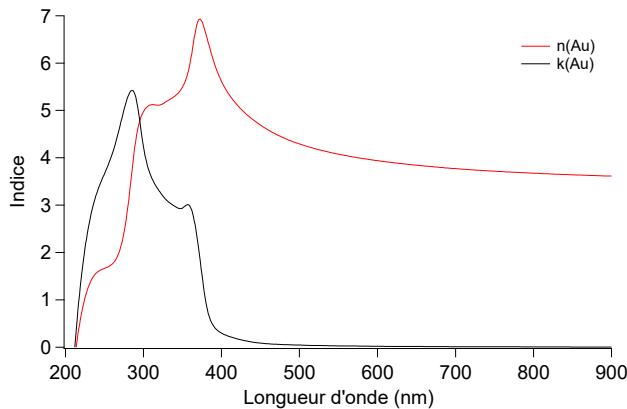


Figure III 30 Courbe de dispersion de l'indice optique d'une couche mince d'or en fonction de la longueur d'onde.

Cette courbe de dispersion sera utilisée dans le programme permettant de simuler les spectres des multicouches. On remarque également la présence d'une partie imaginaire significative de l'indice optique, ce qui signifie que la couche possède une certaine absorption dans cette gamme de longueur d'onde. Cette absorption explique la perte d'intensité du signal dans les spectres en transmission Figure III 26.

Le contraste des interférences est maximal lorsque les intensités des rayons mises en jeu sont les plus proches possible. Il faut donc contrôler la réflexion et la transmission au niveau de la couche d'or. Les valeurs de coefficients de transmission et de réflexion sont mesurées pour différentes épaisseurs d'or déposées par pulvérisation (Figure III 31).

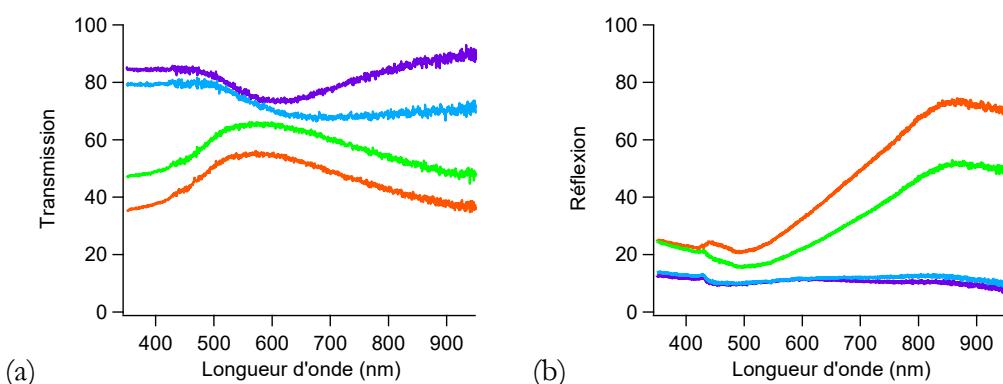


Figure III 31 Spectres de transmission (a) et de réflexion (b) d'une couche d'or déposée par pulvérisation cathodique sur une lame de verre pour plusieurs épaisseurs déposées (violet 3 nm, bleu 4,5 nm, vert 9 nm et orange 12 nm).

On retrouve des valeurs similaires à celles observées dans la littérature [79]. On observe que pour les faibles épaisseurs (3 nm et 4,5 nm) il y a une légère diminution de la transmission autour de 550-600 nm. Cette absorption est due à des plasmons de surface. On perd cet effet lorsque la couche devient plus épaisse (pour 9 nm et 12 nm). Ces courbes

de calibration pour la réflexion et la transmission sont utilisées pour optimiser les interférences lors de la conception des systèmes multicouches. En effet, pour concevoir des miroirs de Bragg performants il faut que les ondes interférentes aient la même amplitude. On rappelle la formule d'une interférence entre deux ondes d'intensités I_1 et I_2 et de différence de phase φ :

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cdot \cos(\Delta\varphi) \quad \text{Eq. III 24}$$

Dans l'Eq. III 24 le contraste des interférences sera maximum si I_1 et I_2 sont le plus proches possible. Il est donc crucial de bien contrôler la répartition de l'intensité incidente entre les réflexions et transmission aux différentes interfaces.

ii. Bi-couches

Pour valider notre modèle on commence par reprendre les données expérimentales mesurées pour les bicouches pNIPAM/Au. Le cas le plus complexe est celui où le polymère est complètement gonflé d'eau, on a alors un échantillon immergé dans un milieu dispersant avec un indice du polymère dépendant du taux de gonflement. La Figure III 32 présente la comparaison entre les données expérimentales et la simulation mise au point à partir du modèle développé dans la partie précédente.

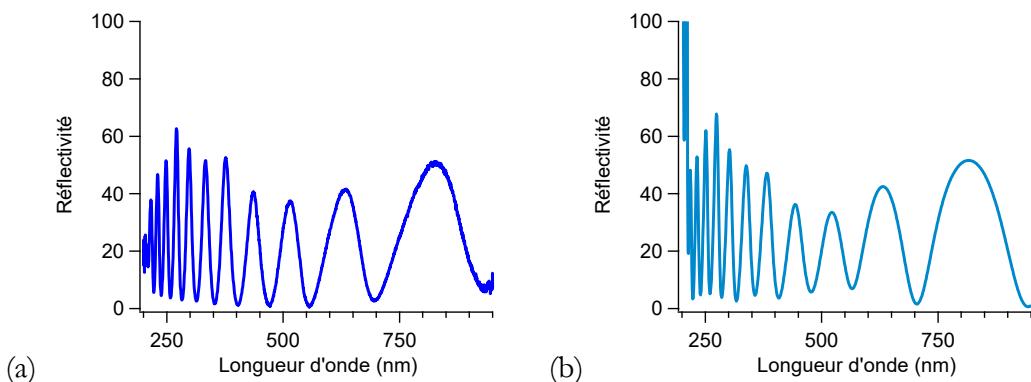


Figure III 32 Spectres expérimentaux (a) et théorique (b) d'une bicouche de pNIPAM (190 nm) / Au 5 nm gonflé à un taux de $g=5,1$ dans l'eau à 20°C.

Sur la Figure III 32, on observe une bonne concordance de la position des maxima et des minima entre la simulation et les données expérimentales ainsi que pour les intensités relatives de pics. On remarque néanmoins une divergence vers 200 nanomètres qui est expliquée par une annulation des indices dans cette gamme. La simulation est donc fiable pour rendre compte des spectres obtenus par une bicouche dans les différents états.

iii. Multicouches

Le but de la simulation est de pouvoir prévoir le comportement des échantillons multicouches et ainsi pouvoir réaliser l'architecture optimale pour le projet considéré. On vérifie donc si les propriétés spectrales obtenues pour les échantillons multicouches sont en accord avec les spectres générés par notre programme.

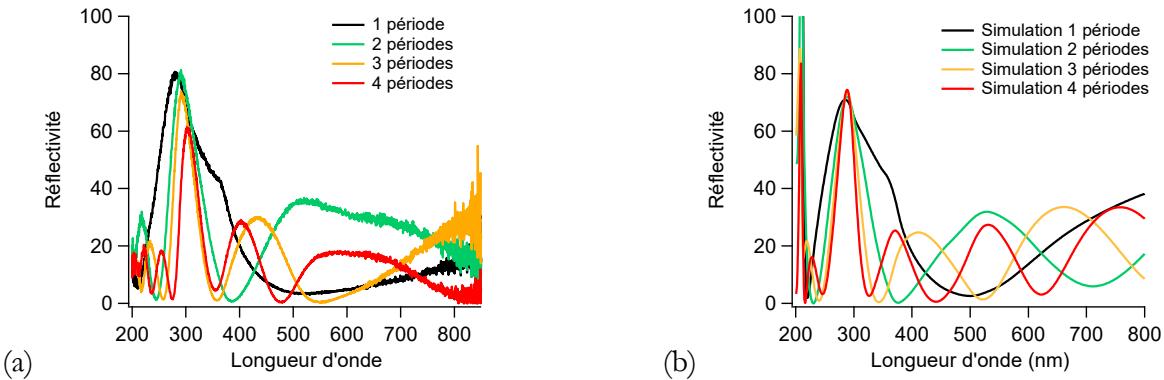


Figure III 33 Evolution des spectres expérimentaux (a) et théoriques (b) de miroir de Bragg pNIPAM (90 nm)/Or (4 nm) en fonction du nombre de périodes.

Sur la Figure III 33, on observe que le maximum de réflexion autour de 300 nanomètres des spectres de la simulation est en accord avec la position des maxima des spectres expérimentaux. La légère diminution d'intensité du pic lors de l'augmentation du nombre de couches peut être expliquée par une légère inhomogénéité d'épaisseur entre les couches. On observe également les mêmes lobes secondaires sur les spectres simulés et expérimentaux, même si ils sont moins bien définis sur les spectres expérimentaux. Ainsi, la simulation permet de bien rendre compte des propriétés optiques des miroirs de Bragg synthétisés dans leur état sec. On observe également que le comportement à grande longueur d'onde est mal décrit ainsi qu'un léger décalage de la position du pic principal avec l'augmentation du nombre de couche.

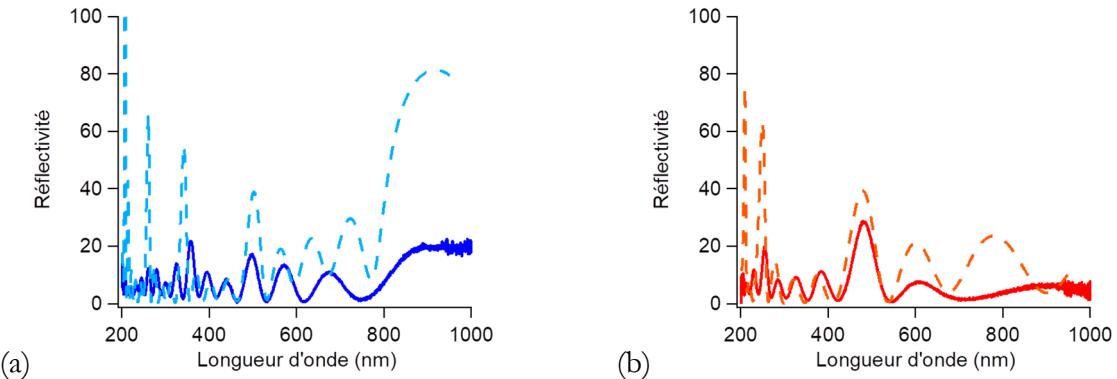


Figure III 34 Comparaison des données issues de la simulation (lignes pointillées) et des expériences (lignes continues) pour un miroir pNIPAM / Au composé de 4 périodes dans les états gonflé (a) et collapsé (b).

Sur la Figure III 34, on constate que la simulation rend bien compte de l'état dégonflé à quelques défauts d'intensité près. En effet, la position des maxima et minima coïncide et l'amplitude du pic principal est similaire. Cependant, dans le cas gonflé on observe des différences entre les deux spectres. Elles peuvent être expliquées par un gonflement inhomogène des couches et donc des couches de polymères qui ne composent plus un réseau périodique. La simulation permet donc de bien prédire les comportements des réseaux synthétisés dans les états sec et effondré. Elle a également mis en lumière un problème d'homogénéité de gonflement au sein de la structure dans l'état gonflé, probablement dû à une sur-réticulation du polymère lors des cycles de chauffage répétés.

E. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons montré la faisabilité des miroirs de Bragg hybrides, pNIPAM-or, modulables avec une variation spectroscopique de grande amplitude. Nous avons mis à profit l'affinité de la chimie thiol-ène avec l'or pour créer des architectures multicouches reproductibles et stables. La couche d'or déposée par pulvérisation cathodique permet un dépôt d'épaisseur contrôlée et répétable. De plus, nous avons montré que l'état de surface de cette couche est peu rugueux et sa structure nanoporeuse permet le passage de l'eau pour gonfler les films d'hydrogel. Nous avons pu mettre en évidence que la présence de la couche d'or ne perturbe pas l'amplitude de gonflement du film d'hydrogel de pNIPAM synthétisé par CLAG. En parallèle, en nous basant sur ce système nous avons mis au point une simulation pouvant rendre compte de la propagation du champ électromagnétique au sein d'une multicouche et ainsi prévoir les spectres des miroirs synthétisés par simulation. Les spectres simulés sont en bon accord avec les résultats expérimentaux relevés pour un faible nombre de couches et dans les états sec et

effondré. La simulation a également permis de mettre en lumière des inhomogénéités de gonflement lors de l'empilement de nombreuses couches. L'étude des propriétés optiques en transmission du revêtement multicouches sur une lame de verre a montré que l'absorption de la couche d'or est très élevée et le signal diminue très rapidement. Ce démonstrateur de concept nous a ainsi permis de développer des méthodes expérimentales de caractérisation systématique ainsi que le modèle optique théorique.

Chapitre IV Miroir de Bragg polymère-oxyde

Dans le chapitre précédent, nous avons montré le potentiel des films d'hydrogel de pNIPAM synthétisés par voie CLAG pour la réalisation de miroirs de Bragg modulables. La couche d'or utilisée présente des intérêts de facilité de mise en œuvre. Cependant, l'absorption optique de la couche d'or pose des problèmes de transparence pour la réalisation de dispositifs fonctionnant en transmission. Dans cette partie, nous étudions la synthèse et l'utilisation d'oxyde de titane comme couche inorganique de haut indice pour la réalisation de miroirs de Bragg stimulables. En effet, l'oxyde de titane est un matériau inorganique d'indice de réfraction élevé (de l'ordre de 2 selon son état chimique) et peu absorbant dans le visible. Plusieurs caractéristiques doivent être respectées pour l'élaboration de cette couche d'oxyde. Tout d'abord, elle doit être compatible avec la chimie thiol-ène utilisée afin d'assurer la stabilité des couches entre elles. Elle doit également être perméable à l'eau afin de permettre le gonflement de la couche de polymère. De plus, l'état de surface des couches obtenues doit être peu rugueux afin de minimiser les phénomènes de diffusion optique et ainsi optimiser les propriétés de réflexion/transmission. Il faudra également caractériser l'indice de réfraction des couches synthétisées. Cet indice sera utile pour les modélisations mises au point précédemment. Enfin, nous caractériserons les propriétés optiques stimulables des miroirs de Bragg hybrides pNIPAM-TiO₂. Les données expérimentales seront confrontées aux simulations.

A. Synthèse du gel de TiO₂

Des études préliminaires sur les suspensions colloïdales de nanoparticules d'oxyde de titane ont été réalisées au sein du laboratoire. L'utilisation de nanoparticules, piégées à haute concentration dans une matrice de polymère, permet d'atteindre un indice de réfraction relativement élevé (de l'ordre de 2). Cependant, les échantillons obtenus sont très hétérogènes et on observe des phénomènes de diffusion optique très marqués. Cette méthode n'a donc pas été retenue pour la réalisation de la couche d'oxyde de titane. La seconde méthode étudiée est la voie sol-gel. Cette méthode repose sur la formation d'une solution d'oxo clusters de titane, colloïdes de tailles nanométriques. Le dépôt par spin-coating de cette solution permet la formation d'une couche d'oxyde de titane non diffusante par évaporation du solvant. Dans cette partie, nous détaillons la synthèse et la caractérisation des couches obtenues, ainsi que les moyens mis en œuvre pour rendre la couche compatible avec la chimie thiol-ène utilisée dans nos systèmes.

1. Synthèse sol-gel

Le procédé sol-gel, initialement développé pour le verre de silice, permet de synthétiser des verres à des températures très inférieures à la température de fusion. La synthèse de type sol-gel consiste en une succession de réactions simples (hydrolyse et condensation) à basse température (entre 30°C et 150°C) permettant une polymérisation inorganique. Cette basse température permet l'incorporation de molécules organiques au sein de la structure sans leur dégradation au cours des cycles thermiques. On peut alors réaliser des polymères inorganiques totalement adaptés à l'application recherchée. Deux étapes principales sont mises en jeu. Une étape d'initiation, au cours de laquelle les précurseurs de titane sont activés et des oligomères de taille nanoscopique, appelés les oxo clusters, sont formés. Suit une étape de propagation qui s'apparente à une polymérisation inorganique de ces oxo clusters après l'évaporation du solvant (Figure IV 1) [80][81][82].

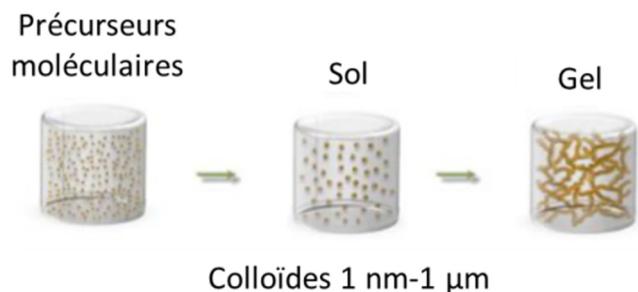


Figure IV 1 Représentation schématique des étapes d'initiation et de propagation de la synthèse par voie sol-gel.

Le protocole s'inspire de la synthèse de films hybrides proposée par Su et al. [83]. La synthèse est réalisée dans du butanol sous atmosphère inerte. Tout d'abord, on introduit le butoxyde de titane, puis on ajuste le pH à 1 avec de l'acide chlorhydrique. Une fois la solution activée, on ajoute le 3-(triméthoxysilyl)propyl méthacrylate (MSMA) et on chauffe à 60°C pour amorcer la réaction (Figure IV 2). L'ajout du 3-(triméthoxysilyl)propyl méthacrylate (MSMA) permet de fonctionnaliser l'oxyde de titane en vue de la réaction thiol-ène. La solution obtenue est ensuite conservée à 5°C jusqu'à son utilisation.

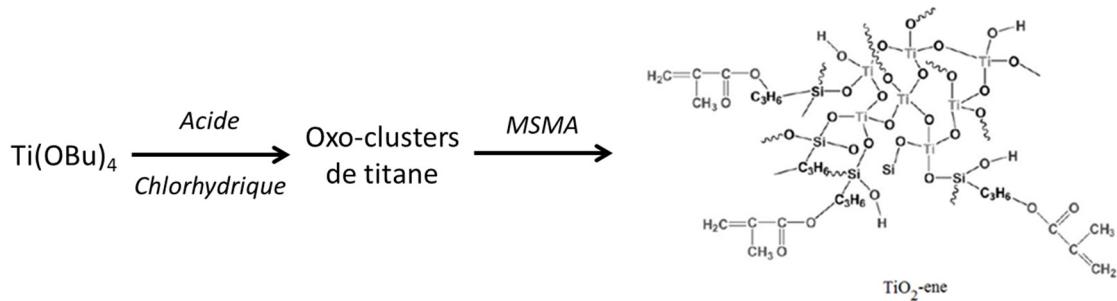


Figure IV 2 Synthèse de la solution de $\text{TiO}_2\text{-MSMA}$ [83].

Plusieurs solutions de précurseurs sont ainsi préparées en modifiant le rapport stoechiométrique entre le précurseur de titane et la fonction organique. Ces différentes solutions sont ensuite utilisées pour étudier l'influence de l'augmentation du nombre de fonctions « ène » disponibles sur le gonflement et sur la compatibilité des couches d'oxyde de titane avec le polymère.

2. Épaisseur des couches d'oxyde

Les solutions sont déposées par spin-coating, à une vitesse de 3000 tours par minute pendant 30 secondes, sur des wafers de silicium préalablement fonctionnalisés. Les films sont ensuite introduits dans l'étuve à 150°C pendant 12 heures pour activer la réaction click thiol-ène et ainsi assurer un greffage covalent avec le substrat. Après l'étape de chauffage, les échantillons sont lavés dans un bain de méthanol puis séchés sous flux d'azote. Des séries d'échantillons sont réalisées en faisant varier la concentration de la solution spin-coatée pour établir des courbes d'étalonnage de l'épaisseur (Figure IV 3). Les échantillons sont rayés avec une lame de rasoir et la hauteur de la marche obtenue est mesurée par AFM.

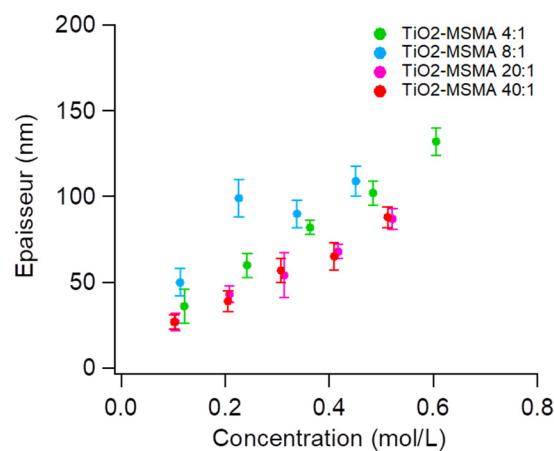


Figure IV 3 Épaisseur de la couche d'oxyde de titane obtenue en fonction de la concentration dans la solution spin-coatée pour différents ratio $\text{TiO}_2\text{:MSMA}$.

Sur la Figure IV 3, on observe une croissance relativement linéaire de l'épaisseur déposée avec la concentration dans la gamme de concentration explorée. De plus, le rapport stœchiométrique entre précurseur de titane et partie organique ne semble pas avoir un effet significatif sur l'épaisseur du film. L'épaisseur, obtenue avec les solutions diluées, balaye ainsi une gamme allant d'une dizaine de nanomètres à environ 150 nanomètres. Ces épaisseurs sont compatibles avec celles recherchées pour la conception des miroirs de Bragg ayant des bandes caractéristiques dans la gamme de longueur d'onde du visible. De plus, on observe visuellement une nette diminution de la diffusion par rapport à l'utilisation de suspensions colloïdales (Figure IV 4).

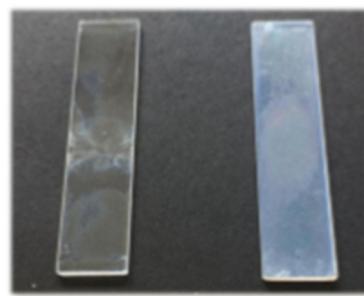


Figure IV 4 Film de $\text{TiO}_2\text{-MSMA}$ (à gauche) et film obtenu avec une suspension colloïdale de nanoparticules d'oxyde de titane (à droite). Les deux films ont une épaisseur de l'ordre de 100 nanomètres.

La topologie de surface est caractérisée par microscopie électronique à balayage (MEB) et par AFM comme présenté en Figure IV 5. On constate une diminution significative de la rugosité de surface dans le cas de la synthèse des films d'oxyde de titane par voie sol-gel par rapport à l'utilisation de nanoparticules commerciales. En effet la rugosité, de l'ordre de la centaine de nanomètres dans le cas des nanoparticules commerciales, diminue jusqu'à quelques nanomètres dans le cas du film obtenu par voie sol-gel. Ainsi, la synthèse par voie sol-gel permet la réalisation d'une couche d'oxyde de titane non diffusante d'épaisseur contrôlée, stable et greffée de façon covalente sur un substrat fonctionnalisé.

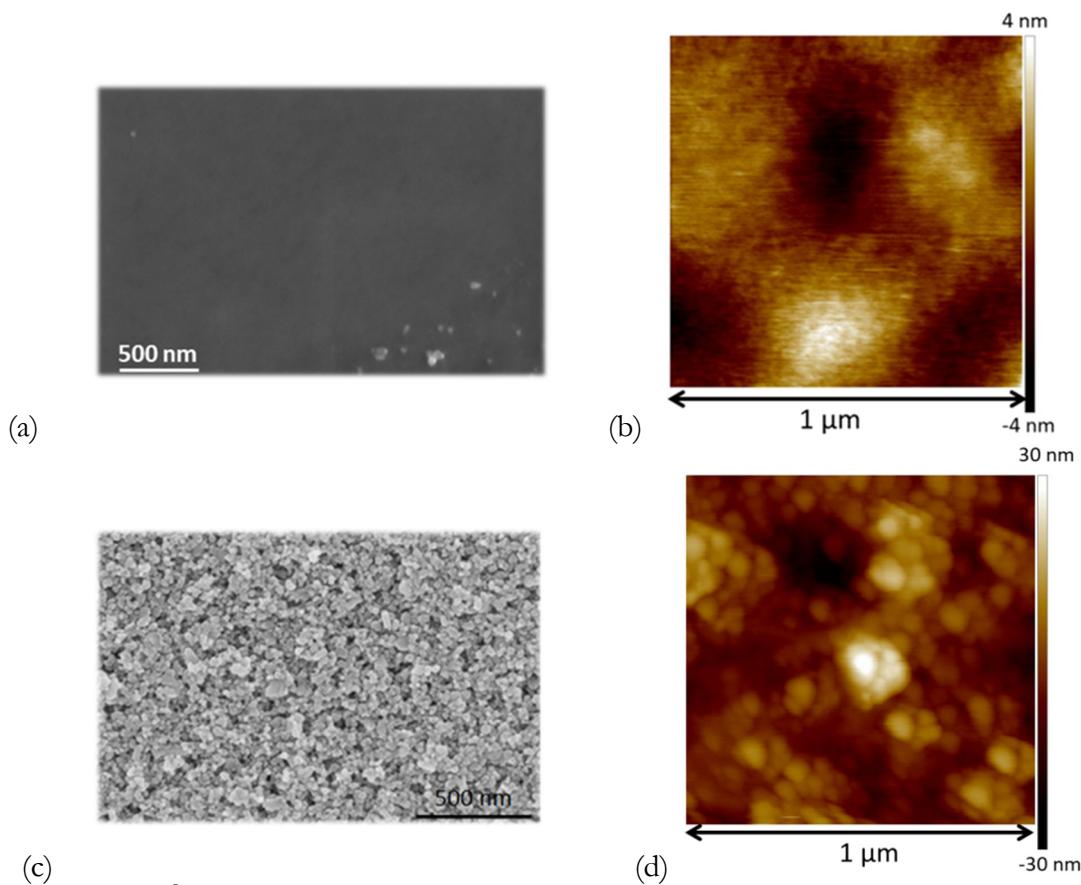


Figure IV 5 État de surface d'un film de TiO₂ MSMA imité par MEB (a) et par AFM (b). État de surface d'un film obtenu à partir d'une suspension colloïdale de nanoparticules d'oxyde de titane imité par MEB (c) et par AFM (d).

L'indice de réfraction de la couche de d'oxyde de titane synthétisée par voie sol-gel est un paramètre crucial pour les propriétés des miroirs de Bragg. Nous l'avons par conséquent déterminé par ellipsométrie pour différents rapports stoechiométriques entre le précurseur de titane et la fonction organique (Figure IV 6).

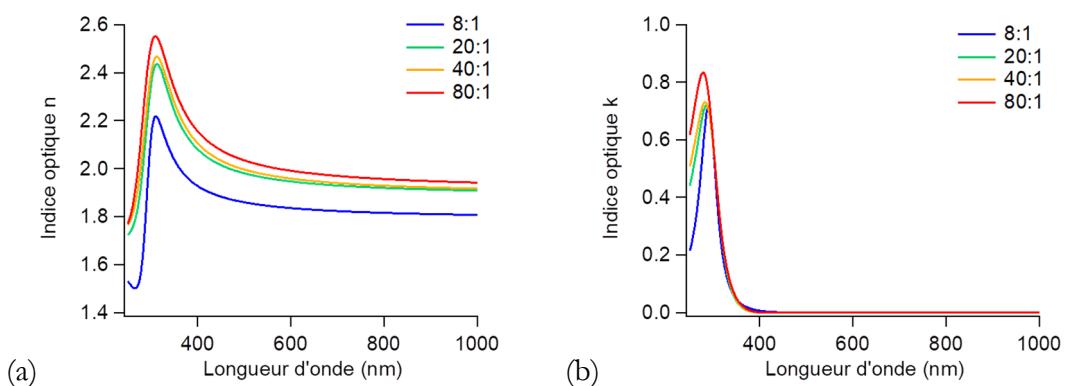


Figure IV 6 Indices de réfraction, partie réelle (a) et partie imaginaire (b), mesurés par ellipsométrie pour des films d'oxyde de titane synthétisés par voie sol-gel pour différents ratios TiO₂-MSMA.

Sur la Figure IV 6, on mesure des indices de réfractions entre 1,8 et 2,0 en fonction du rapport stœchiométrique entre le précurseur de titane et la partie organique. Ces indices sont en accord avec les valeurs d'indices obtenues dans la publication de Su et al. [83] et proches de ceux obtenus avec d'autres méthodes de synthèse décrites dans la littérature [84][85][86]. En utilisant une loi de mélange linéaire (présentée dans le Chapitre II) entre un matériau organique typique (d'indice de réfraction de 1,4) et une référence pour l'oxyde de titane, on peut reconstituer la courbe de dispersion de l'indice du matériau synthétisé. Pour la référence d'indice de l'oxyde titane nous avons choisi d'utiliser l'indice mesuré pour une synthèse contenant très peu de fonctions organiques. En effet, les données trouvées dans la littérature pour l'oxyde de titane sont très variables en fonction de la méthode de synthèse [86][87]. On utilise ainsi des valeurs représentatives de la synthèse et de la mise en forme de la couche.

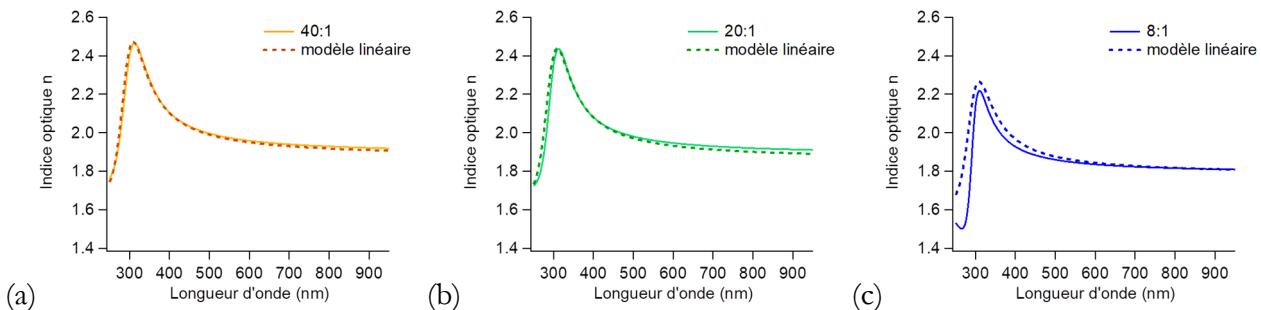


Figure IV 7 Spectres de dispersion de l'indice de réfraction (ligne pleine) et spectres théoriques obtenus avec le modèle de mélange linéaire (ligne pointillée) associés pour les différentes synthèses réalisées.

Sur la Figure IV 7 on observe une très bonne concordance entre le modèle de mélange linéaire et les données expérimentales. Cette observation est particulièrement vraie pour les synthèses dans lesquelles le taux de fonction organique est faible (a) et (b). Pour la courbe (c), on observe une légère divergence du modèle linéaire avec les données expérimentales aux faibles longueurs d'ondes (250-450 nanomètres), l'indice de réfraction étant sur-estimé. Cette divergence du modèle peut s'expliquer en supposant que l'augmentation de la proportion de partie organique s'accompagne de la formation de domaines organiques au sein de la structure jusqu'alors quasi-homogène. Cette hétérogénéité aurait alors pour effet de diminuer l'indice de réfraction du matériau. Afin d'améliorer le modèle, nous avons appliqué la théorie proposée par Lorentz-Lorenz, utilisée dans le Chapitre II pour la détermination de l'indice du pNIPAM.

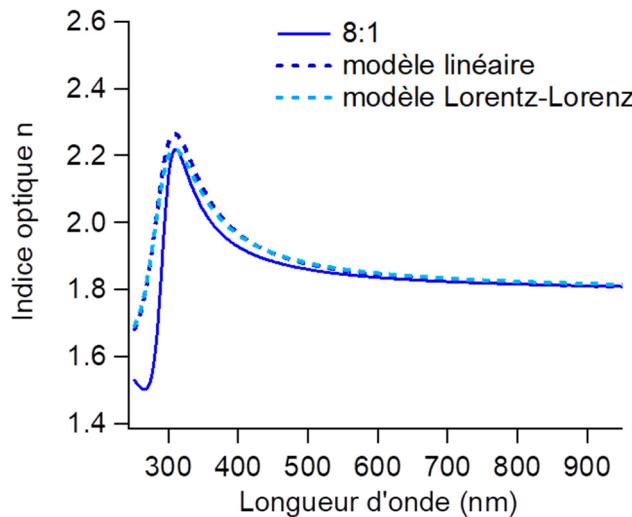


Figure IV 8 Spectre de dispersion de l'indice de réfraction (ligne pleine) pour un ratio de $\text{TiO}_2\text{:MSMA}$ de 8:1. Les pointillés représentent les valeurs théoriques obtenues avec le modèle linéaire et celui de Lorentz-Lorenz.

On observe sur la Figure IV 8 que le modèle de Lorentz-Lorenz apporte une légère amélioration dans l'approximation dans le domaine autour du pic d'indice de réfraction (entre 300 et 400 nanomètres) mais ne permet pas d'améliorer l'ajustement en dessous de 300 nanomètres.

On rappelle que dans le Chapitre II, nous avons déterminé l'indice optique de la couche d'hydrogel de pNIPAM, celle-ci est comprise entre 1,36 et 1,48 en fonction de son taux de gonflement. Ainsi, en utilisant un système pNIPAM/ $\text{TiO}_2\text{:MSMA}$, un contraste d'indice de réfraction relativement important est obtenu, notamment comparé à des travaux de la littérature qui utilise des systèmes polymère:polymère présentant de faibles différences d'indices [18]. De plus, la partie imaginaire de l'indice de réfraction (Figure IV 6 (b)) montre une faible absorbance de la couche d'oxyde de titane dans le domaine visible comparé aux couches d'or utilisée au chapitre précédent. Cette faible valeur du coefficient d'absorption est une propriété essentielle pour la réalisation de dispositifs en transmission.

B. Bicouches polymère : TiO_2

Pour étudier la faisabilité de systèmes optiques modulables pNIPAM/ $\text{TiO}_2\text{:MSMA}$ par voie sol-gel plusieurs paramètres sont importants. Nous démontrons tout d'abord la stabilité de l'assemblage de deux couches superposées de polymère et d'oxyde de titane. Puis, dans un second temps nous étudions les propriétés de gonflement de la couche d'hydrogel en confinement entre le substrat et la couche d'oxyde déposée. Enfin, les

propriétés optiques de ce système sont mesurées par spectrométrie et comparées aux simulations.

1. Compatibilité des couches

Les échantillons sont réalisés par dépôts successifs : une couche de pNIPAM est synthétisée par la stratégie CLAG, puis lavée. On dépose ensuite une couche d'oxyde de titane par voie sol-gel. Les échantillons sont alors clivés en utilisant un stylo à pointe diamant pour être observés sur la tranche à 45° au MEB en Figure IV 9.

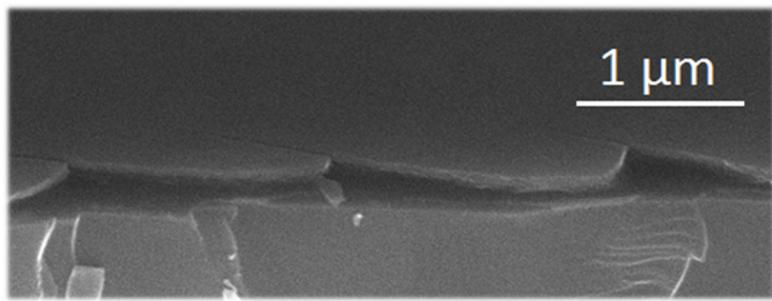


Figure IV 9 Observation au microscope électronique de la superposition d'une couche de pNIPAM (130 nanomètres) et d'une couche d'oxyde de titane (70 nanomètres) sur un wafer de silicium.

Sur la Figure IV 9, on observe une frontière nette entre les deux couches, ce qui met en évidence la non pénétration des précurseurs de titane au sein de l'hydrogel. De plus, ces images de microscopie ayant été réalisées après lavage dans l'eau, cela montre un greffage covalent de la couche d'oxyde sur le polymère qui résiste aux cycles de gonflement. Ces éléments prouvent le succès de la synthèse d'une bicouche stable d'hydrogel de pNIPAM et d'oxyde de titane.

2. Gonflement de la bicouche

Pour étudier la perméabilité de la couche d'oxyde de titane à l'eau et son influence sur le gonflement, on réalise des bicouches pNIPAM/oxyde de titane avec des épaisseurs variables de titane. Le taux de gonflement est ensuite déterminé par mesure AFM dans l'eau à 20°C en Figure IV 10.

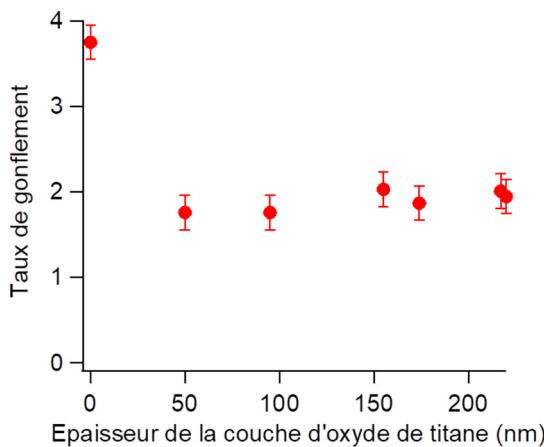


Figure IV 10 Gonflement en fonction de l'épaisseur de titane-MSMA (4 :1) déposée sur la couche de pNIPAM.

Sur la Figure IV 10, on observe une diminution très importante du gonflement en présence de la couche d'oxyde de titane. En effet on passe de 400% de gonflement en l'absence de la couche d'oxyde à environ 200% en présence de la couche d'oxyde pour toutes les épaisseurs. La diminution de l'amplitude de gonflement en présence de la couche d'oxyde de titane pourrait être dommageable pour la réalisation de miroirs de Bragg à fort décalage spectral. Elle s'explique par un effet de confinement de la couche de polymère. En effet, le greffage covalent au niveau de l'interface polymère/oxyde de titane contraint l'hydrogel et diminue son gonflement. Ce phénomène rappelle les effets de confinement observés pour de faibles épaisseurs de pNIPAM sur des wafers de silicium développés dans le Chapitre II. Ainsi, la densité de greffage à cette interface est un paramètre crucial influençant le gonflement de la couche de polymère confinée. C'est pourquoi nous avons étudié l'influence du rapport stœchiométrique de la fonction organique au sein de la couche de titane sur le gonflement, que nous présentons à présent.

i. Influence du taux de fonctions organiques

Pour étudier l'influence du taux de fonctions organiques, nous avons réalisé des mesures du taux de gonflement dans l'eau à 20°C pour des échantillons composés d'une couche de polymère d'épaisseur variable et d'une couche d'oxyde de titane à différents rapports stœchiométriques précurseur de titane / fonction organique. Les résultats sont reportés en Figure IV 11.

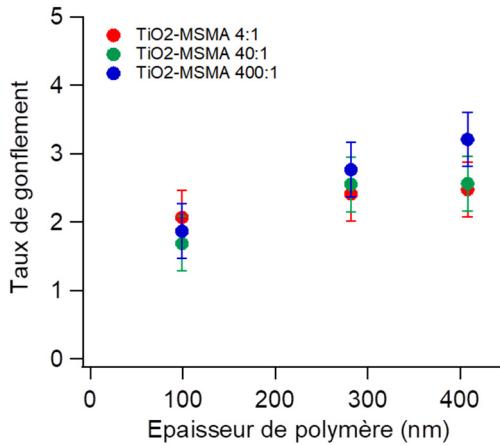


Figure IV 11 Taux de gonflement d'une bicouche de pNIPAM / oxyde de titane en fonction de l'épaisseur de polymère sec déposée pour différents rapports précurseurs : fonction organique dans la couche d'oxyde.

Sur la Figure IV 11, on constate une augmentation du gonflement avec la diminution de la quantité de fonction organique dans la couche d'oxyde de titane. On explique cette augmentation du gonflement par une diminution de la densité de greffage au niveau de l'interface polymère/oxyde de titane. Ainsi, en diminuant le nombre de fonctions réactives dans la couche d'oxyde de titane, on parvient à réduire la densité de greffage du polymère au niveau de cette interface. Cette diminution de sites réactifs permet de diminuer les contraintes au niveau de l'interface. Ce contrôle de la fonctionnalité de la couche d'oxyde de titane permet alors de regagner un gonflement de plus de 300% dans l'eau à 20°C.

3. Propriétés optiques

Dans cette partie, nous étudions les propriétés optiques obtenues avec un assemblage d'une couche d'hydrogel de pNIPAM et d'une couche d'oxyde de titane synthétisée par voie sol-gel. La modification du rapport précurseur de titane / fonction organique ayant une forte influence sur l'interaction polymère-couche inorganique, nous nous intéressons à son influence sur les propriétés stimulables. De plus, nous avons montré que l'indice optique varie considérablement avec la composition de la couche inorganique. Ainsi, il est important d'étudier l'influence de ces deux paramètres sur les propriétés optiques obtenues avec le système pNIPAM/TiO₂:MSMA.

i. Propriétés optiques stimulables

Dans un premier temps, on étudie le maintien des propriétés thermo-stimulables du pNIPAM et à la modulation optique accessible en utilisant le couple pNIPAM/TiO₂:MSMA. On étudie donc par spectroscopie une bicouche composée de

pNIPAM et d'oxyde de titane dans l'air et dans l'eau à différentes températures. Les résultats sont présentés en Figure IV 12.

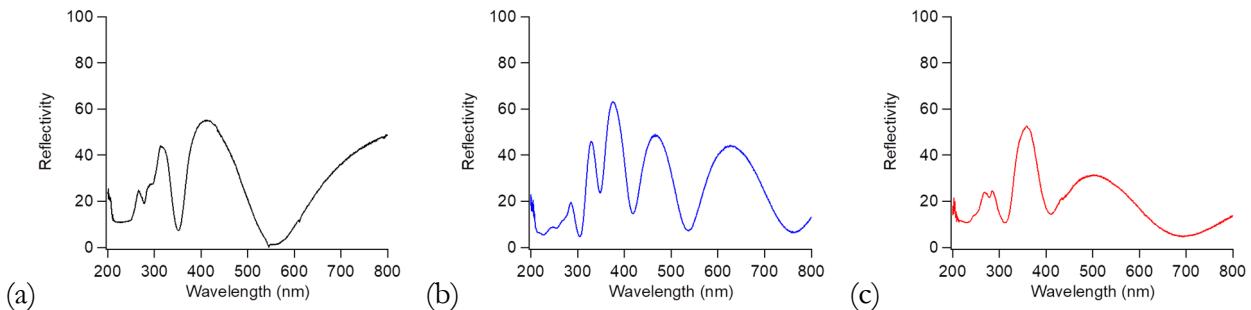


Figure IV 12 Spectres de réflectivité d'une bicouche de pNIPAM/TiO₂:MSMA (40:1) sur un wafer de silicium dans l'air (a) et dans l'eau à 20°C (b) ainsi qu'à 40°C (c).

Sur la Figure IV 12 on observe un décalage de plusieurs centaines de nanomètres des spectres entre l'état gonflé dans l'eau à 20°C (b) et l'état effondré à 40°C (c). De plus, on constate que la position des pics dans l'état effondré est proche de celle dans l'état sec. Cela signifie que, comme attendu, dans l'état effondré le polymère expulse la quasi-totalité de l'eau qu'il contenait dans l'état gonflé. Cette proximité des pics indique un dégonflement quasi-total du film d'hydrogel de pNIPAM lors du chauffage de la structure. Au cours des expériences, la cinétique du chauffage utilisée étant lente (plusieurs dizaines de minutes) nous n'avons pas été en mesure d'observer un effet cinétique du dégonflement du polymère.

Par ailleurs, à l'aide des indices optiques mesurés précédemment pour les différentes compositions d'oxyde de titane nous avons pu utiliser la simulation mise au point dans le Chapitre III. Cela nous a permis de déterminer le gonflement de la couche de pNIPAM par spectroscopie.

Sur la Figure IV 13, on constate une très bonne concordance entre le spectre expérimental et le spectre simulé. Ici la simulation est réalisée pour un taux de gonflement de 3,4 ce qui est en accord avec les résultats obtenus par AFM. La légère différence observée aux faibles longueurs d'onde (<300 nanomètres) s'explique par le pic de l'indice de réfraction de l'oxyde de titane obtenue dans cette gamme de longueur d'onde. Cependant, pour l'étude du domaine visible, qui nous intéresse principalement ici, le modèle convient parfaitement et permet une détermination des amplitudes de gonflement.

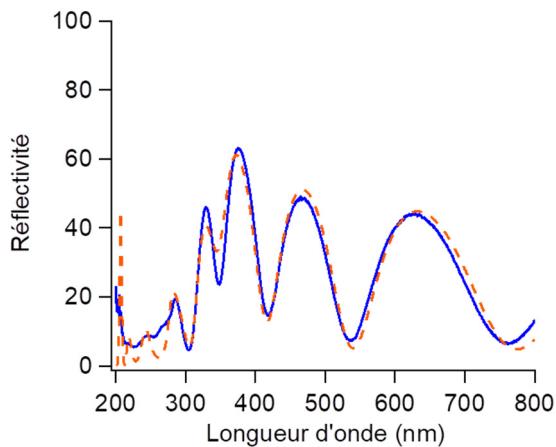


Figure IV 13 Spectre de réflexion d'une bicouche de pNIPAM/TiO₂:MSMA (40:1) sur un wafer de silicium dans l'eau à 20°C (ligne continue bleue) et simulation d'une bicouche de pNIPAM de 150 nanomètres et d'une couche d'oxyde de titane de 80 nanomètres (ligne pointillée rouge).

ii. Influence du taux de fonctions organiques

Nous avons également étudié les propriétés spectroscopiques pour des échantillons ayant des rapports précurseurs de titane : fonction inorganique variables. Les résultats sont présentés sur la Figure IV 14.

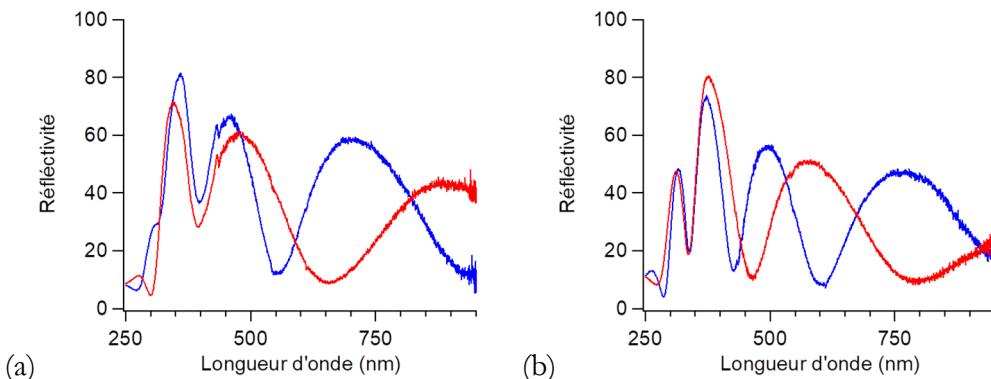


Figure IV 14 Bicouche de pNIPAM 100 nm et d'oxyde de titane par voie sol gel pour différents rapport TiO₂:MSMA: 8:1 (a), 40:1 (b). La ligne continue bleue correspond au spectre réalisé dans l'eau à 20°C et la ligne rouge correspond à celui réalisé dans l'eau à 40°C.

Sur la Figure IV 14, on peut constater que la diminution de la quantité de fonctions organiques améliore le contraste. Cette tendance s'explique par l'augmentation de l'indice optique de la couche de titane, observée en Figure IV 6 (a), ce qui entraîne une différence d'indices plus marquée au niveau des interfaces. De plus, les décalages spectroscopiques sont également plus importants pour des quantités de fonctions organiques plus faibles (on observe davantage de maxima et minima sur l'ensemble du spectre mesuré). Ce décalage

spectral est directement relié à l'épaisseur de la couche et donc au gonflement de celle-ci dans son état gonflé comme nous l'avons montré précédemment. Ainsi les propriétés optiques mesurées sont en accord avec l'étude du gonflement réalisées par AFM sur la Figure IV 11. Ces éléments nous font tendre à diminuer le plus possible la partie organique. Cependant, pour de très faibles teneurs organiques on constate que la couche devient fragile : pour des couches fines d'oxyde de titane synthétisées avec des rapports $\text{TiO}_2:\text{MSMA}$ de l'ordre de 400:1, on observe des fissures dans la couche, comme le montre la Figure IV 15. Ce phénomène peut être expliqué par la souplesse apportée par la partie organique dans la structure sol-gel : en diminuant la quantité de fonction organique, on rigidifie progressivement le matériau, il devient alors de plus en plus fragile. Pour cette raison, il ne semble pas judicieux de diminuer indéfiniment la quantité de fonctions organiques au sein de la solution d'oxo-cluster de titane.

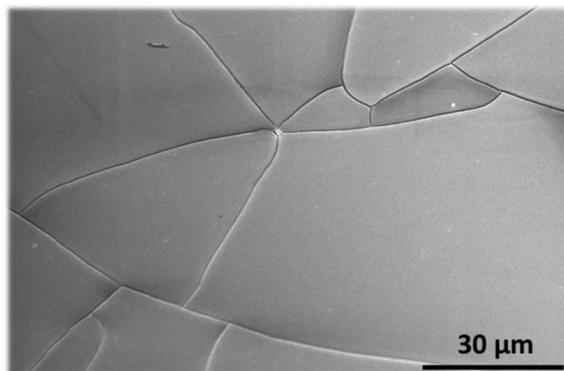


Figure IV 15 Etat de surface d'une couche d'oxyde de titane avec un rapport 400:1 observée au microscope électronique à balayage.

Dans cette partie, nous avons étudié les couches de titane synthétisées par voie sol-gel pour réaliser une couche haut indice dans les structures de miroirs de Bragg. Lors de la synthèse des oxo-clusters des fonctions « ène » ont été ajoutées afin d'assurer un greffage covalent avec la couche de polymère. Ainsi, nous avons pu synthétiser des bicouches de pNIPAM et d'oxyde de titane permettant une amplitude de gonflement de l'ordre de 300% et dont les propriétés optiques sont modulables en fonction de la température. De plus, les spectres expérimentaux sont en accord avec les spectres simulés. Nous avons montré que le taux de fonctionnalisation doit être choisi avec grande attention afin de ne pas contraindre trop fortement la couche de polymère. En effet, pour une concentration trop importante de fonctions « ène » dans la couche inorganique, les effets de densité de greffage deviennent très importants et contraignent fortement le gonflement du polymère. D'autre part, nous avons constaté que la présence d'une certaine quantité de fonctions

organiques est aussi nécessaire pour éviter une trop grande fragilité de la couche d'oxyde. Nous avons pu déterminer qu'un rapport de 40:1 entre précurseurs de titane et fonction organique est un bon compromis entre fragilité et optimisation des propriétés optiques et de gonflement. Ainsi, le contrôle de la synthèse de la couche d'oxyde de titane est un paramètre clé pour la mise au point de miroirs de Bragg stimulables stables. Nous allons maintenant étudier la réalisation et la caractérisation de multicouches pNIPAM : TiO₂ MSMA.

C. Multicouches polymère : TiO₂

Nous avons montré que le nombre de couches et la différence d'indice entre les couches sont les critères clés afin de réaliser des miroirs de Bragg avec une bonne sélectivité spectrale. Dans le chapitre précédent, nous avons pu étudier l'indice de la couche d'oxyde de titane et déterminer que ce matériau est un bon candidat du point de vue optique, il est transparent dans le visible et possède un indice de réfraction relativement élevé (entre 1,8 et 2,2 en fonction de sa composition). Dans cette partie, nous réalisons des systèmes multicouches à partir d'hydrogel de pNIPAM et d'oxyde de titane obtenus par voie sol-gel. Tout d'abord, il faut vérifier la non interpénétration et la stabilité des couches au sein de l'architecture multicouche. Puis, dans un second temps, nous étudions les capacités modulables du système en réponse à un stimulus (ici la température). A partir des spectres expérimentaux et de la simulation nous pourrons ensuite analyser le comportement de gonflement des couches au sein de cette architecture particulière. Et enfin, nous étudierons les propriétés de multicouches pNIPAM/TiO₂MSMA déposées sur une lame de verre en transmission.

1. Architecture multicouches

Nous avons réalisé des échantillons multicouches alternés de pNIPAM par chimie CLAG et d'oxyde de titane sol-gel sur wafer de silicium. Afin de vérifier la structure périodique des échantillons, nous avons clivé les échantillons afin de ne pas être gêné par les effets de bord et observer la tranche à 45° en microscopie électronique à balayage (Figure IV 16).

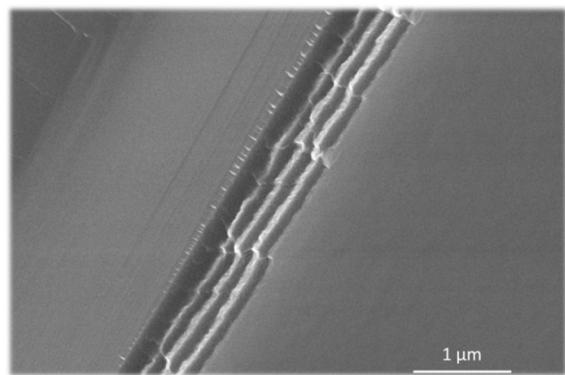


Figure IV 16 Image de 4 périodes de pNIPAM/oxyde de titane sur wafer de silicium (situé à gauche sur l'image) observée à 45° au microscope électronique à balayage.

Sur la Figure IV 16, on observe une structure lamellaire alternée très bien définie. Les couches de polymère et d'oxyde de titane sont périodiques et reproductibles lors des dépôts successifs. Le très bon contraste observé entre la couche de polymère (en sombre) et la couche d'oxyde de titane (en clair) permet d'affirmer que lors des dépôts successifs il n'y a pas d'interpénétration des couches. Ainsi on parvient à réaliser des multicouches alternées avec de fortes fluctuations d'indice optique.

2. Propriétés optiques stimulables

Afin d'étudier les propriétés optiques modulables des multicouches pNIPAM / TiO_2 :MSMA, on réalise des expériences de spectroscopie sur des échantillons déposés sur des lames de verres. Les résultats sont présentés en Figure IV 17.

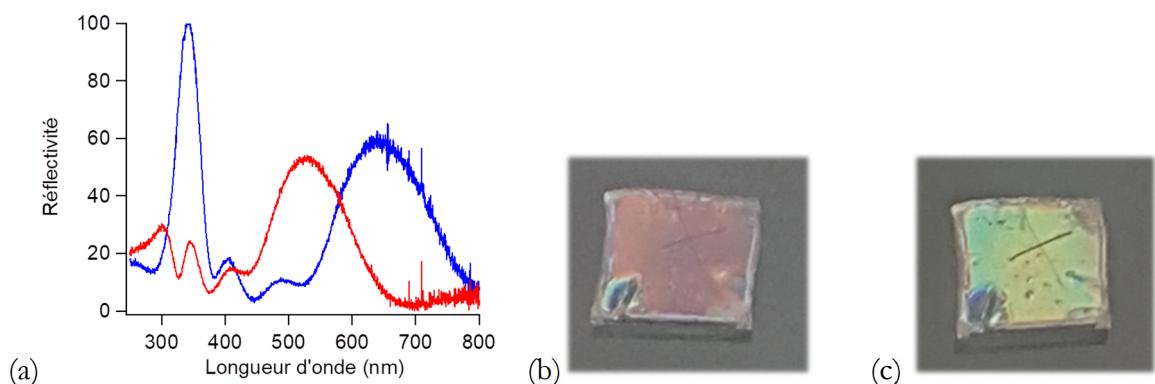


Figure IV 17 (a) Spectre de réflexion d'un miroir de Bragg composé de 4 périodes de pNIPAM et de TiO_2 :MSMA (40:1) déposées sur une lame de verre dans l'eau à 20°C (ligne continue bleue) et dans l'eau à 40°C (ligne continue rouge). Photographie de l'échantillon dans l'eau à 20°C (b) et dans l'eau à 40°C (c).

Sur la Figure IV 17 on observe un décalage de l'ordre principal d'environ 200 nanomètres entre l'état gonflé et l'état effondré. Cette performance est comparable aux

décalages spectraux observés dans la littérature pour des systèmes hybrides organiques-inorganiques [88][89][90]. De plus, le contraste observé est très intense grâce à la différence d'indice optique importante entre les couches de pNIPAM et les couches d'oxyde de titane. En effet, pour des systèmes similaires les contrastes sont généralement inférieurs, par exemple le système développé par K.Gleason [90] qui utilise également un hybride oxyde de titane/polymère (indice de 1,8/1,5) atteint des pics de réflectivité de l'ordre de 40%. On constate, malgré les bonnes performances de ce système, que le décalage spectral est inférieur à celui attendu après les expériences préliminaires réalisées dans la première partie de ce chapitre. En utilisant la simulation mise au point avec les indices de réfraction mesurés on peut déterminer le taux de gonflement des couches dans ces différents états.

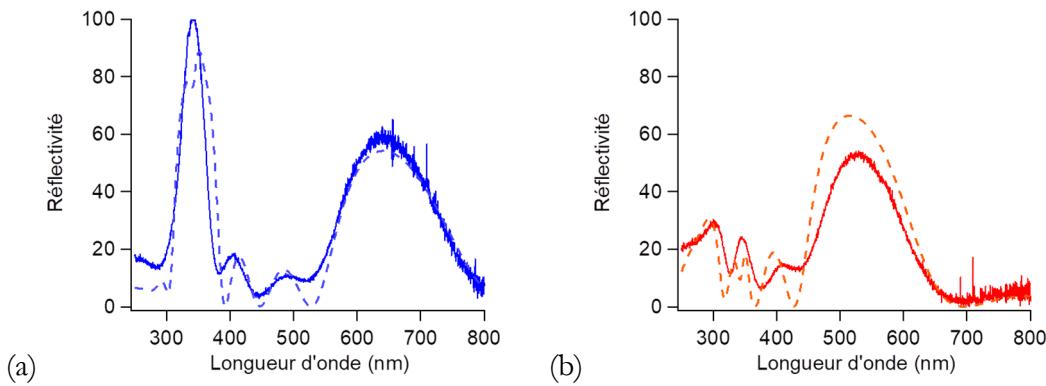


Figure IV 18 Spectres expérimentaux (ligne continue) et spectres simulés (lignes pointillées) pour un miroir de Bragg composé de 4 périodes de pNIPAM et de TiO₂:MSMA (40:1) déposées sur une lame de verre dans l'eau à 20°C (a) et dans l'eau à 40°C (b). Pour les spectres simulés les valeurs de gonflement sont de 200% dans l'eau à 20°C (a) et de 140% dans l'eau à 40°C (b).

Sur la Figure IV 18, on détermine un gonflement de l'ordre de 200% dans l'eau à 20°C et de 140% dans l'état effondré à 40°C. On observe cependant une conservation du contraste dans l'état gonflé ce qui est le signe d'un gonflement uniforme sur l'ensemble des couches de pNIPAM. En réalisant des expériences de spectroscopie en transmission présentées en Figure IV 19 on retrouve les longueurs d'ondes réfléchies par la structure de Bragg. De plus, on n'observe pas de bandes d'absorption supplémentaires, ce qui montre que le système réalisé est bien transparent dans le visible en dehors des bandes de Bragg. En effet la bande de réflexion mesurée à 60% autour de 600-700 nanomètres sur le spectre de la Figure IV 18 coïncide avec la bande d'absorption mesurée sur le spectre en Figure IV 19 (bleu). Le léger décalage observé entre la position du pic d'absorption et celui de réflexion est explicable par la présence possible d'une légère inclinaison de l'échantillon lors de l'expérience de transmission. De plus, la mesure de la température est réalisée dans deux

dispositifs expérimentaux différents. L'un est contrôlé par un bain thermique et l'autre par une plaque chauffante une différence de température au niveau de l'échantillon est possible. Cette différence de température au niveau de l'échantillon peut alors provoquer une légère modification de l'épaisseur des couches de pNIPAM et donc de la position des pics spectroscopiques. On a ainsi réalisé un revêtement sur une lame de verre permettant de conserver sa transparence dans le domaine visible et possédant une bande d'absorption modulable par la température dans cette gamme de longueur d'onde.

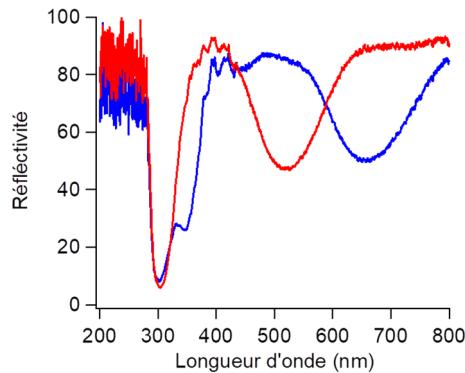


Figure IV 19 Spectre de transmission d'un miroir de Bragg composé de 4 périodes de pNIPAM et de TiO₂:MSMA (40:1) déposées sur une lame de verre dans l'eau à 20°C (ligne bleue) et dans l'eau à 40°C (ligne rouge).

D. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré que l'utilisation de l'oxyde de titane synthétisé par voie sol-gel permet la réalisation de miroirs de Bragg stimulables quand on le combine avec des films d'hydrogel de pNIPAM. De plus, le contrôle de la composition lors de la synthèse du précurseur oxo-cluster permet de modifier l'indice et le taux de fonctions organiques disponibles pour le greffage covalent du polymère. Ainsi, nous sommes parvenus à synthétiser des couches d'oxyde de titane reproductibles, uniformes et ayant un indice optique variant entre 1,8 et 2,2 dans le domaine visible. La couche d'oxyde de titane a donc pu être utilisée comme matériau haut indice pour la réalisation de miroirs de Bragg avec le pNIPAM. Nous avons également montré que le taux de fonctions organiques dans la structure de la couche inorganique joue un rôle crucial pour le greffage du gel de pNIPAM. En effet, si la densité de greffage est très importante cela crée des contraintes sur le film d'hydrogel et diminue ses performances de gonflement. Nous avons pu également mettre en évidence qu'un minimum de fonctions organiques est nécessaire pour assurer de bonnes propriétés mécaniques des couches synthétisées. Enfin, nous avons réalisé l'étude des propriétés optiques de miroirs de Bragg composés de films de pNIPAM et de couches

d’oxyde de titane. Nous avons montré que le décalage spectral est comparable à ceux obtenus dans la littérature pour des systèmes de stimuli analogues (quelques centaines de nanomètres). Nous observons un très bon contraste au niveau des pics de réflexion de Bragg et cela est en accord avec les données obtenues par la simulation. Les expériences menées en transmission montrent que le revêtement multicouches ainsi réalisé n'est pas absorbant en dehors des bandes de Bragg, à la différence de ceux réalisés avec les couches d'or.

Chapitre V Cristaux photoniques stimulables 2D

Dans les chapitres précédents nous avons montré que les films de pNIPAM synthétisés par chimie CLAG peuvent être utilisés pour réaliser des miroirs de Bragg thermo-stimulables à grande amplitude de décalage spectral. Dans ce chapitre, nous cherchons à démontrer que le pNIPAM synthétisé par chimie CLAG est également un très bon candidat pour la conception de réseaux stimulables. Dans un premier temps, nous développons notre stratégie à partir d'un démonstrateur structuré au niveau macroscopique. Nous montrons ainsi qu'il est possible de contrôler spatialement le dépôt de polymère ainsi que son taux de réticulation. En effet, le contrôle local de l'épaisseur déposée et de l'amplitude de gonflement sont deux paramètres clés dans la réalisation de cristaux photoniques bidimensionnels. Puis, nous développons la réalisation et l'utilisation de masques de photolithographie, méthode utilisée pour réaliser les microstructures. Nous étudions le gonflement de motifs microscopiques d'hydrogel de pNIPAM à grande amplitude de déformation. En effet, le déconfinement d'un motif d'hydrogel par rapport à un film fin de grande surface ne rend plus négligeable les effets de bord. Nous étudions donc l'influence de cet effet de déconfinement sur l'hydrogel dans ses différents états et ses avantages pour les réseaux. Enfin, nous analyserons les propriétés optiques modulables obtenues avec de tels dispositifs et les perspectives ouvertes par cette voie de synthèse.

A. Stratégie adoptée

Dans des travaux précédemment réalisés au laboratoire, notamment par Benjamin Chollet [55][51], il a été montré qu'il est possible d'utiliser une irradiation UV à 254 nm pour réaliser la synthèse de motifs d'hydrogels de pNIPAM par la stratégie CLAG. Ainsi, il a été possible de synthétiser des films, ayant une forme définie, en utilisant une irradiation localisée. Dans ces travaux, il a été montré que les films d'hydrogels synthétisés par CLAG permettent la réalisation de motifs microscopiques stimulables pouvant être utilisés pour diverses applications, par exemple comme les vannes micro-fluidiques thermo-activables. L'objectif de cette partie est de développer cette stratégie d'irradiation locale par UV pour synthétiser des motifs greffés d'hydrogels thermo-activables de topographie ajustable et originale pour piloter les interférences optiques.

1. Contrôle de la réticulation

Dans le Chapitre II, nous avons montré qu'il est possible de réaliser l'étape de réticulation/greffage de deux manières. Une première solution est d'activer la réaction « thiol-ène » par chauffage. Cependant, en utilisant cette méthode, il est difficile d'envisager un contrôle local sur la réticulation du polymère. La seconde méthode consiste à activer la réticulation du polymère en utilisant une irradiation aux UV profonds à la longueur d'onde de 254 nm. On rappelle les courbes de calibration d'épaisseur et de gonflement des films de pNIPAM obtenues pour des durées d'irradiation variables en Figure V 1.

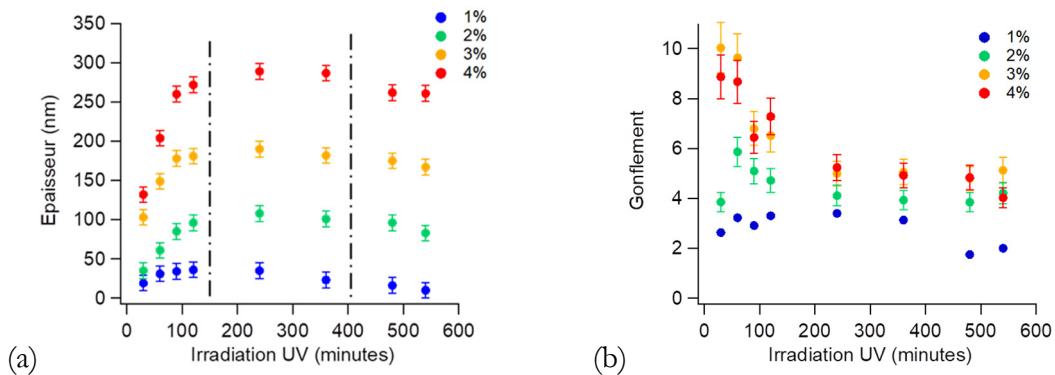


Figure V 1 Epaisseur d'un film d'hydrogel de pNIPAM obtenue en fonction du temps d'irradiation UV pour différentes concentrations de la solution de polymère déposée par spin-coating. Mesures réalisées à l'AFM à sec (a). Gonflement d'une couche de pNIPAM en fonction du temps d'irradiation UV lors de la synthèse pour différentes concentrations déposées. Mesures réalisées à l'AFM dans l'eau à 20°C (b). Les lignes en pointillées sur la figure (a) sont une aide visuelle pour séparer les différents régimes.

Sur la Figure V 1, on rappelle les trois régimes définis au chapitre II. Un premier domaine entre 0 et 180 minutes d'irradiation où l'épaisseur augmente : les chaînes de polymères sont greffées et progressivement réticulées sur le substrat. Puis un deuxième domaine entre 180 et 360 minutes où l'épaisseur sèche est constante, la quasi-totalité des chaînes sont alors greffées et c'est sans doute le taux de réticulation qui augmente. Enfin, le troisième domaine au-delà de 4 heures d'irradiation avec une diminution de l'épaisseur sèche qui peut être expliquée par un vieillissement du film de polymère dû à l'irradiation UV. On peut alors définir une durée d'insolation, entre 150 et 400 minutes, où l'épaisseur à sec est constante (Figure V 1 a) mais où le taux de gonflement dans l'état gonflé varie (Figure V 1 b). Ainsi, en contrôlant la durée d'insolation de la surface il est possible de contrôler la topographie de la surface dans l'état gonflé tout en ayant un film d'épaisseur uniforme à sec. La stratégie adoptée est résumée sur la Figure V 2.

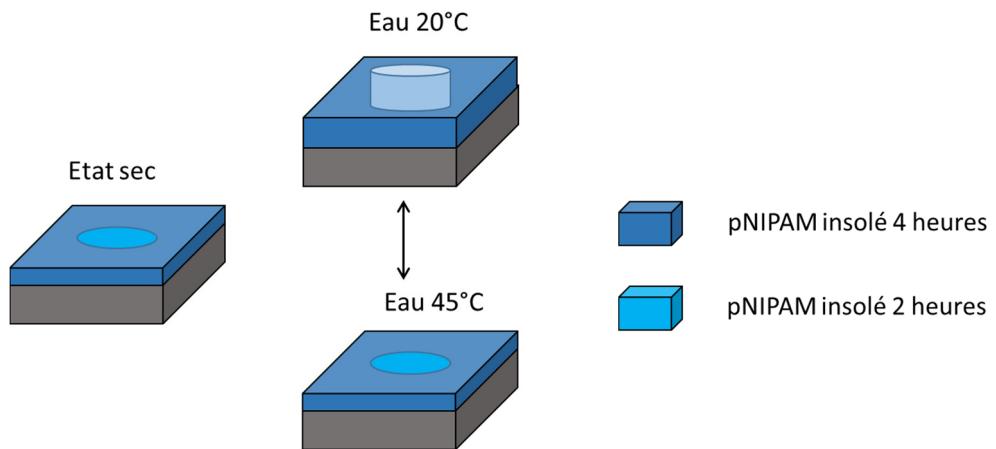


Figure V 2 Représentation schématique d'un échantillon de pNIPAM dont la réticulation varie localement et de son état dans l'eau à 20°C (gonflé) et dans l'eau à 40°C (effondré).

2. Démonstrateur macroscopique

Dans un premier temps nous avons réalisé un échantillon permettant de démontrer le concept à partir d'un motif macroscopique. Afin de délimiter la zone insolée, nous avons utilisé des masques en poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA), matériau absorbant à 254 nanomètres, longueur d'onde permettant l'activation de la réaction thiol-ène. Ainsi, les zones couvertes par le masque sont protégées de l'insolation. Ces masques ont été découpés à la découpeuse laser avec l'aide d'Alexandre Lantheaume au laboratoire SIMM. Un film de pNIPAM fonctionnalisé –ène est réalisé par spin-coating sur un substrat de silicium traité par des fonctions thiols. L'échantillon est alors placé sous UV avec le masque pendant un temps variant de deux heures à quatre heures. Le masque est ensuite retiré afin d'insoler partiellement le reste de la surface. Les échantillons sont lavés dans un bain d'eau Milli-Q puis séchés sous flux d'azote. Une couche d'or d'environ 10 nanomètres est déposée par pulvérisation cathodique pour permettre d'avoir une variation d'indice optique lors de l'immersion dans l'eau et ainsi avoir un révélateur optique d'inhomogénéité de gonflement.

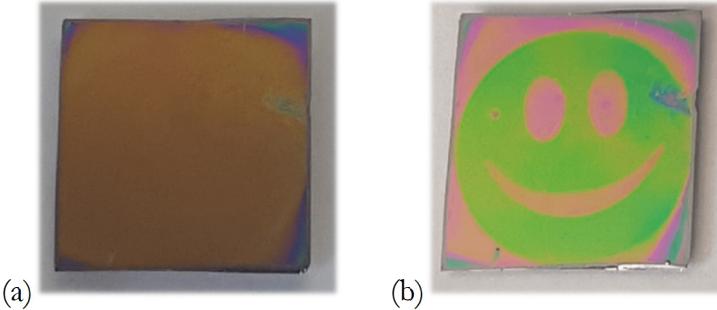


Figure V 3 Photographie dans l'air (a) et dans l'eau à 20°C (b) d'un échantillon de pNIPAM, de deux centimètres de côté, insolé pendant 2 heures avec un masque puis 2 heures sans masque uniformément. Il est ensuite recouvert d'une couche d'or déposée par pulvérisation cathodique.

Sur la Figure V 3 (a), on observe une coloration quasi-uniforme de la surface, ce qui correspond à une épaisseur homogène du film de polymère dans l'état sec. Sur la Figure V 3 (b), lors gonflement du film d'hydrogel de pNIPAM dans l'eau à 20°C, on observe un changement de couleur inhomogène de l'échantillon. En effet, le motif du masque apparaît alors : cela est dû à une différence de gonflement de la couche de polymère liée aux variations de réticulation. Les zones les plus insolées (ici le visage) gonflent moins que les zones moins insolées (le contour, les yeux et la bouche). Ainsi, en utilisant la stratégie présentée en Figure V 2 il est possible de réaliser des surfaces à topographie modulable en contrôlant précisément le taux de réticulation du pNIPAM sur la surface. De nombreuses études sur la réalisation de motifs en hydrogels thermo-stimulables ont été réalisées dans la littérature [72][91]. Dans notre cas, l'utilisation du pNIPAM par synthèse CLAG permet d'atteindre des temps de réponse très rapide, de l'ordre de la seconde par rapport à plusieurs minutes dans les systèmes étudiés dans la littérature. De plus, grâce à la grande amplitude de gonflement de par le contrôle fin du temps d'exposition aux UV, il est possible de faire varier de façon importante l'épaisseur et donc d'atteindre de très forts contrastes. L'utilisation de masques en PMMA a ainsi permis une première étude permettant la preuve de concept à un niveau macroscopique. Cependant, afin de concevoir des cristaux photoniques bidimensionnels activables, une structuration microscopique est nécessaire. Ce niveau de précision n'est pas possible avec des masques découpés au laser du fait de la limite de résolution de cette technique (de l'ordre du millimètre). Nous avons donc mis au point une autre méthode permettant d'atteindre ce niveau de résolution comme présenté dans la partie suivante.

B. Structuration microscopique

1. Méthode de réticulation

Pour réticuler de façon sélective une zone donnée de l'échantillon à une échelle microscopique, deux stratégies sont possibles : l'impression directe, en utilisant une source focalisée de type laser et l'impression indirecte, en utilisant un masque de photolithographie (Figure V 4).

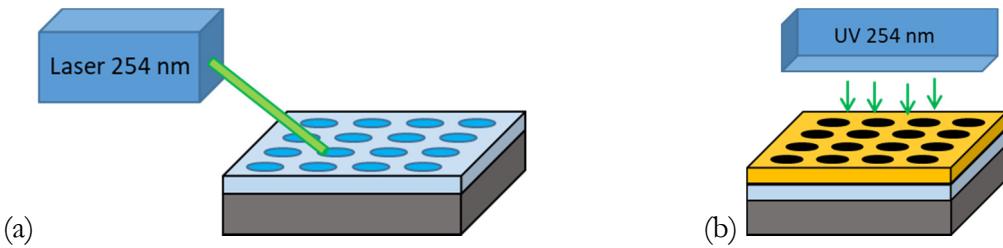


Figure V 4 Représentation schématique de la méthode d'impression directe (a) et indirecte (b).

Pour l'impression directe, on utilise un laser focalisé à 254 nanomètres pour activer la réticulation et le greffage de l'hydrogel. Cette technique permet une très bonne résolution, de l'ordre de la largeur du faisceau du laser (environ 1 à 2 micromètres). Le développement de cette technique pour la réalisation de motifs microscopiques en pNIPAM thermo-activable a été le sujet des travaux de thèse d'Hubert Geisler au sein du laboratoire Microfluidique, MEMS, Nanostructures (MMN), à l'Institut Pierre-Gilles De Gennes [92]. Il a pu ainsi développer un protocole permettant l'écriture directe sur l'échantillon des motifs désirés. Les avantages notables de cette méthode sont la finesse de la résolution et le très bon contrôle du niveau de réticulation, en faisant varier la puissance du laser ou la vitesse d'impression. Cependant, cette technique possède également quelques désavantages : les temps d'impressions sont très longs si l'on veut réaliser un grand nombre de motifs (plusieurs jours d'impression pour une puce d'un centimètre carré) et l'impression directe rend plus complexe les études systématiques, car la technique est très sensible aux conditions de température et d'humidité. On peut également noter que des équipes utilisent cette technique d'impression directe avec un faisceau d'électrons, ce qui permet alors d'atteindre des résolutions encore plus fines, de quelques centaines de nanomètres [93].

Pour l'impression indirecte, la première étape consiste à réaliser un masque par des méthodes de lithographie classique, ce masque sera ensuite utilisé pour imprimer les motifs

comme démontré avec le masque en PMMA. Cette méthode permet le contrôle de la réticulation en modifiant le temps d'exposition avec et sans le masque. Concernant la résolution, cette méthode est légèrement moins performante que pour l'impression directe en raison des phénomènes de diffraction à l'interface masque/polymère, qui ont pour conséquence l'élargissement des motifs imprimés. Cependant, pour cette technique, une fois le masque réalisé, il est réutilisable de nombreuses fois et ne nécessite que quelques heures d'insolation pour réticuler la totalité des motifs du masque. Cette méthode est donc bien plus adaptée pour la réalisation d'études systématiques. De plus, la technologie de lithographie étant développée depuis de nombreuses années, notamment pour la conception de dispositifs micro-fluidiques, la réalisation du masque en lui-même est relativement rapide (une journée). Pour ces différentes raisons, nous avons choisi de travailler avec la méthode d'impression indirecte pour réaliser des surfaces micro-structurées.

2. Réalisation des masques par photolithographie

Les masques en verre habituellement utilisés en micro-fluidique sont absorbants dans la gamme de longueurs d'onde utilisée pour réaliser la réticulation du pNIPAM. En effet, la plupart des résines développées pour la micro-fabrication sont réticulées à 360 nanomètres. Dans le cadre de notre projet, nous avons donc dû travailler avec des masques de quartz, qui eux, sont transparents dans l'UV profond. Les masques vierges sont donc composés d'une plaque de quartz sur laquelle une fine couche de chrome (environ 90 nanomètres) et une couche de résine photosensible à 360 nanomètres ont été déposées. La conception d'un masque comporte alors plusieurs étapes. Tout d'abord, on réalise les motifs désirés sur le logiciel Clewin, puis un laser insole les zones correspondantes de la photo-résine. Après un bain dans un premier développeur, la résine insolée va être retirée. Un deuxième bain dans une solution acide permet alors de retirer le chrome ainsi exposé. Le masque est ensuite plongé dans un second développeur permettant d'éliminer la résine photosensible non exposée. Le masque est enfin rincé à l'acétone pour ôter les résidus de résine et séché sous flux d'azote. La Figure V 5 résume le procédé de fabrication du masque.

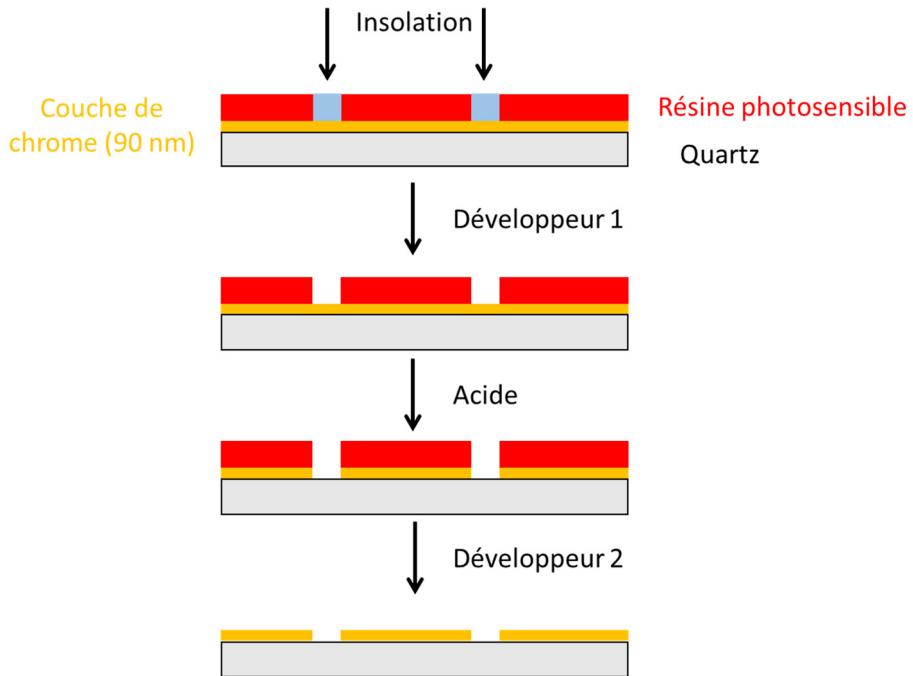


Figure V 5 Représentation schématique de la conception d'un masque de photolithographie.

Plusieurs séries de masques ont été réalisées en utilisant cette technique pour différentes formes et tailles de motifs (points, lignes, grilles...). Le contrôle de la résolution obtenue est réalisé par AFM.

Sur la Figure V 6, on constate que la réalisation des masques par photolithographie permet une résolution atteignant des détails de l'ordre du micromètre. Il est montré que l'on mesure des profondeurs de motifs de l'ordre de 90 nanomètres ce qui confirme que le traitement acide a bien enlevé tout le chrome au niveau des motifs et permettra une transmission des UV profonds. La résolution obtenue lors de la conception des masques en quartz permet bien d'obtenir des réseaux diffractant bidimensionnels.

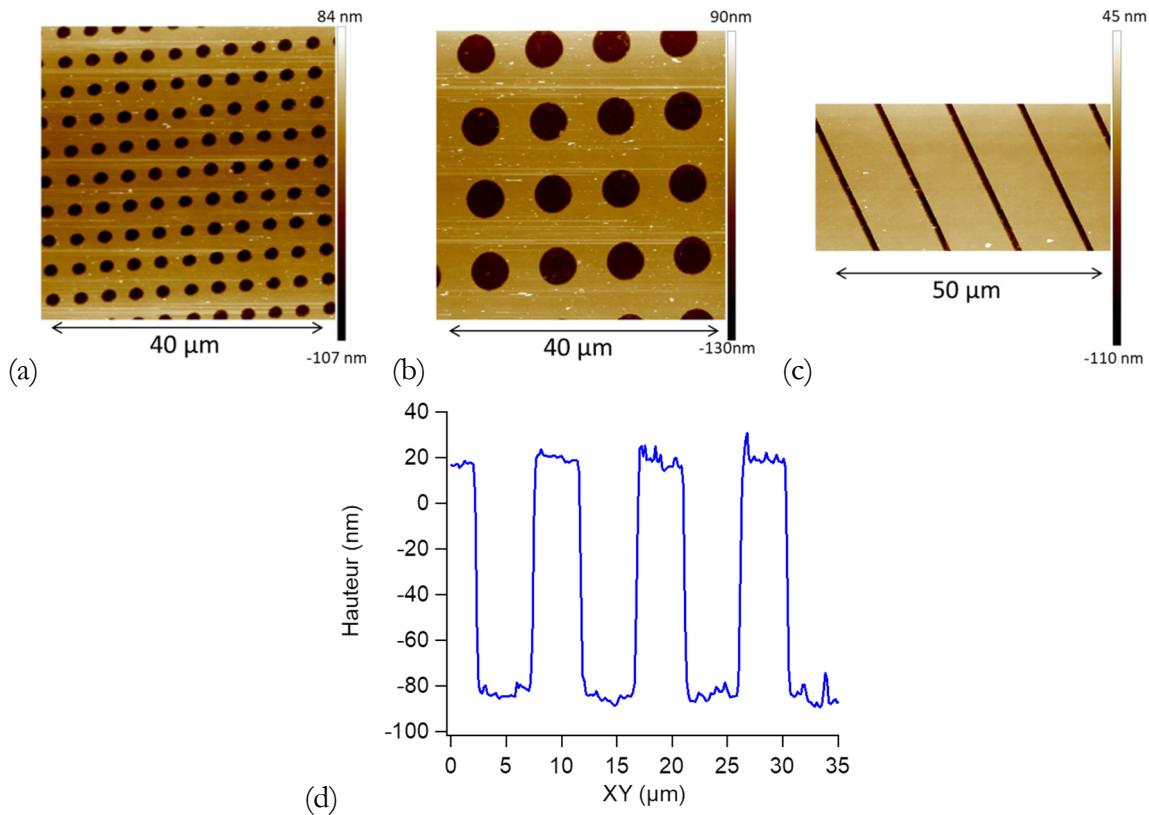


Figure V 6 Images AFM de masques réalisés par photolithographie d'un réseau de trous de 2 μm de diamètre (a), d'un réseau de trous de 5 μm de diamètre (b) et d'un réseau de ligne de 2 μm de large (c). Profil représentant la hauteur mesurée à l'AFM le long d'une coupe transversale sur le masque avec un réseau de trous de 5 μm de diamètre (d).

3. Conception des échantillons microstructurés

A partir des masques obtenus par photolithographie il est possible de réaliser des échantillons microstructurés en contrôlant la réticulation du polymère. Dans un premier temps, nous avons synthétisé des échantillons avec un unique degré de réticulation pour étudier la résolution et la conservation des propriétés thermo-stimulable du pNIPAM. Le polymère est déposé par spin-coating sur le substrat puis il est réticulé sous UV avec le masque. Il est important d'assurer un contact intime, appelé « hard contact », entre le masque et le polymère pour minimiser les effets de la diffraction. On retire ensuite le masque puis le polymère non réticulé est lavé dans un bain d'eau milliQ. Les échantillons sont enfin séchés sous flux d'azote.

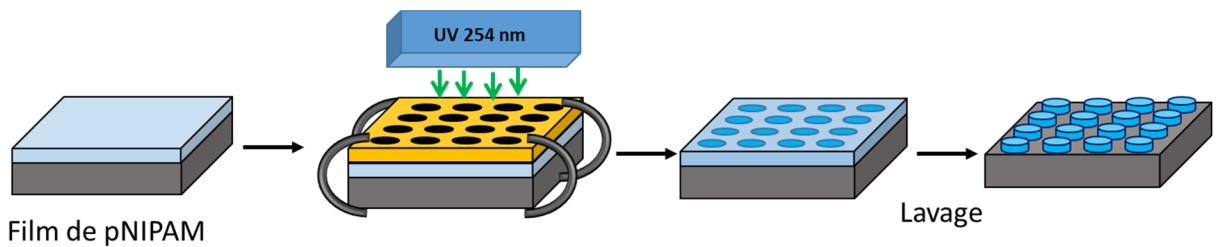


Figure V 7 Représentation schématique de la synthèse d'un réseau bidimensionnel d'hydrogel de pNIPAM en utilisant un masque de photolithographie.

Grâce à cette méthode, il est alors possible de réaliser divers motifs ayant une résolution liée aux phénomènes de diffraction. Des images d'échantillons réalisés sur wafer de silicium sont présentées en Figure V 8.

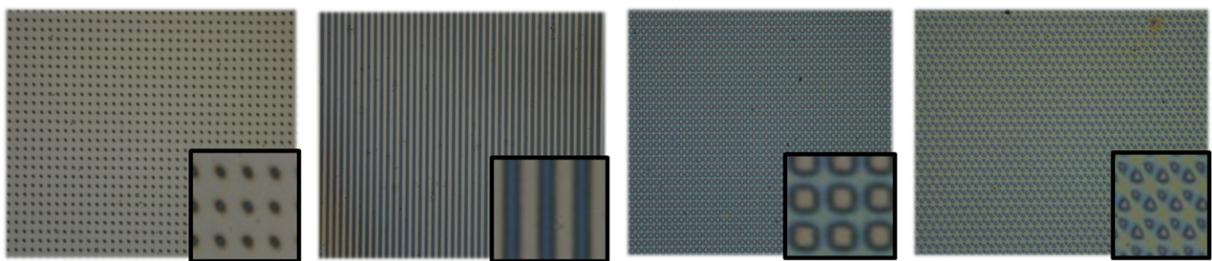


Figure V 8 Images optiques d'échantillons obtenues par écriture indirecte en utilisant le masque de photolithographie : plots de 2 μm , lignes de 5 μm , grille rectangulaire de 5 μm , grille triangulaire de 5 μm .

Les échantillons synthétisés sont alors caractérisés par des mesures AFM. La Figure V 9 présente un réseau de plots synthétisé par cette méthode.

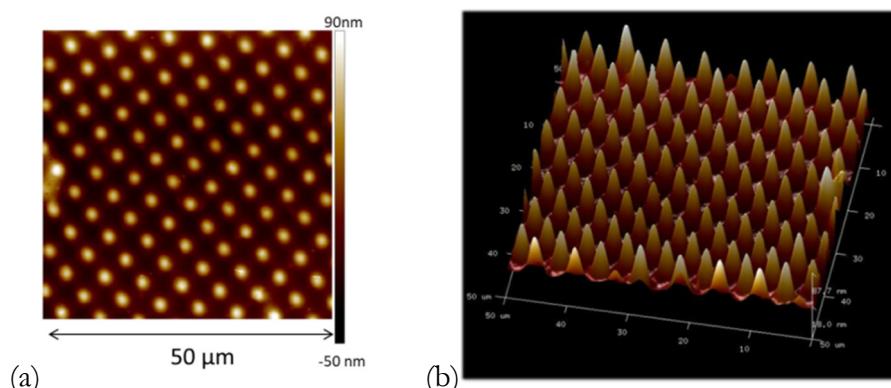


Figure V 9 Image topographique AFM dans l'air d'un réseau de plots de pNIPAM de 2 μm de diamètre (a) et sa représentation en trois dimensions (b).

La Figure V 9 montre que l'utilisation des masques de photolithographie permet la réalisation de surfaces micro-structurées d'hydrogel de pNIPAM. Sur les images AFM, les plots obtenus pour ces échantillons sont d'une largeur à mi-hauteur de 2 μm et sont répartis en réseau carré avec un pas de 5 μm .

Sur la Figure V 9, les plots obtenus forment un réseau bidimensionnel très régulier pouvant être caractérisé par diffraction de la lumière. Une expérience de diffraction a été mise en place pour suivre l'évolution de la topographie de nos échantillons en fonction des conditions expérimentales.

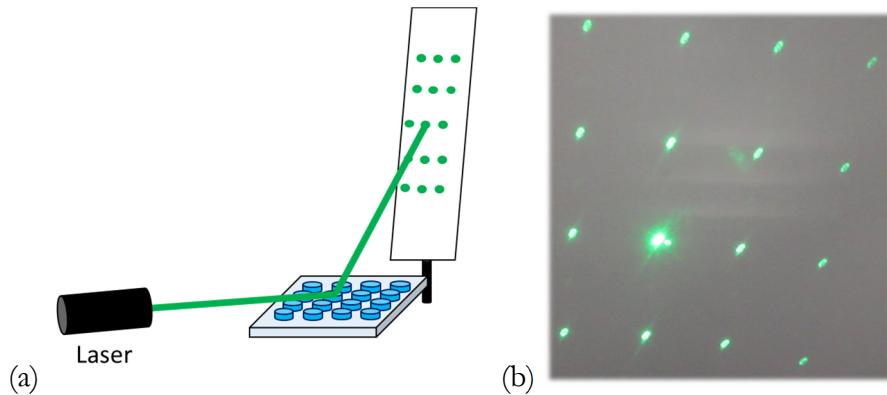


Figure V 10 (a) Représentation schématique de l'expérience de diffraction d'un laser réalisé sur un échantillon avec un réseau de plots de pNIPAM. **(b)** Photographie de l'écran lors de la diffraction du laser sur un échantillon avec un réseau de plots de pNIPAM.

Sur la Figure V 10 (b), on observe la figure de diffraction typique d'un réseau carré de plots de pNIPAM obtenu par écriture indirecte. La figure de diffraction étant une signature de la topographie de surface de l'échantillon, en suivant son évolution avec les conditions expérimentales (humidité, température, sel...), on peut suivre facilement l'évolution de la surface.

4. Étude de la résolution spatiale de la méthode indirecte

Lors de la réalisation des motifs microscopiques à l'aide de masques de lithographie, deux phénomènes vont limiter la résolution. Tout d'abord, il faut tenir compte de l'ombrage, dû à l'épaisseur de chrome non nulle, une diminution de l'intensité est alors à prévoir en bord de motif. Cependant, cette couche étant très fine (de l'ordre de 90 nanomètres) et l'éclairage pouvant être considéré parallèle, on peut négliger ce phénomène. Le second phénomène est la diffraction de la lumière au niveau des motifs, ce phénomène va avoir pour conséquence d'élargir le motif. On schématise ces deux phénomènes en Figure V 11.

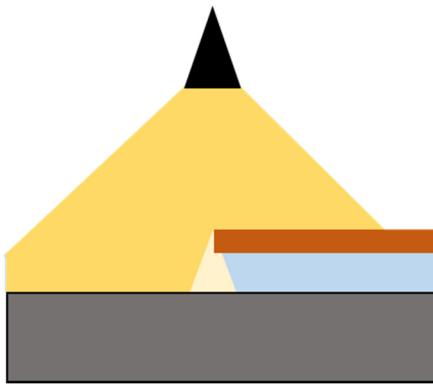


Figure V 11 Représentation schématique du phénomène d’élargissement des motifs à cause des effets d’ombrage et de la diffraction en bord de masque.

Si on suppose que l’intensité décroît linéairement dans cette zone diffractée on peut, en utilisant les résultats obtenus dans le Chapitre II Figure II 13, déterminer l’épaisseur et le gonflement en bord du motif.

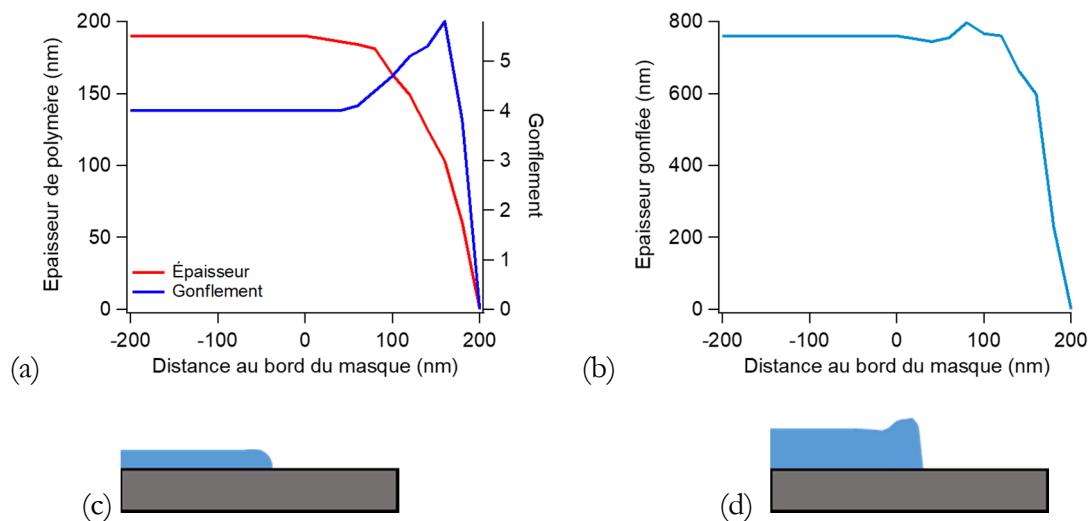


Figure V 12 Evolution de l’épaisseur sèche et du gonflement (a) ainsi que l’épaisseur dans l’état gonflé (b) en bord de masque dû à la diffraction. Représentation schématique du bord d’un motif dans son état sec (c) et gonflé (d).

Sur la Figure V 12, on met en évidence un élargissement des motifs dû à la diffraction ainsi qu’une légère augmentation du gonflement en bord de motif. Cet élargissement des motifs est présent sur les échantillons imaginés en Figure V 9.

5. Gonflement des films d’hydrogel: effets de bord

Dans les chapitres précédents, nous avons réalisé une étude sur des films fins d’hydrogel de pNIPAM, le rapport d’aspect f défini comme $f_{film} = \frac{\text{Largeur latérale}}{\text{Epaisseur}}$ était très supérieur à 1. Le gonflement pouvait alors être considéré comme unidirectionnel, suivant la direction

orthogonale à la surface, hypothèse utilisée dans le Chapitre II. Cependant, dans le cas du réseau de plots ou de rubans, le rapport d'aspect des plots change d'ordre de grandeur, par exemple dans les cas des plots présentés en Figure V 9, ici $f_{plot} \sim 0,1$. Ainsi, on ne peut plus considérer le gonflement latéral négligeable lors de la réalisation de motifs microscopiques. Ce déconfinement de l'hydrogel a des conséquences sur le gonflement et sur la morphologie des instabilités vues au Chapitre II. On présente en Figure V 13 les images AFM d'une ligne dans ses trois états : à sec, gonflé et effondré.

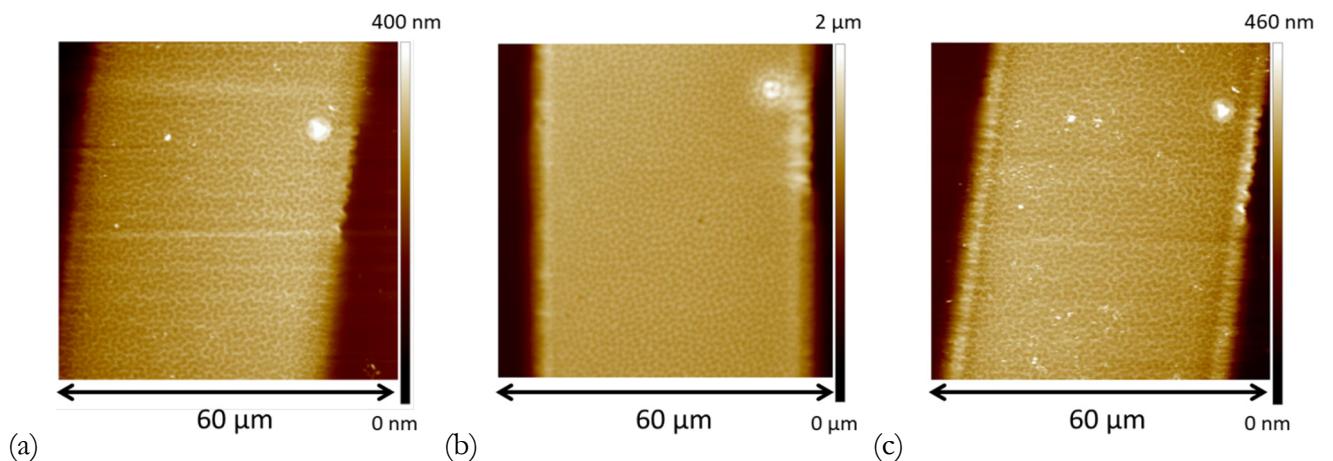


Figure V 13 Images AFM d'une ligne d'hydrogel de pNIPAM de 40 μm réalisée par écriture indirecte dans l'air (a), dans l'eau à 20°C (b) et dans l'eau à 40°C (c).

Sur ces images AFM on observe plusieurs phénomènes remarquables : une organisation des rides ainsi qu'un sur-gonflement important aux bords des motifs.

i. *Organisation des instabilités*

Sur la Figure V 13, on observe que plusieurs phénomènes se produisent sur le ruban d'hydrogel de pNIPAM dans ses différents états de gonflement. Tout d'abord, on constate que les instabilités sont très marquées et changent de morphologie selon le gonflement du film. En effet, comme expliqué au Chapitre II, le film est en compression après la synthèse puis le lavage ($\epsilon_{synthèse} > \epsilon_{sec}$), ainsi à l'état sec le film présente des rides pour équilibrer ces forces. Dans l'état gonflé, à cause de l'amplitude de gonflement du pNIPAM l'épaisseur de l'hydrogel augmente et le film est alors en traction ce qui provoque une inversion de la courbure des rides. Enfin, dans l'état effondré, on observe que le film se dégonfle presque totalement et on retrouve une morphologie voisine de celles observées à sec. Le film est, dans cet état, en compression. Ces différentes configurations du film sont présentées schématiquement en Figure V 14.

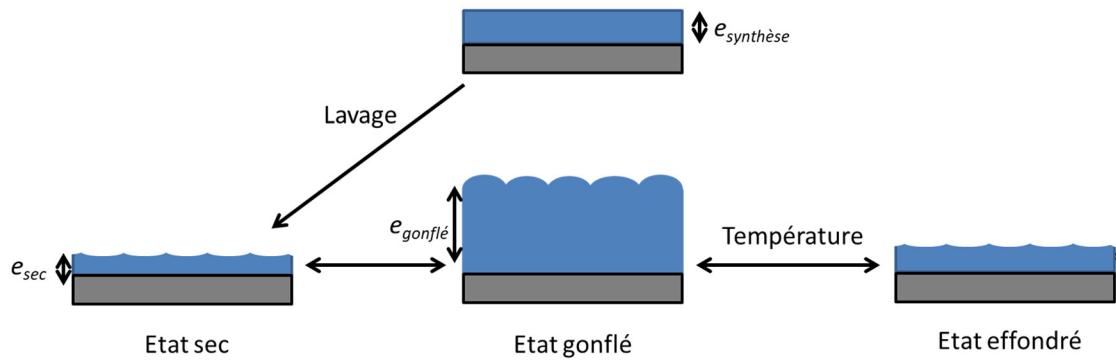


Figure V 14 Représentation schématique des instabilités selon l'état de gonflement du film.

On observe également que, proche du bord, l'organisation des instabilités est perturbée. En effet, à proximité du bord on constate que les rides se forment perpendiculairement à la direction de la ligne. Afin d'étudier cette zone d'influence des effets de bords sur l'organisation des instabilités nous avons réalisé une étude sur des lignes de largeurs variables dont les images AFM sont présentées en Figure V 15.

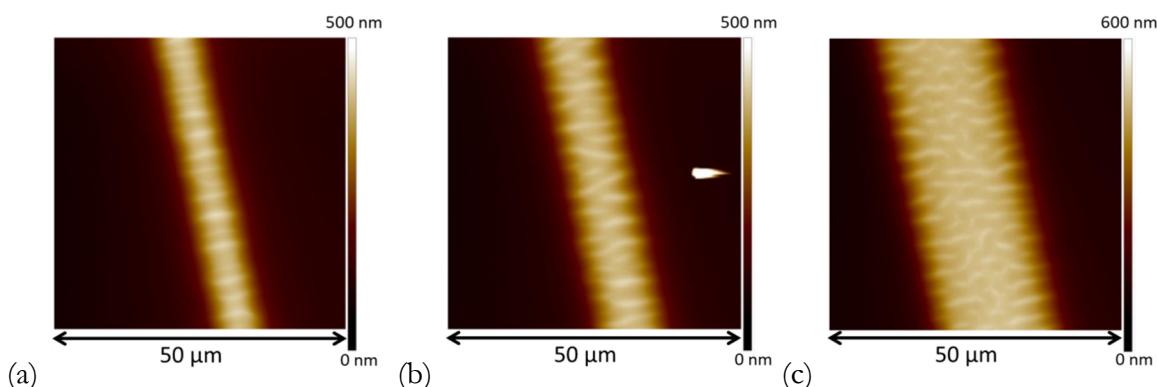


Figure V 15 Images AFM de lignes dans l'air à 20°C de largeur de 5 μm (a), 10 μm (b) et 20 μm (c).

Sur la Figure V 15, on constate la présence de rides perpendiculaires à l'axe de la ligne. De plus, on observe que la largeur de la ligne est un paramètre important influant sur la géométrie de ces instabilités. Pour des lignes fines les instabilités se forment dans la direction longitudinale (a). Puis, lorsque la largeur de la ligne augmente, on observe la mise en place d'un régime d'instabilité similaire à ce que l'on observe pour un film continu ((b) puis (c)). Ainsi, le polymère est très affecté par ces effets de bords lors de la synthèse de motifs microscopiques. Pour étudier la distance caractéristique d'influence des effets de bords mis en évidence nous avons étudié le bord d'une ligne de largeur de plusieurs centaines de microns.

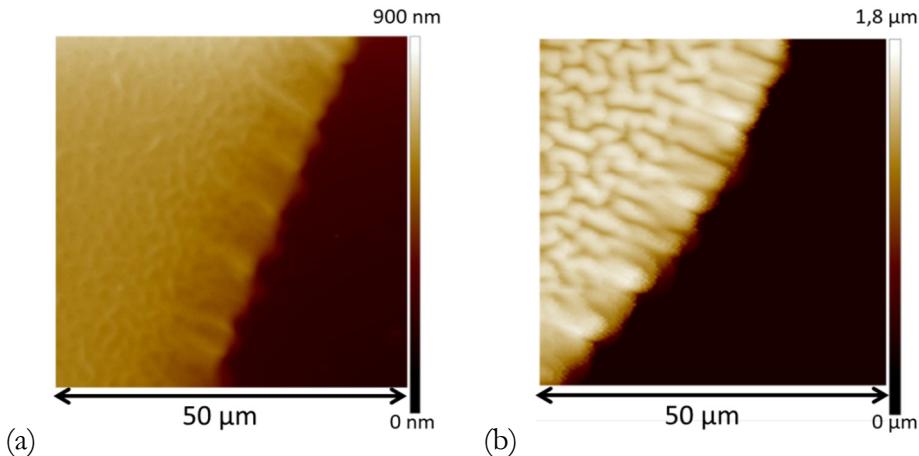


Figure V 16 Images d'un bord de film dans l'air à 20°C (a) et dans l'eau à 20°C (b) mesurées AFM.

Sur la Figure V 16, on observe deux domaines caractéristiques. Tout d'abord, le domaine proche du bord, où l'on distingue une orientation des instabilités dans la direction perpendiculaire à celui-ci. Puis, le domaine éloigné du bord où l'on retrouve la géométrie classique des instabilités sur un film d'hydrogel. Sur ces images on peut déterminer une distance caractéristique d'influence des effets de bords sur la géométrie des instabilités de l'ordre de 5 micromètres. Cette distance est en accord avec ce qui est observé pour les lignes en Figure V 15. En effet, pour les lignes de 5 et 10 micromètres les effets de bords sont présents sur l'ensemble du motif, tandis que pour la ligne de 20 micromètres on distingue une zone recouvrant les motifs habituels des instabilités d'un film continu. De plus, cette zone caractéristique d'influence des bords reste du même ordre de grandeur lors du gonflement du motif (Figure V 16 (b)), où l'on observe la formation de rides très marquées et orientées dans les cinq premiers micromètres puis on retrouve les motifs habituels. Sur l'image gonflée on observe en bord de motif une sur-modulation de gonflement. Ce sur-plissement résulte d'un gonflement plus important en bord de motifs. Ainsi, les instabilités de gonflement sont très affectées par les effets de bords et ceux-ci orientent leur organisation.

ii. Effet du sur-gonflement

Sur la Figure V 13, on observe également une zone de gonflement particulière en bord de film pour les états gonflés. En effet, le film n'étant plus confiné dans toutes les directions de façon homogène, le gonflement est hétérogène. On représente ces deux régimes sur la Figure V 17.

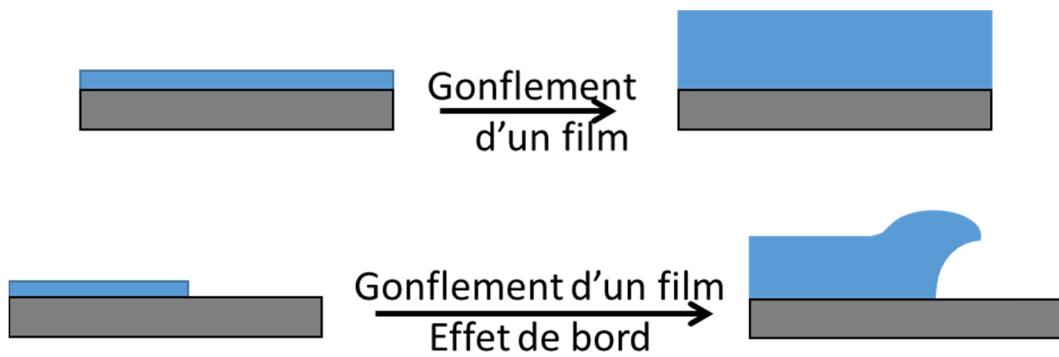


Figure V 17 Représentation schématique du gonflement confiné dans le cas d'un film d'hydrogel de grande surface (gonflement unidirectionnel) et du gonflement d'un motif d'hydrogel avec une taille caractéristique de l'ordre de son épaisseur.

Sur la Figure V 17, on a schématisé les domaines de gonflement particuliers. En effet, aux bords du motif, le polymère est moins contraint et peut par conséquent gonfler davantage qu'au centre. On sait également que le greffage au niveau du substrat empêche l'hydrogel de gonfler dans les premiers nanomètres au niveau du pied du motif, ce qui va contraindre le gonflement du film dans cette région. Des images AFM ont été réalisées dans l'eau à 20°C pour observer ce phénomène plus en détail et sont présentées Figure V 18.

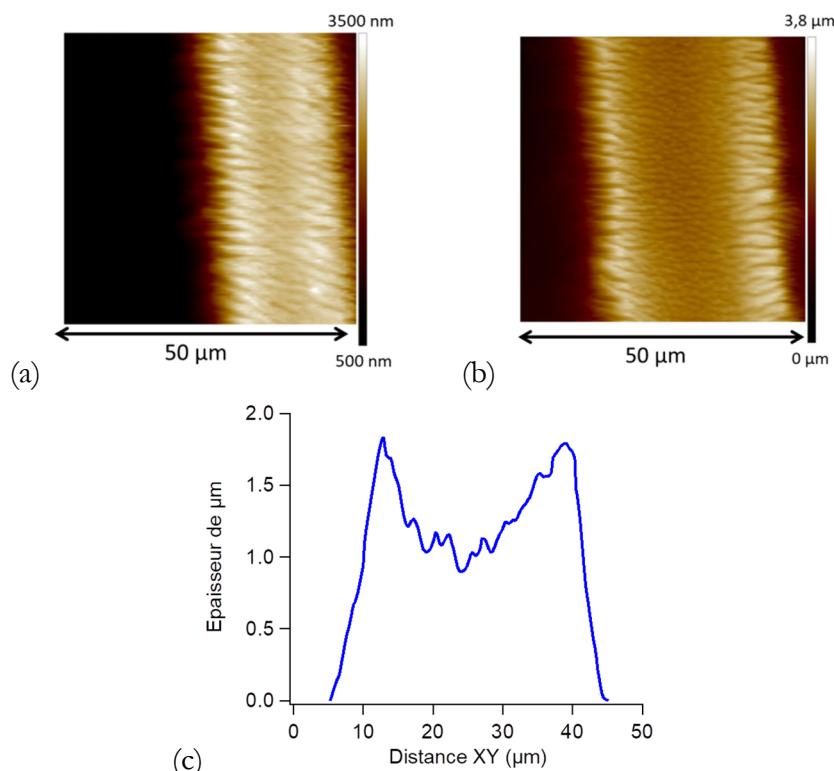


Figure V 18 Images AFM de lignes d'hydrogel de pNIPAM de 10 μm (a) et 20 μm (b) de large dans l'eau à 20°C. Profil d'épaisseur d'une coupe de la ligne de 20 μm.

Sur la Figure V 18, on observe le phénomène présenté en Figure V 17. En effet, les arêtes supérieures des lignes présentent un gonflement supérieur par rapport au reste du motif qui s'explique par le déconfinement du gel dans ces régions. Cependant avec cette méthode d'imagerie on n'observe pas le retour au niveau du pied, l'AFM ne permettant pas d'accéder à cette information. Le sur-gonflement latéral observé ici est de l'ordre de plusieurs micromètres, il est donc principalement gouverné par les effets de déconfinement et non par les effets de différences de réticulations observés dans la partie précédente.

iii. Influence de la température

Dans la partie précédente nous avons montré que le gonflement latéral n'est plus négligeable lors de la réalisation de motifs microscopiques. Pour étudier la dépendance en température de ce phénomène, nous avons réalisé des mesures de plots dans l'eau avec la température par AFM.

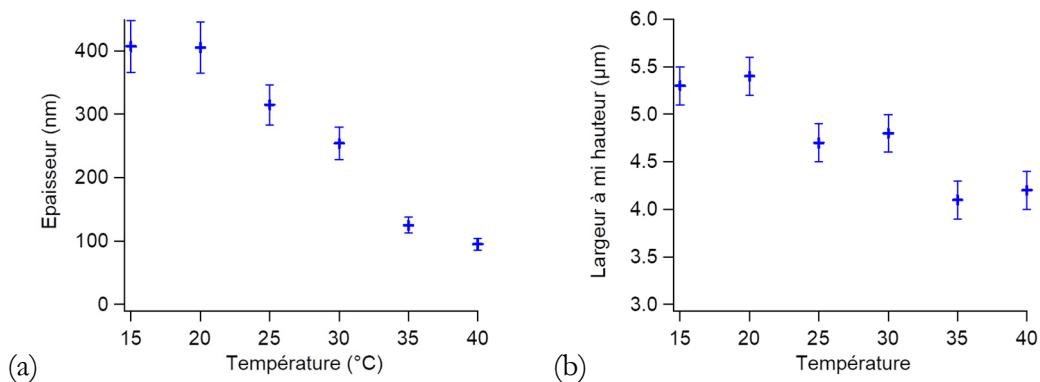


Figure V 19 Epaisseurs (a) et largeurs à mi-hauteur (b) des plots en fonction de la température, mesurées par AFM.

Sur la Figure V 19, en suivant l'épaisseur (a) des plots avec l'augmentation de la température on retrouve la température de transition du pNIPAM autour de 32°C et l'amplitude de gonflement caractéristique de la synthèse CLAG de plus de 400%. Il est à noter également un gonflement latéral du plot dans l'eau pour des températures inférieures à 32°C (b). En effet, dans son état gonflé, la largeur du plot à mi-hauteur est d'environ 5,3 micromètres, alors qu'elle est de 4 micromètres dans son état effondré. Ce phénomène est dû au gonflement latéral du polymère en périphérie du plot. En effet, les chaînes de polymère composant la périphérie du plot peuvent alors gonfler dans toutes les directions de l'espace et pas uniquement dans la direction perpendiculaire. On observe alors un effet de type « chou-fleur » qui peut être mis à contribution pour modifier la topographie de surface en fonction de la température.

iv. *Flambage hors-axe*

Lors de ses travaux de thèse, Hubert Geisler a pu montrer que lorsqu'elles présentaient des rapports d'aspect très grands, les lignes d'hydrogel pouvaient flamber hors de leur axe de symétrie. Nous avons reproduit des lignes à grands rapports d'aspect présentées Figure V 20.

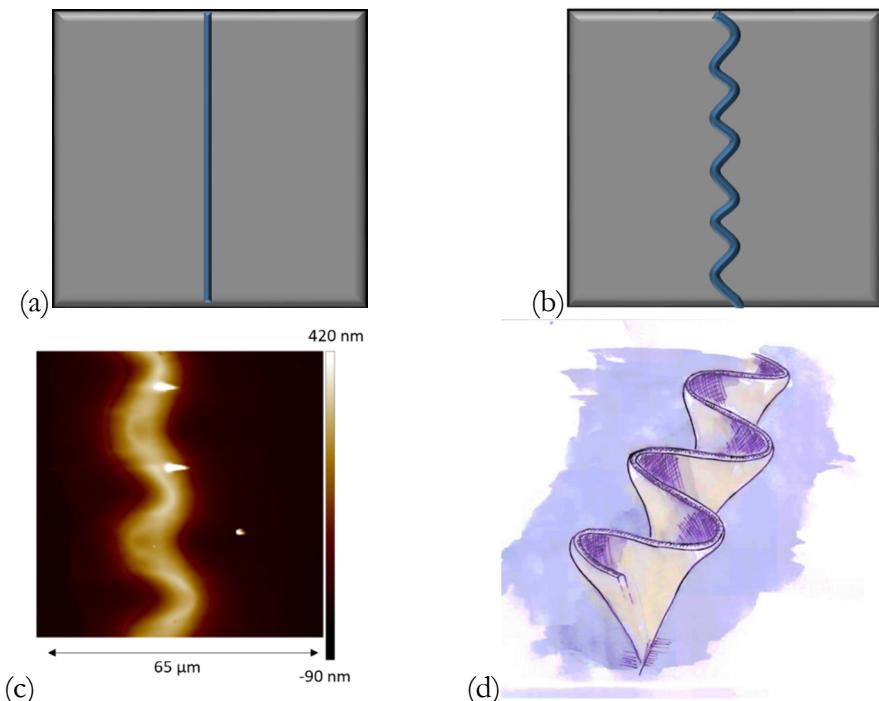


Figure V 20 Représentation schématique d'une ligne ayant un très grand rapport d'aspect vue du dessus et de côté (a) et de cette ligne dans son état gonflé vue de dessus et de côté (b). Image AFM d'une ligne d'hydrogel de pNIPAM ayant flambée hors de son axe (c). Schéma représentant une ligne gonflée flambant hors de son axe, dessin réalisé par Antoine Chateauminois (d).

Nous avons cherché à exploiter ces phénomènes d'instabilités avec un flambage hors axe en contrôlant leur structure. Nous avons pu observer expérimentalement, comme montré sur la Figure V 21, qu'il est possible d'avoir une mise en corrélation des instabilités dans la réalisation de réseaux de lignes de très grand rapport d'aspect.

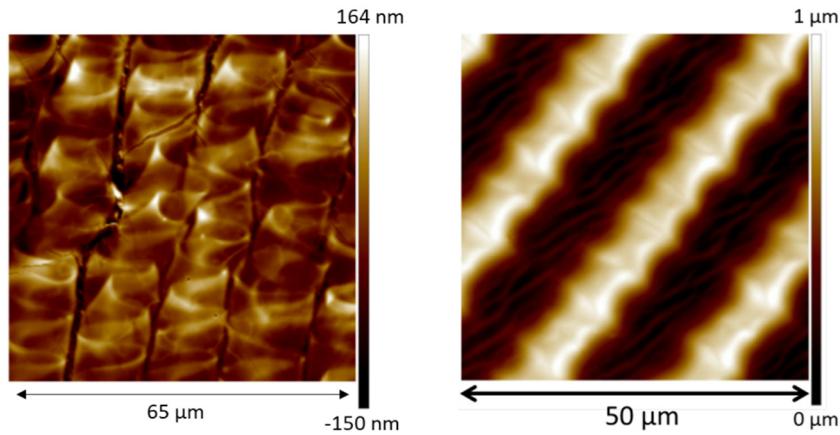


Figure V 21 Images AFM d'un réseau de lignes de 2 μm de large observé par AFM dans l'eau à 20°C (a). Image AFM d'un réseau de lignes de 10 μm de large observé par AFM à sec à 20°C (b).

v. *Perspectives*

Ainsi, une structure unidirectionnelle (une ligne) peut présenter une nouvelle périodicité. Plusieurs études dans la littérature ont décrit les moyens de contrôler ces instabilités de gonflement pour les exploiter [94][95]. Ici on peut imaginer, en réalisant des lignes connectées par un film fin de polymère, mettre en phase le flambage de lignes et ainsi ajouter un degré de symétrie dans l'état gonflé. En effet, le film de polymère devrait permettre de transmettre les contraintes élastiques des différentes lignes à leurs voisines pour ajouter cette périodicité supplémentaire. Cette interconnexion des lignes entre elles peut être réalisée en exploitant le phénomène de diffraction en photolithographie et en synthétisant un film très fin de polymère entre les lignes. Un schéma d'une stratégie possible est présenté Figure V 22.

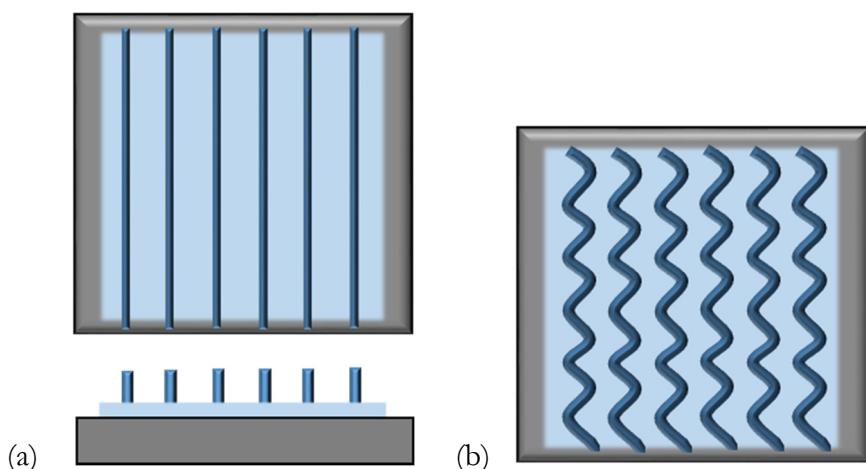


Figure V 22 Représentation schématique d'un réseau de lignes avec un très grand rapport d'aspect vue de dessus et de côté (a) et de ces lignes dans leur état gonflé vue de dessus (b).

C. Dispositifs diffractant modulables

1. Microstructures thermo-activables

Dans cette partie, nous étudions le gonflement dans l'eau des échantillons micro-structurés, synthétisés par écriture indirecte avec la température, en particulier de part et d'autre de la LCST. Les résultats sont présentés pour des plots de 5 micromètres de diamètre en Figure V 23.

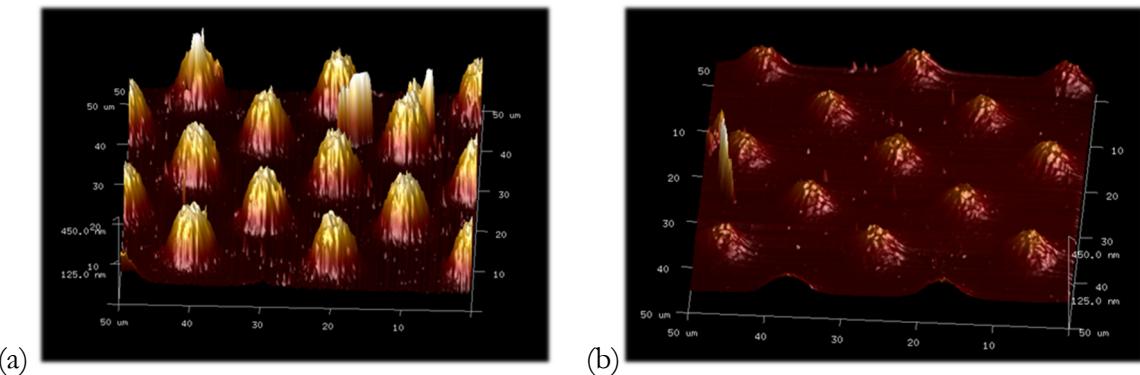


Figure V 23 Images d'un réseau de plots de pNIPAM de 5 µm de diamètre. Mesures réalisées par AFM dans l'eau à 20°C (a) et dans l'eau à 40°C (b).

Sur la Figure V 23, une forte modulation de l'état de surface en fonction de la température est observée. En effet, on conserve les propriétés de gonflement du pNIPAM. Dans l'eau à 20°C nous avons réseau de plots d'environ 400 nanomètres de hauteur (Figure V 23(a)). Lorsque la température augmente, on observe une diminution de cette épaisseur jusqu'à une valeur d'environ 70 nanomètres (Figure V 23 (b)). Cette forte variation de la topographie a une influence directe sur les propriétés de diffraction de la surface. Nous avons réalisé un suivi de la figure de diffraction de la surface en fonction de la température, comme présenté en Figure V 24.

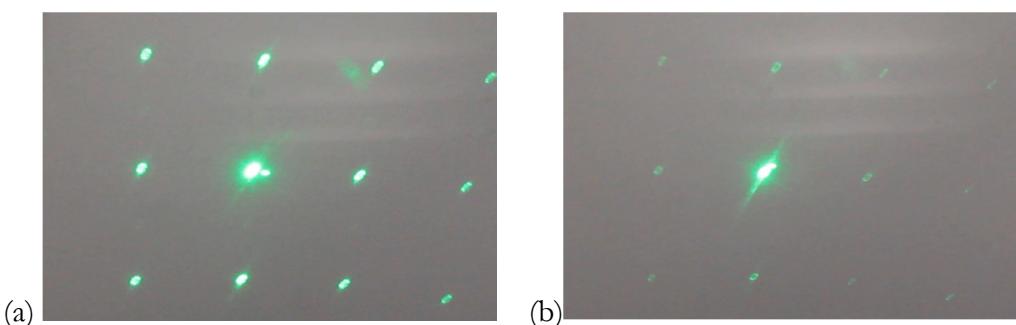


Figure V 24 Images de la figure de diffraction du laser sur un échantillon avec un réseau de plots de pNIPAM et d'une couche d'or déposée par pulvérisation cathodique dans l'eau, à 20°C (a) et dans l'eau à 40°C (b).

Sur la Figure V 24, on constate la quasi-disparition de la figure de diffraction lors de l'effondrement des plots au-delà de la LCST du pNIPAM. En effet, à cette température la rugosité de surface est faible par rapport à la longueur d'onde ce qui entraîne une diminution de l'intensité des ordres diffractés. Ainsi, en fonction de l'état du polymère, l'échantillon est alors diffractant ou presque uniquement réfléchissant.

2. Contrôle spatial du gonflement

Nous avons montré, dans la première partie de ce chapitre avec le démonstrateur optique macroscopique, qu'il est possible, en contrôlant avec attention le temps d'insolation, de réaliser des échantillons pouvant changer leur morphologie de surface. Ainsi, en suivant la même stratégie, on pourrait réaliser des échantillons micro-structurés pouvant, selon l'état du polymère, présenter une rugosité de surface ou non. Ainsi, on doit pouvoir réaliser des échantillons réfléchissant dans un état de gonflement et diffractant dans l'autre. A la différence de la microstructure présentée en Figure V 23 on pourra alors supprimer la diffraction résiduelle.

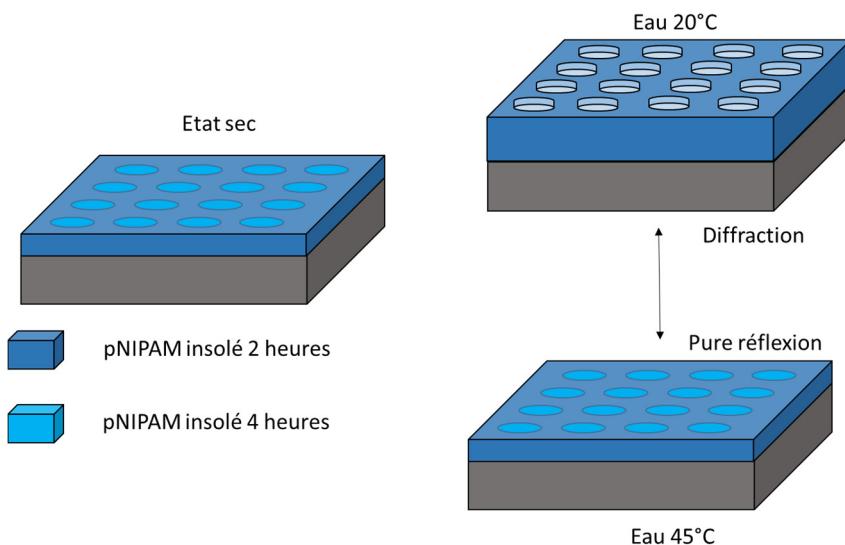


Figure V 25 Représentation schématique d'un réseau de diffraction activable composé d'un film de pNIPAM réticulé de façon non uniforme.

Des films d'hydrogels de pNIPAM ont été réalisés selon le procédé présenté en Figure V 25 sur des wafers de silicium. Une fine couche d'or de l'ordre de 10 nanomètres a ensuite été déposée pour améliorer le contraste d'indice optique lors de l'immersion dans l'eau. Nous les avons ensuite caractérisés par AFM et par diffraction d'un laser sur leur surface en modifiant les conditions expérimentales (air-eau et température). Les résultats sont présentés sur la Figure V 26.

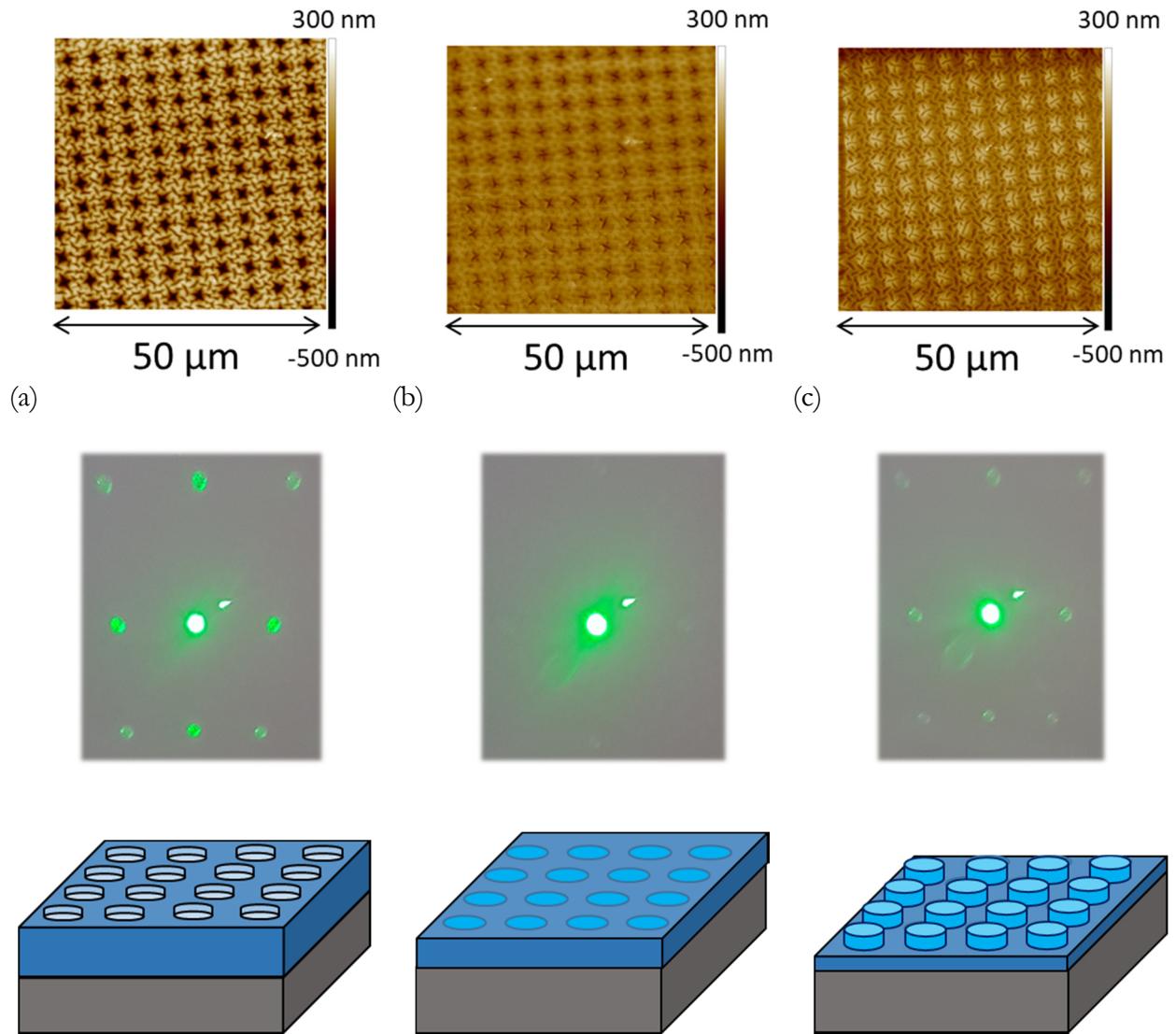


Figure V 26 Images d'AFM, figures de diffraction et représentations schématiques de la conformation du film d'hydrogel de pNIPAM correspondantes pour des échantillons avec une réticulation variable dans l'eau à 20°C (a), 30°C (b) et 45°C (c).

Sur la Figure V 26, on observe qu'à 20°C, la surface de l'échantillon est constituée d'un réseau de trous, comme le montrent les images d'AFM. En effet, comme vu précédemment (Figure V 1 (b)), lorsque la température est inférieure à la LCST du pNIPAM les zones plus réticulées gonflent moins que les zones moins réticulées aux UV. Ainsi, la surface forme alors un réseau de trous pouvant interagir avec la lumière, ce que nous avons caractérisé par diffraction d'un laser : on observe bien la figure caractéristique d'un réseau de pas carré. Ici la figure est légèrement rectangulaire dû à l'angle entre le laser et l'écran. Puis, lorsque la température augmente, le polymère dégonfle et, dans une certaine gamme de température, il est possible de faire disparaître la topographie du film (b). Dans cette conformation, le

film est alors quasiment plat et la figure de diffraction est éteinte. Enfin, lorsque l'on augmente fortement la température et que le film se trouve dans l'état totalement effondré la figure de diffraction réapparaît (c). On observe cependant un contraste moins intense que celui obtenu pour le film à l'état sec. Ce retour de la figure de diffraction est expliqué par la formation d'un réseau de plot dans l'état effondré. En effet, au-dessus de la LCST, le film d'hydrogel est comparable au film dans son état sec. Comme montré Figure V 1 (b) pour des temps d'insolation courts on obtient une épaisseur légèrement inférieure à celle du palier ce qui explique ce réseau de plots positifs dans l'état effondré. Le contrôle de la température de l'échantillon permet bien de piloter les propriétés optiques du revêtement ainsi synthétisé.

D. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré la possibilité de contrôler le taux de réticulation du film d'hydrogel en faisant varier le temps d'insolation aux UV du polymère. Ainsi, nous avons pu réaliser des échantillons macroscopiques en ajustant les taux de réticulation ou les taux de gonflement. L'utilisation de masques de lithographie a permis la réalisation de motifs microscopiques par impression indirecte. Avec l'écriture indirecte, nous avons pu synthétiser des cristaux photoniques bidimensionnels thermo-activables dont les propriétés de diffraction varient en fonction de l'état du polymère (gonflé ou effondré). Le suivi de la figure de diffraction ainsi que des observations AFM ont montré les changements topographiques des échantillons en fonction de la température.

La réalisation de motifs microscopiques a mis en lumière de nouveaux effets dus au déconfinement du bord des motifs d'hydrogel. En effet, le déconfinement induit un gonflement non homogène aux bords du motif ainsi qu'une perturbation de l'organisation des instabilités. Nous avons ainsi montré que ces effets de bord ont une longueur caractéristique de l'ordre de 5 μm . Une étude plus approfondie permettrait certainement de déterminer l'origine de cette longueur caractéristique. Une meilleure compréhension des phénomènes de déconfinement et des instabilités au sein de motifs d'hydrogels stimulables pourrait ouvrir de nombreuses perspectives. Par exemple, cela pourrait être exploité pour la réalisation de structures plus complexes, avec un contrôle de la périodicité par une corrélation des instabilités. Le contrôle du gonflement latéral des motifs peut permettre d'ouvrir ou de fermer des pores dans une structure de grille à mailles serrées comme présenté en Figure V 27. Ce phénomène pourrait alors être utilisé pour contrôler l'accès à des molécules bioactives greffées comme cela a été fait dans la littérature avec d'autres stimuli [96].

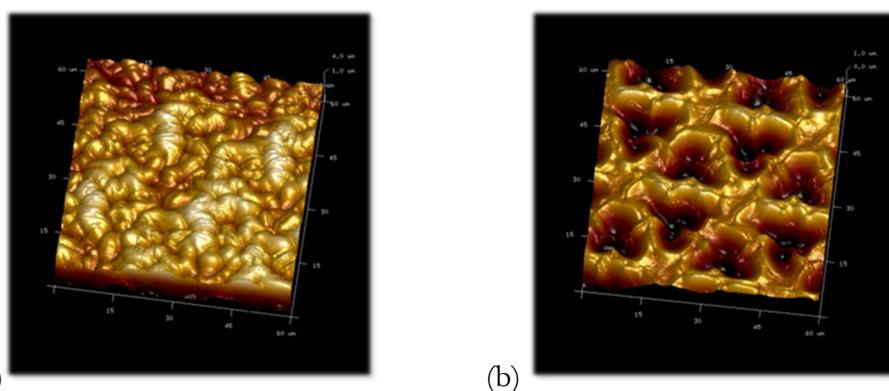


Figure V 27 Grille triangulaire d'hydrogel de pNIPAM greffée sur un wafer de silicium dans l'eau à 20°C (a) et dans l'eau à 40°C (b).

Chapitre VI Couplages de stimuli

Dans les chapitres précédents, nous avons réalisé des cristaux photoniques thermo-stimulables basés sur la plate-forme des nano- et micro-structures d'hydrogel de pNIPAM synthétisés par voie CLAG. Nous avons pu montrer que la richesse de la chimie CLAG permet d'utiliser de nombreux matériaux comme seconde brique élémentaire pour la réalisation des multicouches (or, oxyde de titane). Cette chimie à façon peut également être exploitée pour élaborer des cristaux photoniques multi-stimulables. Dans ce chapitre, nous explorons l'utilisation de stimuli alternatifs pour modifier les propriétés optiques des cristaux photoniques. Plusieurs approches ont été choisies. Dans un premier temps, nous étudions l'utilisation de stimuli chimiques (ajout de sel, pH) et mécanique (avec des substrats déformables). Puis, par la mise au point d'une stratégie permettant l'incorporation de nanoparticules sensibles, on développe des stimuli obtenus par application de champ électromagnétique pour l'hyperthermie plasmonique et magnétique. Ces propriétés incorporées dans nos dispositifs permettraient d'induire la transition de l'hydrogel. Pour la preuve de concept, nous montrerons qu'on peut contrôler le gonflement et les propriétés optiques des cristaux photoniques ainsi que leurs réponses aux stimuli d'intérêt.

A. Stimulus chimique

Dans cette partie, nous étudions l'influence de la présence d'espèces ioniques et de la modification du pH sur le gonflement des films d'hydrogel de pNIPAM synthétisés par CLAG. Dans chaque cas, nous caractérisons la modification du gonflement en présence des espèces considérées puis nous étudions les propriétés optiques d'une bicouche pNIPAM/or sur un wafer de silicium. De cette façon nous mettons en avant un nouveau levier, ici chimique, permettant de moduler les propriétés optiques.

1. Addition de sel

Il est montré que la LCST du pNIPAM est très dépendante de la présence d'ions en solution, c'est l'effet Hofmeister qui est largement décrit dans la littérature pour le pNIPAM [97][98]. En effet, en présence d'espèces ioniques, la LCST est généralement décalée vers des températures plus basses et le gonflement est diminué du fait de la modification des interactions entre le polymère et son solvant. Ce changement d'affinité peut aller jusqu'à la dissociation totale du polymère et de son solvant comme le montre la Figure VI 1.



Figure VI 1 Solution de pNIPAM dans de l'eau MilliQ à 20°C (à gauche) et dans une solution de NaCl à 2 mol.L⁻¹ (à droite).

Ce changement d'affinité polymère-solvant peut alors être exploité pour modifier la structure des cristaux photoniques synthétisés et ainsi influer sur leurs propriétés optiques. Dans un premier temps, nous étudions le gonflement des films de pNIPAM en présence de différents ions. Puis, nous caractérisons les propriétés optiques de systèmes composés d'hydrogel de pNIPAM et d'une couche d'or déposée par pulvérisation lors de l'ajout de sel en solution.

i. Gonflement en présence de sel

Dans un premier temps, une étude de l'effet des sels et de leur concentration est effectuée sur les films fins d'hydrogel greffés par chimie CLAG. Les gonflements sont mesurés par AFM en présence de sel à différentes concentrations. Les résultats sont présentés Figure VI 2.

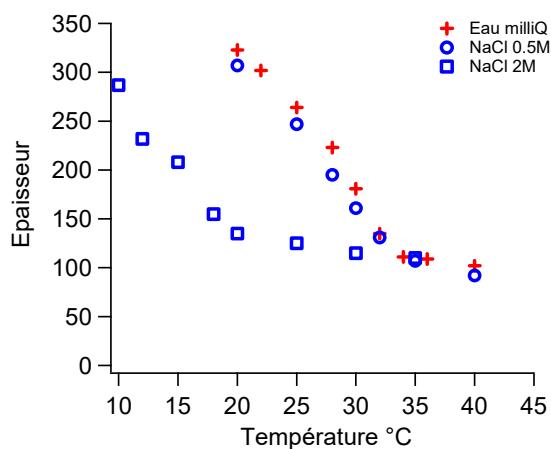


Figure VI 2 Épaisseur d'un film d'hydrogel de pNIPAM en fonction de la température dans différentes conditions de salinité. Les données ont été mesurées par AFM.

Sur la Figure VI 2, on observe que pour des concentrations en NaCl inférieures à 0,5 mol.L⁻¹, la température de transition du film de pNIPAM n'est que très peu affectée.

C'est pourquoi l'utilisation du pNIPAM comme matériau stimulable en milieux biologiques est bien adaptée [99], les tampons physiologiques comportant du sel NaCl à une concentration de $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$. Cependant, pour des concentrations plus élevées, ici pour 2 mol.L^{-1} , on observe un décalage important de la température critique vers environ 10°C . Ainsi, en modifiant la quantité d'espèces ioniques présentes en solution, on peut modifier l'état de gonflement du film d'hydrogel mais également ajuster la température de transition du polymère.

ii. Propriétés optiques

Dans un second temps, nous avons étudié les propriétés optiques d'un film d'hydrogel recouvert d'une fine couche d'or déposée par pulvérisation cathodique en présence de différentes espèces ioniques. Les résultats sont présentés en Figure VI 3.

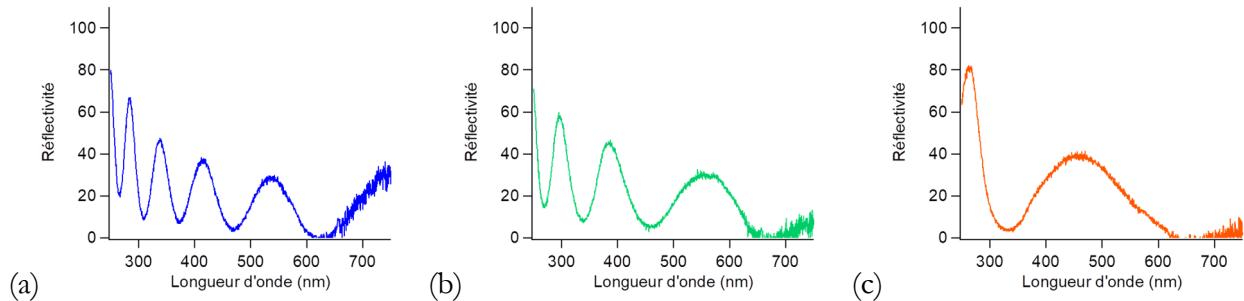


Figure VI 3 Spectres d'une bicouche de pNIPAM et d'une couche d'or déposée par pulvérisation cathodique dans l'eau pure (a), dans une solution de NaCl à 1 mol.L^{-1} (b), dans une solution de Na₂CO₃ à 1 mol.L^{-1} (c) à 20°C .

Sur la Figure VI 3, on observe que la présence d'espèces ioniques affecte les propriétés optiques des bicouches. En effet, en modifiant l'état de gonflement de la couche par ajout de sel on peut alors déplacer les bandes de réflexion de Bragg dans les domaines d'intérêt, à une température donnée. Ces résultats sont en accord avec les observations réalisées sur les propriétés de gonflement en présence de sel Figure VI 2. De plus, on constate ici que la nature du sel est également déterminante pour le changement d'affinité entre le polymère et son solvant. Ainsi, pour une même concentration de sel, on observe dans le cas du bicarbonate de sodium un effondrement total de la couche à 20°C tandis que pour le chlorure de sodium on a seulement un léger dégonflement. On remarque ici que la nature du sel à une concentration donnée affecte le taux de gonflement du film d'hydrogel de pNIPAM. Des études issues de la littérature répertorient la LCST du pNIPAM en fonction de différents sels et de leur concentration et montrent une grande variation de celle-ci [97]. Ainsi, en choisissant avec attention certaines espèces ioniques il est possible d'ajuster la

valeur de la LCST. Dans cette partie, nous avons mis en avant une dépendance forte du gonflement et donc des propriétés optiques des films d'hydrogel de pNIPAM synthétisés par CLAG en fonction de la nature et de la quantité des espèces ioniques présentes en solution. Nous nous intéressons à présent à un autre stimulus chimique : le pH de la solution.

2. Variation de pH

i. Gonflement en fonction du pH

Les travaux de thèse d'Ekkachai Martwong ont montré que le pH a une influence sur les propriétés de gonflement des films d'hydrogel de pNIPAM synthétisés par CLAG. Ces résultats sont présentés en Figure VI 4.

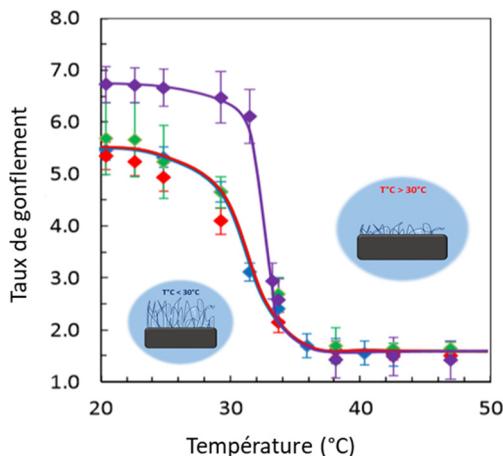


Figure VI 4 Variations du gonflement avec la température d'un film d'hydrogel de pNIPAM (mesuré par ellipsométrie) pour différentes solutions : eau pure (bleu), solution saline de NaCl à 0,15 mol.L⁻¹ (vert), pH 2 (rouge) et pH 9 (violet). Les schémas indiquent les zones gonflées et effondrées, les lignes sont des guides [100].

Sur la Figure VI 4, on observe qu'à pH 9 le taux de gonflement est d'environ 6,7 pour des températures inférieures à 30°C et de 1,5 au-delà de 35°C. Cette différence de taux de gonflement à pH 9 à 20°C par rapport à l'eau pure, en dessous de la LCST est expliquée par la présence des fonctions acides acryliques résiduelles. En effet, lors de l'étape de fonctionnalisation, la conversion des fonctions carboxyliques des monomères acide acrylique avec l'allylamine n'est pas complète. Il reste alors, dans le copolymère après fonctionnalisation, une partie des monomères acide acrylique n'ayant pas réagi, comme le montre les analyses RMN présentées au Chapitre II B. 2. Ces monomères sont sensibles au pH : lors de la déprotonation de ces fonctions acides, l'hydrogel est plus hydrophile ce qui explique l'augmentation du taux de gonflement observée à pH basique.

ii. Propriétés optiques

Nous avons étudié les propriétés optiques d'un film d'hydrogel recouvert d'une fine couche d'or avec le changement de pH de la solution. Les résultats sont présentés Figure VI 5.

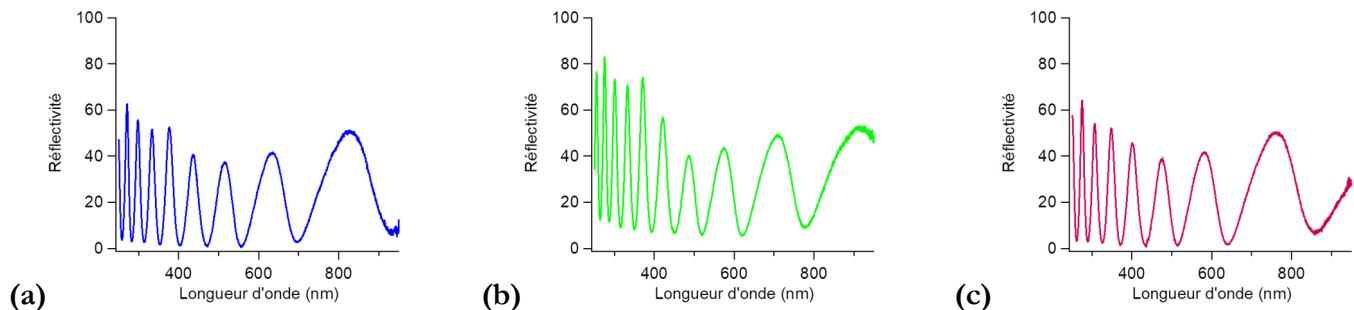


Figure VI 5 Spectres de réflectivité d'une bicouche d'hydrogel de pNIPAM sur laquelle est déposée une couche d'or par pulvérisation cathodique dans l'eau pure (a), dans une solution de NaOH à 10^{-4} mol.L⁻¹ (b) et dans une solution de HCl à 10^{-2} mol.L⁻¹ (c) à 20°C.

Sur la Figure VI 5, on observe des résultats comparables à ceux obtenus pour la monocouche d'hydrogel de pNIPAM décrite précédemment. En effet, les spectres dans l'eau pure et à pH acide sont similaires (Figure VI 5 (a) et (c)) tandis que l'on observe davantage d'oscillations à pH basique (Figure VI 5(b)). Cette observation est directement liée à l'augmentation de l'épaisseur du film d'hydrogel, due à un gonflement plus élevé à pH basique. Ici on détermine un gonflement de l'ordre de 600% dans la solution basique contre un gonflement d'environ 500% dans l'eau pure et dans la solution acide. Ainsi, en variant le pH de la solution utilisée pour gonfler l'hydrogel on peut modifier les amplitudes de gonflement et ajuster les propriétés optiques de réflectivité.

Dans cette partie, nous avons ainsi montré que la plateforme CLAG permet également d'accéder à un contrôle chimique des propriétés optiques. En effet, en modifiant les conditions de pH et les espèces ioniques présentes en solution, on peut moduler les propriétés de gonflement et par conséquent les propriétés optiques des systèmes réalisés.

B. Stimulus Mécanique

Dans le chapitre précédent, nous avons décrit une technique permettant l'impression indirecte de motifs activables sur des substrats fonctionnalisés pour être compatible avec la chimie click « thiol-ène ». Cette technique permet de contrôler le taux de gonflement de l'hydrogel, en ajustant les paramètres d'insolation. On gouverne ainsi l'apparition et la

disparition de phénomènes optiques, comme la diffraction par exemple. Cependant, en utilisant le pNIPAM comme activateur stimulable, seul un contrôle de topographie en épaisseur est accessible. Dans les systèmes réalisés, la maille des réseaux ainsi réalisés est bien évidemment, fixe. Dans cette partie, nous proposons une voie permettant la réalisation de réseaux optiques thermo-activables, dont on peut également modifier le pas par une action mécanique.

1. Stratégie

Afin de modifier la maille du réseau synthétisé par la voie CLAG, on propose de réaliser des revêtements sur du PDMS, substrat pouvant ensuite être déformé facilement par une action mécanique. La stratégie adoptée est résumée en Figure VI 6.

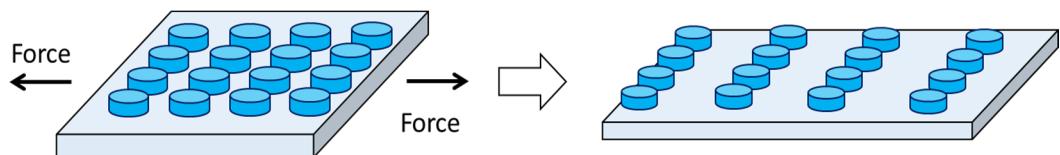


Figure VI 6 Représentation schématique d'un réseau de plots d'hydrogel sur un substrat en PDMS. La déformabilité du PDMS permet de changer le pas de ce réseau en exerçant une traction contrôlée sur le substrat.

2. Dépôts sur substrat de PDMS

Pour la conception des motifs d'hydrogel sur le PDMS, on réalise le même procédé que pour les échantillons sur wafer de silicium détaillé au Chapitre V. L'activation des surfaces de PDMS pour l'étape de silanisation est réalisée par plasma comme décrit dans le Chapitre II. Cependant, plusieurs précautions supplémentaires sont nécessaires. Tout d'abord, afin d'avoir un substrat uniforme et horizontal lors du spin-coating on colle le PDMS sur une lame de verre pour faire le dépôt, cela évite que l'aspiration du spin-coating ne déforme la surface de dépôt. De plus, le PDMS étant un substrat facilement déformable, on observe une très forte adhésion entre le masque et le substrat lors de la mise en « hard contact ». Ainsi, afin d'assurer un décollement adhésif du masque et non cohésif, qui entraînerait un décollement partiel ou total des motifs réticulés, on fonctionnalise le masque avec du perfluorodecyltrichlorosilane. La silanisation est réalisée après l'activation de la surface du masque au plasma pendant une minute, en le plongeant dans une atmosphère de silane pendant 5 minutes. La réaction de fonctionnalisation est vérifiée en observant la modification de l'angle de contact d'une goutte d'eau par rapport à une surface de quartz témoin. Les masques ainsi fonctionnalisés sont moins adhésifs pour les motifs d'hydrogel.

et les difficultés de décollement sont alors limitées. Les échantillons sont ensuite réalisés comme décrit précédemment puis lavés à l'eau Milli-Q et séchés sous flux d'azote.

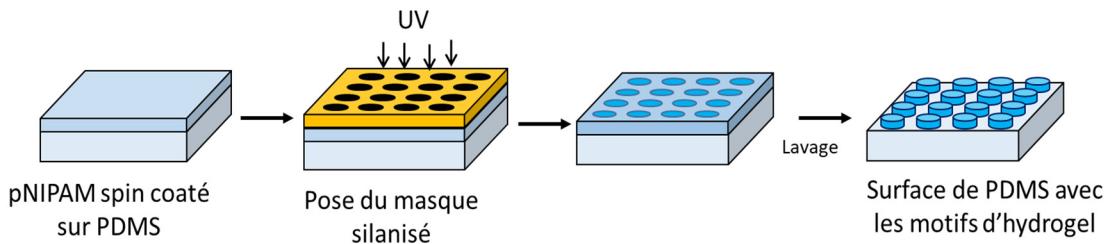


Figure VI 7 Représentation schématique de la réalisation d'une surface de PDMS avec des motifs d'hydrogel de pNIPAM.

En utilisant la procédure représentée en Figure VI 7 nous sommes parvenus à réaliser des motifs d'hydrogel de pNIPAM sur des substrats de PDMS. Ces surfaces ont ensuite été caractérisées par AFM.

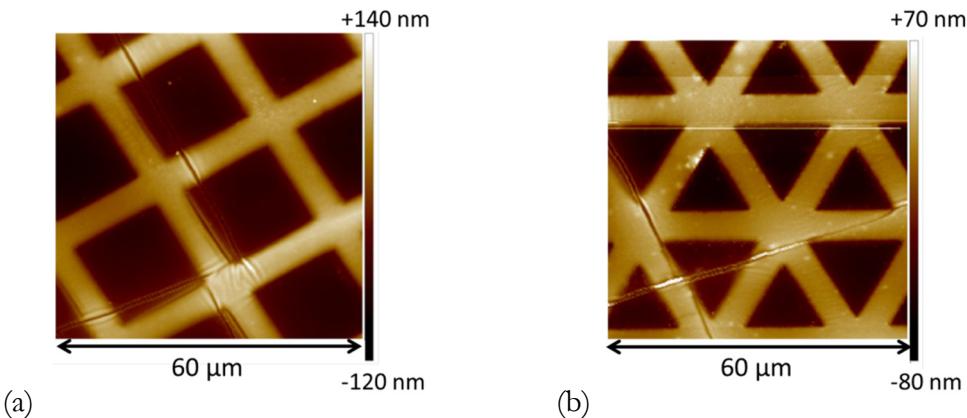


Figure VI 8 Images AFM de motifs d'hydrogel de pNIPAM déposés sur des substrats en PDMS ici des grilles rectangulaires (a) et triangulaires (b).

Sur la Figure VI 8, on observe des motifs très bien définis sur le substrat de PDMS. La largeur des lignes réalisées est de 5 µm. On constate que pour les échantillons réalisés sur PDMS la résolution est meilleure que sur wafer de silicium, notamment aux points anguleux comme le montre la Figure VI 9.

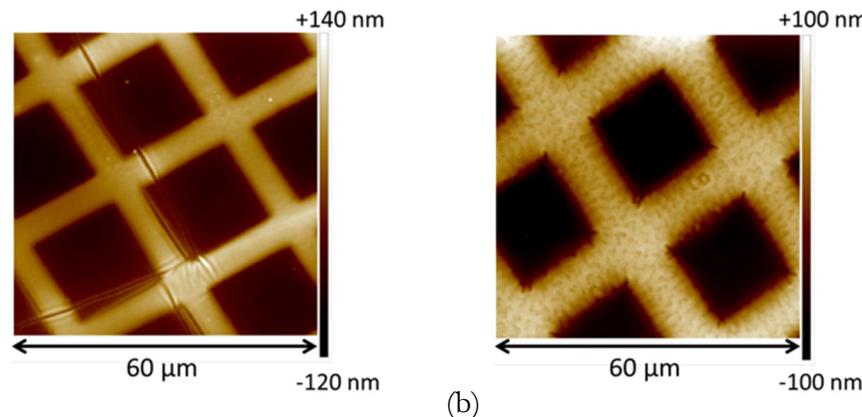


Figure VI 9 Images AFM de motifs d'hydrogel de pNIPAM déposés sur des substrats en PDMS (a) et wafer de silicium (b).

Cette meilleure résolution s'explique par la déformabilité du PDMS qui permet alors un contact plus intime entre le masque et le film d'hydrogel lors de l'étape de « hard contact ». Ainsi, on limite encore d'avantage les phénomènes de diffraction à l'interface masque/film de polymère. Cette méthode de synthèse permet donc d'imprimer de façon indirecte des motifs précis sur des surfaces de PDMS.

3. Déformation du substrat

Pour permettre la déformation uniaxiale de l'échantillon, nous avons réalisé un dispositif, permettant l'étude sous l'AFM de l'échantillon durant la déformation, à l'atelier du laboratoire SIMM avec l'aide d'Alexandre Lantheaume. Les échantillons sont étudiés dans l'état de repos puis en déformation. Les résultats sont présentés Figure VI 10.

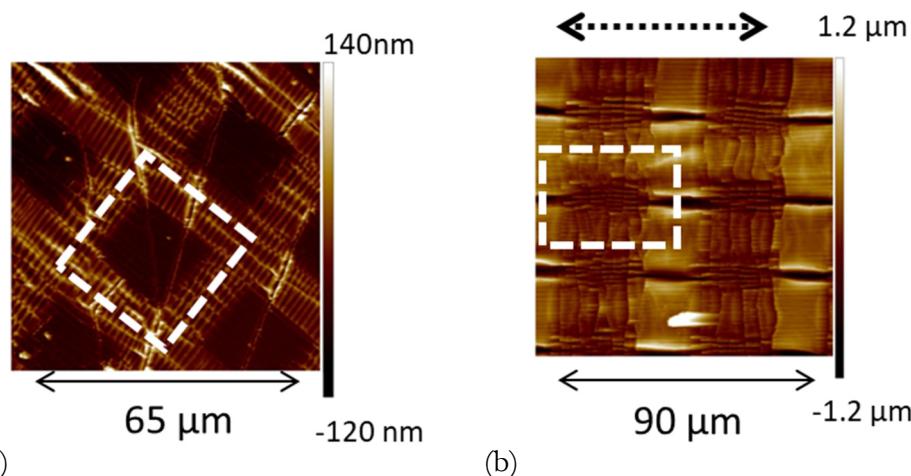


Figure VI 10 Grilles de pNIPAM, composée de lignes de 5 μm de large, déposée sur un substrat de PDMS au repos (a) et pendant une déformation 40% (b). Le carré blanc représente une période du réseau et la double flèche en pointillée indique la direction de la déformation appliquée.

Sur la Figure VI 10, on observe une déformation du motif périodique lors de l'application de la déformation. Initialement carré (a), le motif se déforme et devient rectangulaire lors de l'action mécanique (b). On observe également l'apparition de rides qui sont expliquées par la déformation du substrat de PDMS. Ce phénomène, appelé fragmentation, est provoqué par la déformation et la fracture de la couche d'oxyde de silice (plus rigide) à la surface du PDMS (mou), cela est largement décrit dans la littérature [101][102]. Les distances caractéristiques des motifs ont été mesurées et l'on détermine une maille carrée de 30 μm de côté au repos (a) et une maille rectangulaire de l'ordre de 42 $\mu\text{m} \times$ 24 μm en traction(b), respectivement dans la direction de la déformation et perpendiculaire à la direction de la déformation. En posant la déformation :

$$\lambda = \frac{l_{\text{déformé}}}{l_{\text{repos}}} \quad \text{Eq. VI 1}$$

On obtient alors $\lambda_{\text{longitudinal}} = 1,4$ et $\lambda_{\text{transverse}} = 0,8$ ces valeurs vérifient la loi de déformation pour des solides incompressibles :

$$\lambda_{\text{transverse}} = \frac{1}{\sqrt{\lambda_{\text{longitudinal}}}} \quad \text{Eq. VI 2}$$

Ainsi, lors de la déformation du PDMS par une traction uniaxiale, les motifs d'hydrogels greffés chimiquement au substrat suivent bien la déformation imposée. On obtient alors une modification significative de la maille du réseau synthétisé.

Cette modification de la maille élémentaire du réseau d'hydrogel peut être suivie par l'analyse de la figure de diffraction. Nous présentons en Figure VI 11 les figures de diffraction obtenues pour le même échantillon de PDMS avec une grille d'hydrogel de pNIPAM déposée à la surface au repos et pendant la déformation.

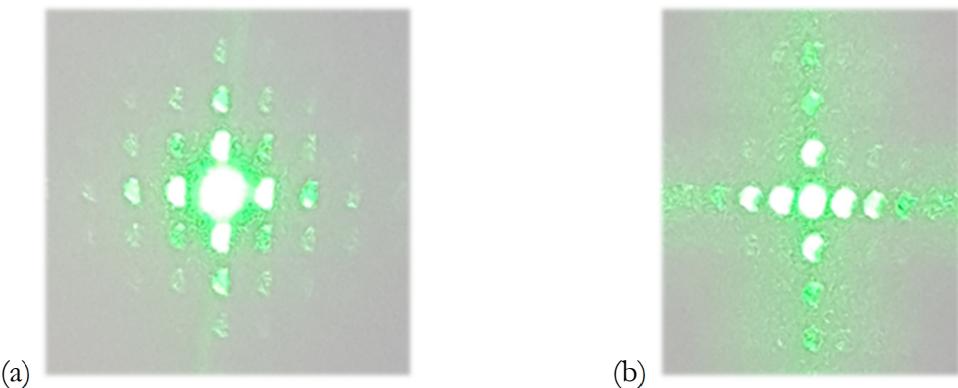


Figure VI 11 Figures de diffraction d'un réseau carré d'hydrogel de pNIPAM greffé sur un substrat de PDMS au repos (a) et pendant la déformation uniaxiale (b).

Sur la Figure VI 11, on observe bien une modification de la figure de diffraction obtenue lors de l'application de la déformation au PDMS supportant le réseau. En effet, elle passe ici d'un réseau carré très bien défini (a) à une figure de diffraction rectangulaire et légèrement diffusante (b). Cette perte de netteté des ordres de diffraction traduit la formation de rides lors de la déformation à la surface du PDMS. Ici, nous avons donc synthétisé un réseau pouvant changer de motif de répétition en réponse à une déformation mécanique. Cela fait écho aux propriétés stimulables du caméléon présentées dans le Chapitre I et rappelées en Figure VI 12.

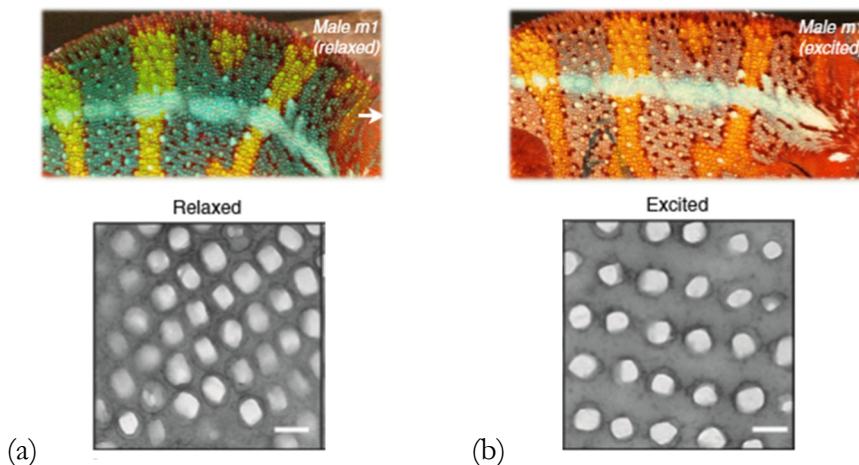


Figure VI 12 Photographies et images MEB de la microstructure de la peau d'un caméléon dans son état détendu (a) et excité (b).

Dans cette partie nous avons également montré qu'il est possible d'adapter la stratégie CLAG pour réaliser le greffage de film d'hydrogel stimulable sur d'autres substrats. Dans ce cas précis le PDMS en plus des wafers et du verre habituellement utilisé. Ainsi, cette méthode est transférable sur tout type de substrat pouvant être fonctionnalisé avec des doubles liaisons ou des thiols pendants.

C. Hyperthermie plasmonique

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'utilisation de nanoparticules d'or pour faire transiter les couches de pNIPAM. En effet, lors d'une irradiation lumineuse à la longueur d'onde appropriée, des nanoparticules d'or peuvent entrer en résonance et dissiper cette énergie par une émission de chaleur : c'est le phénomène de résonance plasmonique. L'objectif est d'utiliser cet effet pour faire transiter la couche d'hydrogel de pNIPAM par un stimulus lumineux comme schématisé en Figure VI 13. Tout d'abord, nous rappelons les propriétés plasmoniques des particules d'or. Puis, nous étudions la synthèse et l'incorporation des nanoparticules au sein de la structure. L'objectif étant la réalisation de miroirs de Bragg stimulables, il est important de vérifier que le gonflement du polymère n'est pas perturbé par la présence des nanoparticules et que la variation d'indice de réfraction est suffisante pour observer les interférences. Enfin, nous étudions les propriétés plasmoniques des films composites synthétisés.

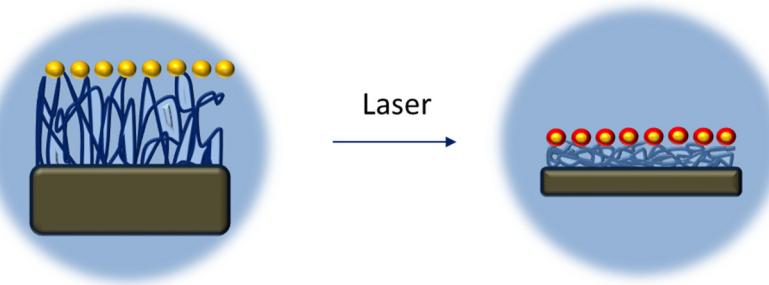


Figure VI 13 Représentation schématique de la transition d'une couche de pNIPAM par hyperthermie plasmonique.

1. Effet plasmonique

Les nanoparticules d'or sont utilisées depuis longtemps pour leurs propriétés optiques remarquables. La coupe de Lycurgus est un très bon exemple de ces propriétés optiques uniques de l'or à l'état nanoscopique, en fonction de la manière dont elle est éclairée, elle apparaît de couleur de différentes (Figure VI 14). Cet effet n'est pas obtenu par l'utilisation d'un pigment mais par l'utilisation de nanoparticules d'or dispersées dans le verre.

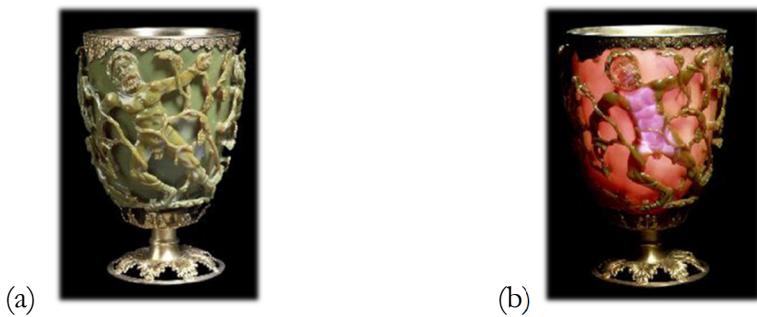


Figure VI 14 (a) Coupe de Lycurgus éclairée depuis l'extérieur (b) Coupe de Lycurgus éclairée depuis l'intérieur.

Ce phénomène, appelé résonance plasmonique, résulte de l'interaction des nanoparticules avec le champ électromagnétique de la lumière incidente. En effet, si une nanoparticule est soumise à un champ électromagnétique de plus grande longueur d'onde que la taille caractéristique de la nanoparticule, les électrons de celle-ci oscillent alors collectivement en phase à la surface de la nanoparticule. Si la fréquence du champ utilisée est une fréquence propre des oscillations, on observe alors le phénomène de résonance plasmonique de surface (Figure VI 15). C'est ce phénomène qui conduit à une absorption dans le visible et qui explique la couleur de la Coupe de Lycurgus.

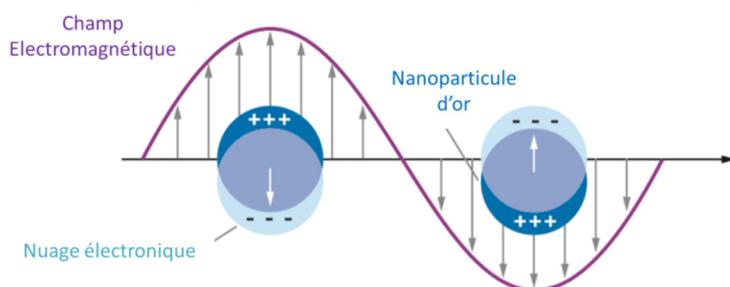


Figure VI 15 Schéma du phénomène de résonance plasmonique lors de la présence de nanoparticules d'or dans un champ électromagnétique [103].

Les propriétés uniques des nanoparticules d'or en font des objets de choix pour la réalisation de matériaux possédant des propriétés optiques innovantes [104]. De plus, lors d'une forte excitation des nanoparticules à la longueur d'onde de résonance elles peuvent dissiper cette énergie par un chauffage locale très intense [105]. Dans la littérature, de nombreuses équipes se sont intéressées aux nanoparticules d'or et notamment à l'utilisation de ce chauffage par effet plasmonique pour différentes applications, par exemple pour le traitement du cancer par hyperthermie [106][107].

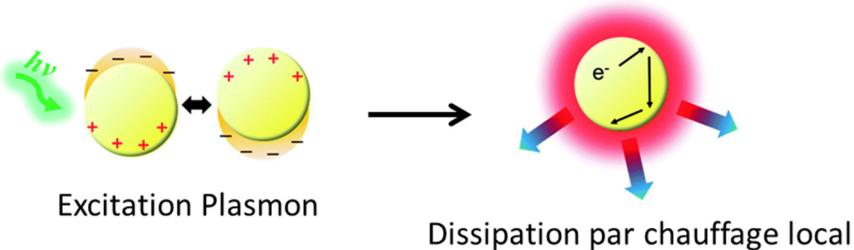


Figure VI 16 Schéma représentant le phénomène d'hyperthermie plasmonique lors de la présence de nanoparticules d'or dans un champ électromagnétique.

L'objectif de cette partie est d'étudier l'intégration de nanoparticules d'or au sein des miroirs de Bragg composés de pNIPAM, afin de pouvoir exploiter ces effets plasmoniques. En effet, en intégrant des nanoparticules d'or au sein de miroirs de Bragg de pNIPAM il serait alors possible de les faire transiter par un stimulus lumineux. Dans un premier temps, nous allons étudier la synthèse et le dépôt des nanoparticules. Puis, dans un second temps, nous décrirons les propriétés optiques et plasmoniques de films ainsi synthétisés.

2. Synthèses de nanoparticules Au plasmoniques

i. Nanoparticules sphériques

Pour la synthèse des nanoparticules sphériques, nous utilisons la méthode développée par Turkevitch [108]. Cette voie de synthèse se base sur la réaction de réduction de l'acide tétrachloroaurique (HAuCl_4) par le citrate de sodium ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) en solution à chaud. Lors de cette réaction, les ions Au^{3+} sont réduits au degré d'oxydation zéro en Au^0 par l'action du citrate. De plus, ce dernier joue également le rôle de stabilisateur de la suspension colloïdale, comme schématisé en Figure VI 17 (a). Ainsi, en modifiant les concentrations en sel d'or et en citrate de sodium il est possible de faire varier la taille des particules obtenues. L'étape de nucléation est rapide et résulte en la formation de germes de quelques nanomètres, ce qui donne rapidement une couleur bleutée à la suspension. Puis, lors de la croissance des particules, la solution tend vers un rouge rubis caractéristique que l'on peut observer en Figure VI 17(b).

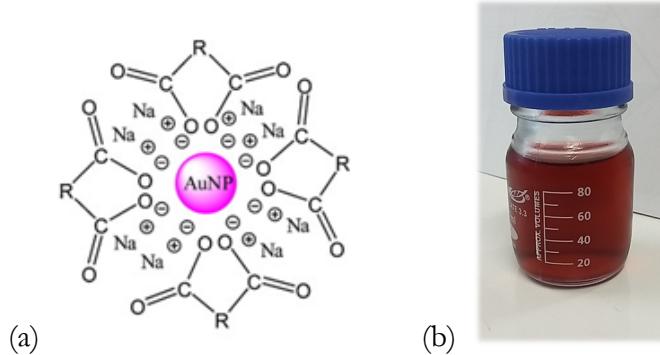


Figure VI 17 (a) Schéma de la stabilisation des nanoparticules d'or par les molécules de citrate. (b) Solution de nanoparticules d'or de 20 nanomètres de diamètre.

On a caractérisé la taille des suspensions par AFM. Une analyse spectroscopique de la solution permet de déterminer la position du pic d'absorption plasmon. Les résultats sont présentés Figure VI 18.

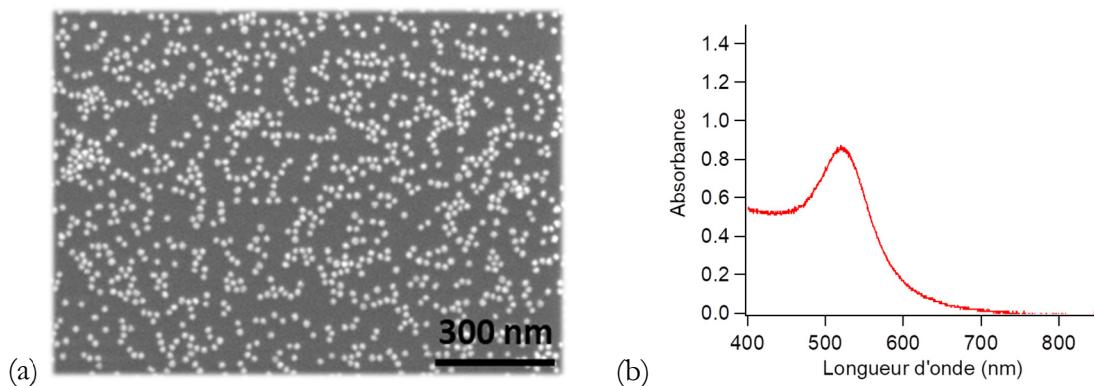


Figure VI 18 Clichés MEB des nanoparticules d'or synthétisées (a). Spectroscopie UV-Visible de la suspension de nanoparticules d'or synthétisées par la méthode Turkevitch (b).

Sur la Figure VI 18 (a), on observe que la population de nanoparticules d'or obtenue est homogène et monodisperse avec un diamètre de l'ordre de 20 nanomètres. Le spectre d'absorption de la solution, en Figure VI 18 (b), montre un seul pic d'absorption, à 520 nanomètres, caractéristique de particules de cette taille.

ii. Nano-bâtonnets

En changeant le rapport d'aspect des nanoparticules d'or il est possible de modifier la position de la bande d'absorption plasmon et ainsi de l'adapter à l'application voulue. De plus, la littérature rapporte que la mise en forme en nano-bâtonnets plutôt qu'en nano-sphères permet de déployer un pouvoir chauffant plus intense [109].

Dans la littérature, plusieurs méthodes sont décrites pour synthétiser des nano-bâtonnets atteignant différents rapports d'aspect. L'équipe de Jana et al. [110] a mis au point une voie de synthèse de nano-bâtonnets permettant d'atteindre de très grands rapports d'aspect en synthétisant tout d'abord de germes sphériques de petites tailles (environ 3 nanomètres) puis en réalisant l'étape de croissance dans une solution de CTAB et d'ions argent permettant une croissance orientée. En utilisant cette stratégie, il est alors possible d'atteindre des facteurs d'aspects allant jusqu'à 18. Par ailleurs, une méthode utilisant des cycles aromatiques a été développée plus récemment pour stabiliser la croissance de particules dans une direction privilégiée (Figure VI 19 (a)). En utilisant cette voie de synthèse, il est possible de combiner un très grand rapport d'aspect et une très faible dispersité Figure VI 19 (b) [111].

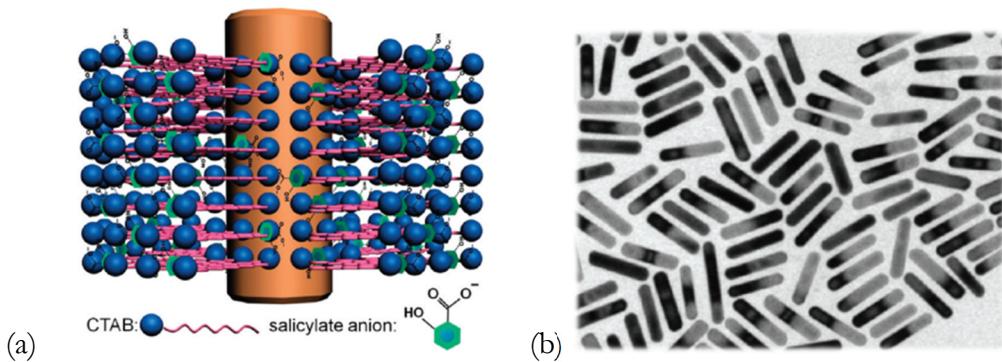


Figure VI 19 (a) Schéma expliquant le mécanisme de stabilisation et le rôle des cycles aromatiques. Le cycle aromatique vient aider la connexion entre la bicouche de CTAB et certaines facettes cristallographiques du bâtonnet d'or. **(b)** Image TEM de bâtonnets d'or réalisé en utilisant des cycles aromatiques comme stabilisant [111].

C'est cette approche que nous avons choisie pour la réalisation des suspensions colloïdales de bâtonnets d'or. Tout d'abord, on réalise une solution de germes de petites tailles (quelques nanomètres) par la réaction de réduction de l'acide tétrachloroaurique (HAuCl_4) par NaBH_4 dans une solution de CTAB concentrée. On prépare en parallèle une solution de croissance composée de CTAB, d'acide boromosalicylique, de nitrate d'argent (pour l'orientation cristallographique) et d'acide ascorbique. Une fois cette solution réalisée, on y ajoute quelques millilitres de solutions de germes et la solution est agitée pendant 12 heures à 30°C. La suspension obtenue est ensuite caractérisée par microscopie électronique à balayage et par spectroscopie. Nous avons réalisé différentes solutions en faisant varier les concentrations en nitrate d'argent et en germes afin obtenir des rapports d'aspects variables (Figure VI 20).

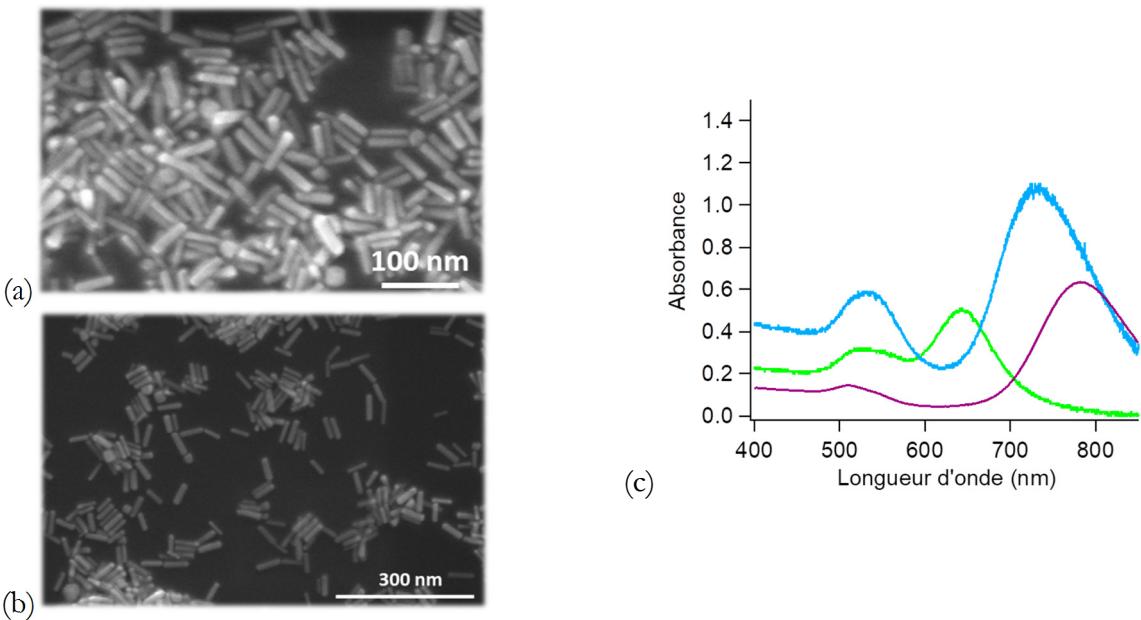


Figure VI 20 Clichés MEB de bâtonnets de rapports d'aspects variables obtenus en changeant les proportions de nitrate d'argent (a-b). Spectroscopie de suspensions colloïdales de nano-bâtonnets pour différents rapports d'aspect (c).

Sur la Figure VI 20 (c), on observe pour toutes les suspensions deux bandes d'absorption plasmon. Une première absorption à 520 nanomètres, caractéristique et qui ne change pas avec le rapport d'aspect et une seconde bande qui varie en fonction de ce dernier. Sur la Figure VI 20 (c), nous avons synthétisé trois populations de nano-bâtonnets absorbant respectivement à 650 nanomètres (courbe verte), 750 nanomètres (courbe bleue) et 800 nanomètres (courbe violette). Ainsi, en fonction de l'application et des sources laser il est possible de synthétiser des nano-bâtonnets pouvant être excités à la longueur d'onde voulue. Nous avons étudié une méthode d'incorporation des nanoparticules synthétisées avec les films d'hydrogel de pNIPAM.

3. Dépôt des nanoparticules

Pour réaliser le dépôt des nanoparticules sur le film de pNIPAM, on réalise des bains dans la solution colloïdale (Figure VI 21 (a)). Les fonctions thiol résiduelles de la chimie CLAG et click « thiol-ène » et la bonne affinité du pNIPAM avec l'or permettent une adsorption rapide des nanoparticules d'or à la surface du film. Le contrôle de la durée d'immersion dans la solution colloïdale permet de modifier en toute simplicité la densité de particules déposée (Figure VI 21 (b-d)).

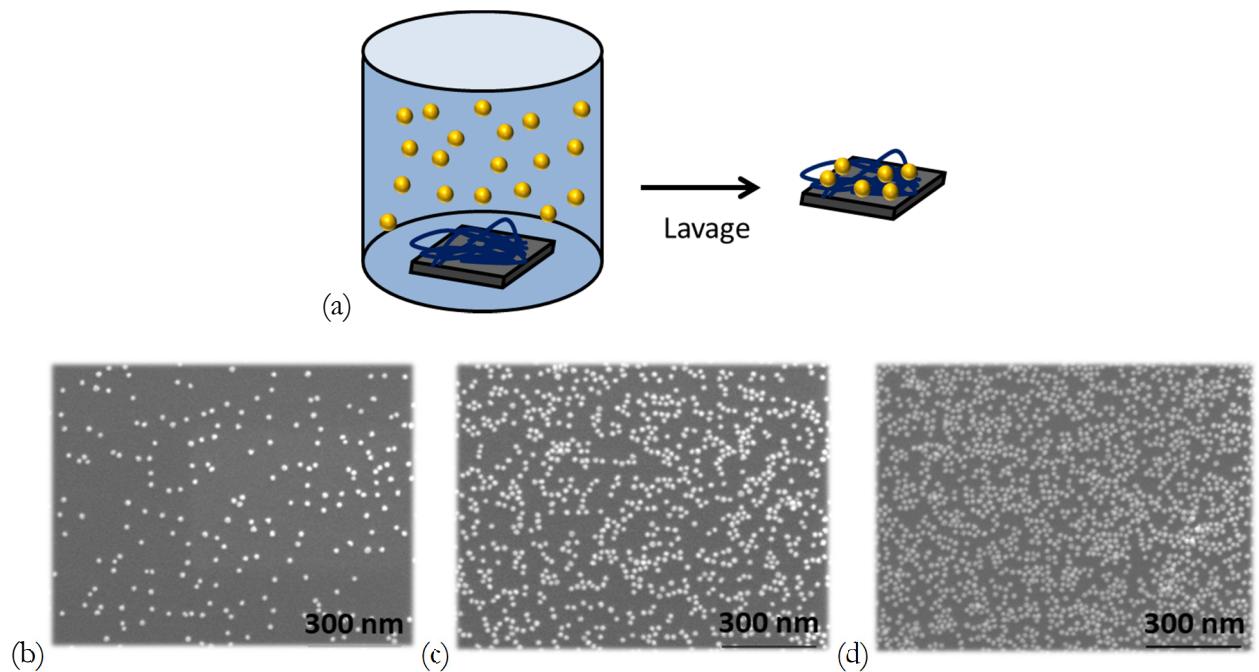


Figure VI 21 Représentation schématique du procédé de dépôt des nanoparticules sur les films de pNIPAM (a). Clichés MEB de films de pNIPAM immersés dans la solution colloïdale de nanoparticules d'or pendant des temps variables : 1 heure (a), 4 heures (b) et 8 heures (c).

Sur la Figure VI 21 (b-d), on observe une quantité croissante de nanoparticules adsorbées à la surface du film de pNIPAM, en fonction du temps d'immersion dans la solution colloïdale. Ces observations au MEB ont été réalisées après rinçage dans un bain d'eau MilliQ et séchage sous flux d'azote. L'adsorption des nanoparticules à la surface du film est donc stable. Après analyse par un traitement d'images, nous avons tracé la courbe de densité de nanoparticules adsorbées en fonction du temps d'immersion, présentée en Figure VI 22.

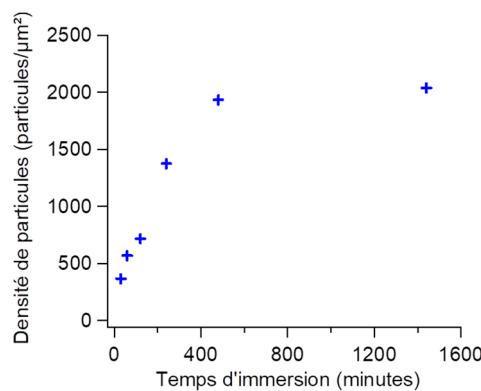


Figure VI 22 Densité de nanoparticules adsorbées en fonction du temps d'immersion dans la solution colloïdale.

Sur la Figure VI 22, deux régimes se dégagent. Un premier domaine linéaire jusqu'à 600 minutes de dépôt, où les sites d'adsorptions sont presque tous libres, il n'y a alors pas de gênes stériques des nanoparticules entre elles. Puis, pour des temps de dépôt plus importants, on observe un ralentissement du nombre de particules adsorbées ce qui est expliqué par la diminution des sites disponibles. Enfin, un plateau d'adsorption interprété comme le remplissage de l'ensemble des sites d'adsorptions disponibles. Il est important de noter que le dépôt est réalisé dans la solution colloïdale de nanoparticules, le film est donc gonflé lors du dépôt. La présence des instabilités de surface, discutées dans le Chapitre II, induit un dépôt particulier des nanoparticules à plus grande échelle. En effet, les nanoparticules ne peuvent pas se déposer aux niveaux des plis formés par les rides, comme le montre la Figure VI 23. On obtient alors une surface avec une « empreinte » de l'état du film lors du dépôt.

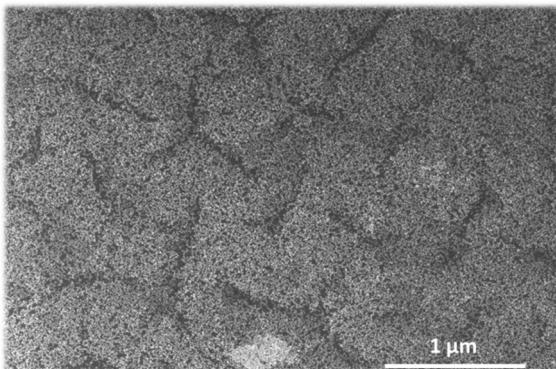


Figure VI 23 Cliché de microscopie électronique montrant un film de pNIPAM après 24 heures de bain dans la solution colloïdale de nanoparticules d'or.

Pour la réalisation des multicoques, l'utilisation de la chimie CLAG et click thiol-ène permet d'empiler facilement des couches de polymères. Ainsi, pour synthétiser des miroirs de Bragg pNIPAM/nanoparticules d'or, on réalise successivement et alternativement les films d'hydrogels et les dépôts de particules par bain dans la solution colloïdale. Afin de vérifier que les particules sont bien emprisonnées dans la structure, on clive un échantillon et on observe sa tranche en microscopie électronique (Figure VI 24).

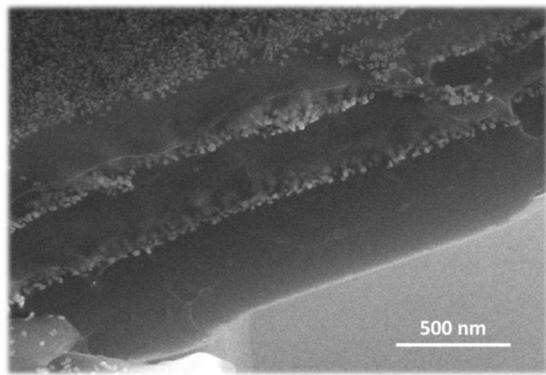


Figure VI 24 Cliché de MEB d'un échantillon composé de trois périodes de pNIPAM et de nanoparticules.

Sur la Figure VI 24, on observe une structure stratifiée bien définie. En effet, les trois couches de pNIPAM ne semblent pas contenir de nanoparticules. Les nanoparticules restent bien dans le plan où elles ont été adsorbées, ce qui permet d'utiliser la technique du bain pour réaliser des multi couches pNIPAM/nanoparticules. Ce résultat est en accord avec la taille de la maille du réseau d'hydrogel de pNIPAM qui est de l'ordre du nanomètre, bien inférieure à la taille des nanoparticules utilisées.

4. Gonflement

L'utilisation de film d'hydrogel de pNIPAM par voie CLAG a été motivée par la possibilité d'atteindre de très grandes amplitudes de gonflement. Cependant, dans les chapitres précédents, nous avons pu constater que la présence du matériau inorganique peut perturber le gonflement du polymère par des effets de confinement. Ici, l'utilisation de nanoparticules d'or nous permet de mettre au point une microstructure composée d'une matrice continue d'hydrogel de pNIPAM dans laquelle sont inclus des plans parsemés de nanoparticules, comme schématisé en Figure VI 25 (a). Ainsi, les films d'hydrogel de pNIPAM ne sont pas perturbés par la présence d'interfaces rigides, comme dans le cas des couches d'oxyde de titane présenté dans le Chapitre IV. Des mesures de gonflements ont été réalisées pour des échantillons de plusieurs périodes pNIPAM/nanoparticules d'or et les résultats sont présentés en Figure VI 25 (b).

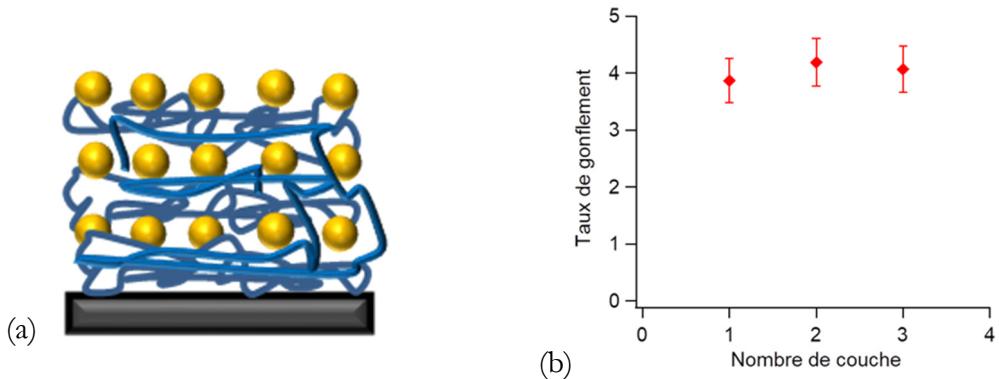


Figure VI 25 (a) Représentation schématique de la structure multicouche composée de pNIPAM et de nanoparticules d'or. (b) Mesure du gonflement en fonction du nombre de périodes mesuré à l'AFM dans l'eau à 20°C.

Sur la Figure VI 25 (b), on observe que le gonflement pour des structures réalisées avec des nanoparticules d'or n'est pas affecté par le nombre de périodes. Le gonflement mesuré est alors comparable à celui d'une couche homogène de pNIPAM : de l'ordre de 400% de gonflement dans l'eau à 20°C. Ainsi, comme attendu, l'utilisation d'une matrice continue de polymère permet d'empêcher la présence d'effets de confinement et ainsi de conserver l'amplitude de gonflement du gel de pNIPAM.

5. Propriétés optiques

Afin d'utiliser les nanoparticules comme second matériau dans l'architecture multicouches, il est crucial que la variation d'indice optique à l'interface eau/nanoparticules/polymère soit suffisante pour créer les phénomènes de transmission-réflexion permettant les interférences. Nous avons donc réalisé des expériences de spectrométrie sur les échantillons de pNIPAM présentés Figure VI 21. Ces mesures ont été réalisées dans l'eau en faisant varier la température pour vérifier que la présence des nanoparticules ne perturbe pas la transition LCST du polymère.

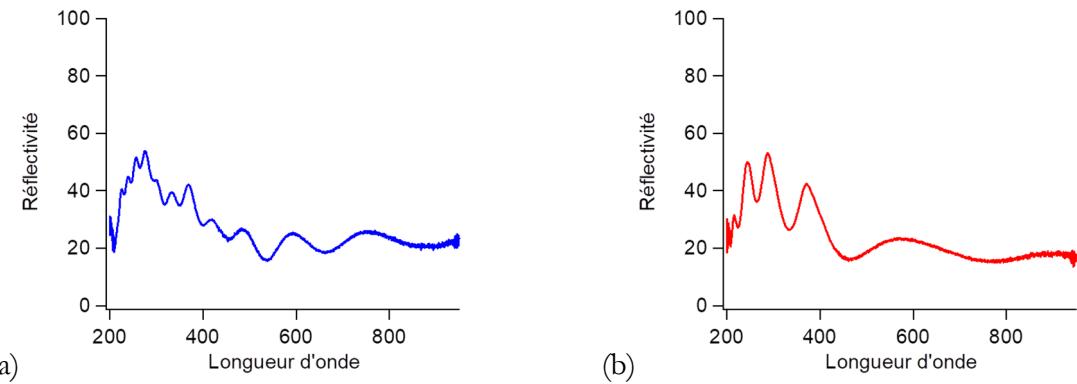


Figure VI 26 Spectroscopie sur une bicouche pNIPAM/nanoparticules d'or dans l'eau à 20°C (a) et dans l'eau à 40°C (b).

Sur la Figure VI 26, on observe la présence d'oscillations de la réflectivité en fonction de la longueur d'onde. Ces oscillations sont caractéristiques des interférences ayant lieu à l'interface eau/nanoparticules/polymère et donc d'une réflexion partielle à cette interface. On constate également que le contraste est moins intense que pour les échantillons composés d'une couche de pNIPAM et d'une couche d'or par pulvérisation puisqu'ici la couche de nanoparticule d'or est discontinue et donc la variation d'indice de réfraction est plus faible. Par conséquent, la diminution de la différence d'indice de réfraction engendre une intensité réfléchie à l'interface eau/nanoparticules/polymère plus faible et donc une diminution du terme interférentiel. De plus, lorsque l'on compare les spectres de la Figure VI 26 (a) et (b), on observe bien le décalage des propriétés spectrales en fonction de la température. Ce décalage montre que la présence des nanoparticules d'or ne perturbe pas les propriétés thermo-stimulables du pNIPAM. Ainsi, l'utilisation des nanoparticules d'or permet donc de créer un contraste suffisant pour mettre en place un miroir de Bragg pNIPAM/nanoparticules d'or sans perturber les propriétés thermo-stimulables des films d'hydrogels de pNIPAM.

Afin d'étudier l'utilisation des nanoparticules pour la conception de miroirs de Bragg stimulables nous avons également caractérisé l'influence de l'augmentation du nombre de périodes sur les propriétés optiques générées. Des expériences de spectroscopie ont donc été réalisées sur des miroirs de Bragg composés de plusieurs périodes de pNIPAM et de nanoparticules d'or. Les résultats sont présentés en Figure VI 27.

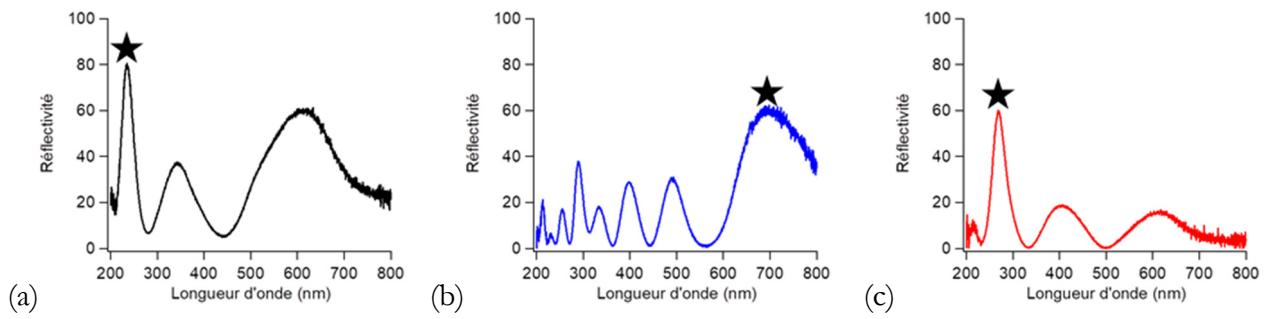


Figure VI 27 Spectroscopie d'un miroir de Bragg composé de trois périodes de pNIPAM et de nanoparticules d'or dans l'air (a), dans l'eau à 20°C (b) et dans l'eau à 40°C (c). L'étoile noire suit le pic principal.

Sur la Figure VI 27, on observe la réponse spectrale d'échantillons composés de trois couches de pNIPAM et de nanoparticules d'or. Sur l'ensemble des spectres on constate une amélioration du contraste par rapport aux monocouches présentées en Figure VI 26. En effet, dans ce cas les rayons interférents ont des intensités similaires. De plus, on observe un décalage spectral considérable (plus de 400 nanomètres) entre les spectres (b) et (c) ce qui correspond au dégonflement du pNIPAM lors du passage de la LCST. Ainsi en utilisant des nanoparticules d'or comme second matériau avec du pNIPAM on parvient à réaliser des miroirs de Bragg thermo-stimulables à forte amplitude de modulation spectrale. Le maintien de la périodicité même à basse température indique un gonflement uniforme des différentes périodes au sein de la structure. Ainsi, l'utilisation d'une matrice continue d'hydrogel permet de ne pas avoir d'inhomogénéité de gonflement et donc de conserver la finesse des pics de Bragg.

6. Propriétés plasmoniques

Afin d'exploiter les propriétés d'hyperthermie plasmonique que permettent les nanoparticules d'or, il est crucial de vérifier que les échantillons conservent l'absorption caractéristique à la longueur d'onde plasmon. Pour cela, des expériences de spectroscopie en transmission ont été conduites sur des films de pNIPAM déposées sur des lames de verre après des bains de durée variable dans la solution colloïdale.

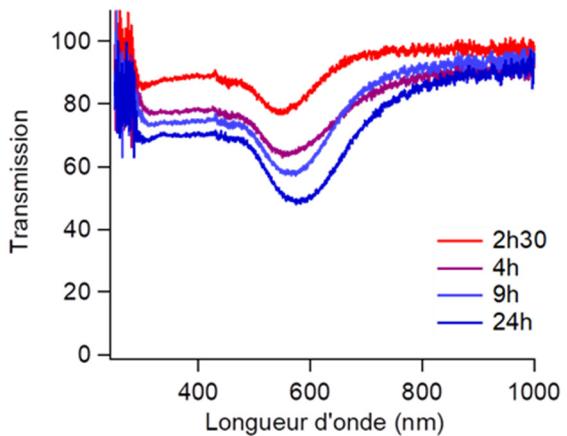


Figure VI 28 Spectres de transmission de films de pNIPAM sur des lames de verre immergées dans une solution colloïdale de nanoparticules d'or pendant des temps variables.

Sur la Figure VI 28, on observe la bande plasmon caractéristique des nanoparticules d'or, autour de 520 nanomètres. Cependant, on constate un décalage vers les plus grandes longueurs d'onde avec l'augmentation du temps de dépôt. Ce décalage est expliqué par l'augmentation de la densité de nanoparticules adsorbées à la surface du film. En effet, il a été montré que la longueur d'onde d'absorption plasmon dépend fortement de la distance entre les nanoparticules [112][113]. Nous observons que ce phénomène d'agrégation nuit à l'intensité d'adsorption dans la gamme de longueur d'onde plasmon. Cette agrégation est expliquée par l'état du film lors du dépôt. En effet, celui-ci est réalisé dans l'eau à 20°C et le film est par conséquent gonflé. Ainsi lors du séchage du film, ou dans son état effondré la distance entre les particules diminue. Ce phénomène est principalement dû aux instabilités de gonflement qui déforment légèrement la surface du film dans son état gonflé, ces rides rendent inaccessibles certaines zones de la surface. Ainsi, la configuration des particules sur la surface à l'état sec et à l'état gonflé est différente comme nous l'avons montré sur la Figure VI 23. Cependant, si la présence des nanoparticules ne perturbe pas le gonflement, il est possible de retourner à l'état du film mis en mémoire lors de l'immersion de l'échantillon dans un bain d'eau à 20°C. Nous avons donc réalisé des expériences de spectroscopie en transmission sur ces échantillons dans l'eau, les résultats sont présentés sur la Figure VI 29.

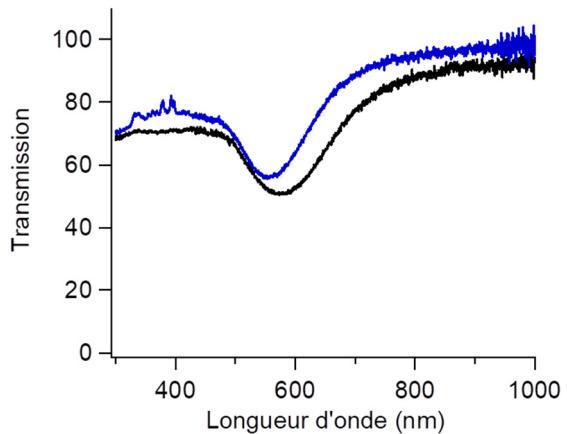


Figure VI 29 Spectres de transmission d'un échantillon de pNIPAM recouvert de nanoparticules d'or dans l'eau à 20°C (ligne continue bleue) et dans l'air (ligne continue noire).

Sur la Figure VI 29, on observe un décalage du pic d'absorption dans l'état sec et dans l'eau à 20°C. Ce décalage est dû à la désagrégation des nanoparticules lors du gonflement du film. Ici les nanoparticules retrouvent l'état du film comme lors de leur adsorption initiale. De plus, on remarque que la largeur de la bande d'adsorption est également plus faible dans le cas du film dans l'eau puisque l'agrégation des nanoparticules entraîne un couplage entre les modes plasmons des colloïdes d'or. Ce décalage vers les faibles longueurs d'onde de l'absorption plasmon peut également être expliqué par un changement d'indice optique autour de la nanoparticule. En effet, l'environnement chimique de la particule influe sur la position de l'absorption plasmon [114]. Cet élargissement de la bande plasmon est problématique pour l'utilisation des nanoparticules comme actionneurs de la transition LCST du polymère. En effet, si la bande s'élargit, on observe alors une diminution de l'absorption à la longueur d'onde d'intérêt ce qui diminuera l'efficacité de l'excitation.

Afin de résoudre ce problème d'élargissement de la bande d'absorption et de conserver une variation d'indice suffisante pour observer les phénomènes de transmission/réflexion à l'interface, une nouvelle stratégie a été mise au point. Celle-ci repose sur la création d'une couche composite de nanoparticules d'or et de pNIPAM. En intercalant régulièrement des films très fins de pNIPAM (de l'ordre de 20-30 nanomètres) avec des dépôts rapides de particules (entre une et trois heures) on peut alors synthétiser une couche composite ne présentant pas ce phénomène d'élargissement de la bande plasmon. On empêche l'agrégation des particules en introduisant du polymère entre elles. Les résultats obtenus en utilisant cette stratégie sont présentés en Figure VI 30.

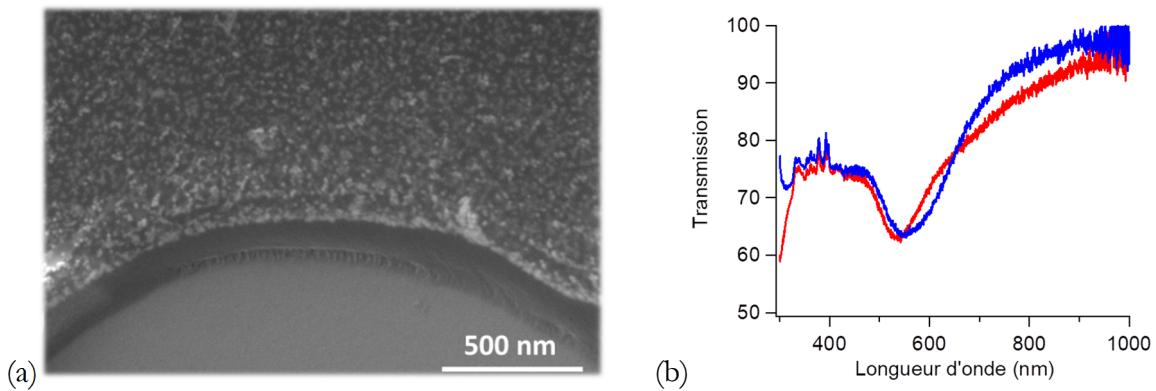


Figure VI 30 (a) Cliché MEB présentant une couche de pNIPAM de 150 nanomètres d'épaisseur et une couche de composite formée de trois dépôts successifs de pNIPAM (20 nanomètres d'épaisseur) et de particules d'or (dépôt pendant 2h). (b) Spectroscopie en transmission comparant un échantillon composé d'un couche de composite formée de trois dépôts successifs de pNIPAM (20 nanomètres) et de nanoparticules d'or (dépôt pendant 2 heures) en ligne continue rouge et un échantillon de pNIPAM immergé dans la solution colloïdale pendant 6 heures en ligne continue bleue.

Sur la Figure VI 30 (a), on observe qu'il est possible de synthétiser de telles couches avec la chimie CLAG. Cela est réalisable grâce au très bon contrôle de l'épaisseur du film polymère synthétisé par cette technique. De plus, lorsque l'on compare l'échantillon composé du composite et celui réalisé classiquement on observe une diminution de la largeur de la bande plasmon. Ainsi, en utilisant cette technique de dépôt il est possible de synthétiser des couches composites présentant une absorption intense à la longueur d'onde plasmon. Les expériences de stimulations par irradiation à la longueur d'onde plasmon pour réaliser la transition par un stimulus lumineux sont la prochaine étape du projet. En effet, les avancées dans la conception d'échantillons multi couches possédant une absorption plasmon importante et contrôlée sont de bon augure pour la suite de ces travaux.

D. Hyperthermie magnétique

Une autre nanoparticule métallique est également très connue pour ses propriétés remarquables d'échauffement local : l'oxyde de fer [115]. En effet, l'utilisation de nanoparticules d'oxyde de fer est très répandue pour ses propriétés d'hyperthermie en présence d'un champ magnétique oscillant, notamment pour le traitement du cancer. L'objectif est d'incorporer des nanoparticules d'oxyde de fer au sein des miroirs de Bragg comme nous l'avons fait précédemment avec les particules d'or. Les particules pourront ensuite être activées par un champ magnétique extérieur, chauffer localement et induire la

transition du gel de pNIPAM. Il sera alors possible d'induire la transition de la structure entière par application d'un champ magnétique oscillant (Figure VI 31).

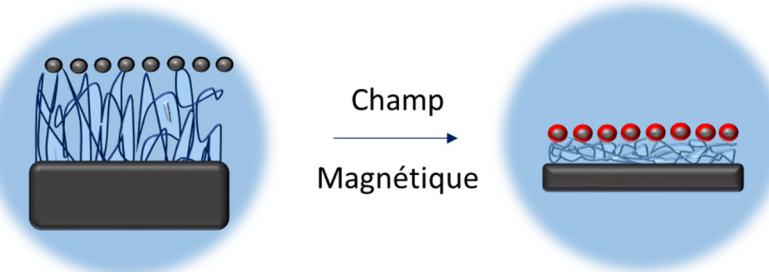


Figure VI 31 Représentation schématique de la transition d'une couche de pNIPAM par hyperthermie magnétique.

1. Particules Fe_2O_3 magnétiques

Les particules magnétiques utilisées sont des particules de maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), synthétisées par Bruno Caetano, au laboratoire Phenix, par précipitation d'une solution de Fe^{2+} et de Fe^{3+} par une solution d'ammoniaque [116][117]. Après purification, les nanoparticules obtenues subissent plusieurs cycles de lavage et de triage, ce qui a été le sujet de thèse de Clément Guibert [117]. Elles sont ensuite caractérisées en microscopie électronique.

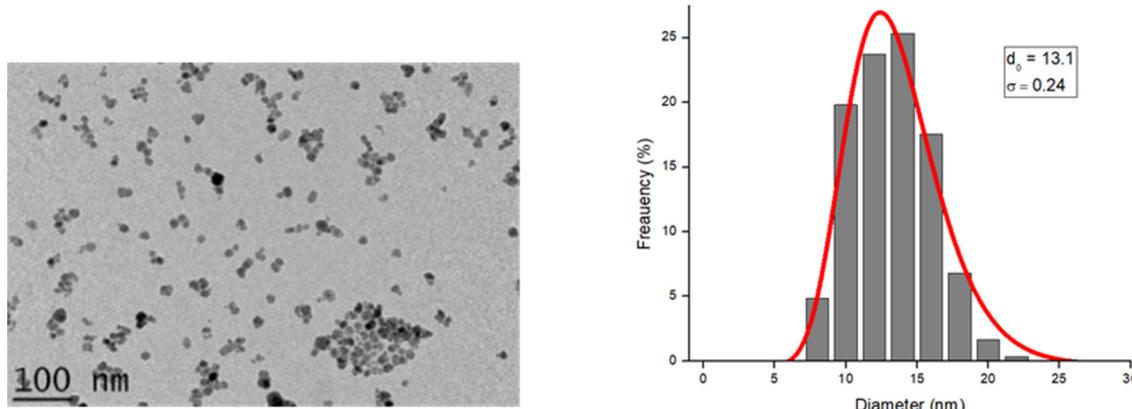


Figure VI 32 Clichés de microscopie électronique en transmission de colloïde de maghémite (a). Distribution gaussienne de la population des nanoparticules déterminée à partie des images TEM [116].

Afin de vérifier le pouvoir chauffant de ces particules, des expériences de mesures de température lors de l'application d'un champ magnétique oscillant ont été réalisées au laboratoire Phenix. Des solutions de nanoparticules magnétiques à différentes concentrations sont plongées dans un champ magnétique oscillant généré par une bobine composée de 17 spires à une fréquence de 471.5 kHz, une intensité de 4,8 A et une tension

de 26,8 V. La température est relevée en utilisant un thermocouple, les résultats sont présentés Figure VI 33.

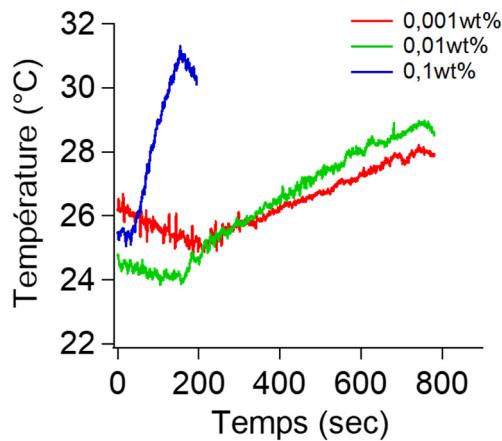


Figure VI 33 Evolution de la température lors de l'application du champ magnétique pour différentes concentrations massiques en nanoparticules en fonction du temps.

Sur la Figure VI 33, on observe une élévation de la température lors de l'application du champ magnétique pour toutes les solutions. On remarque également que la concentration de nanoparticules dans la solution influe fortement sur le chauffage de la solution. En effet, la solution concentrée à 0,1% atteint un échauffement d'environ dix degrés après quelques minutes dans le champ magnétique, tandis qu'il faut plus de dix minutes pour atteindre une augmentation de quelques degrés dans le cas des solutions plus diluées. Cette expérience montre que l'utilisation de nanoparticules magnétiques permet d'élever la température d'une solution d'environ une dizaine de degrés lors de l'application d'un champ magnétique. Ainsi, ces particules pourraient servir à déclencher de la transition LCST du pNIPAM.

Dans la littérature, l'équipe de Christine Ménager [118] rapporte l'incorporation de nanoparticules magnétiques au sein de microgels en utilisant la complexation des nanoparticules d'oxyde de fer avec des fonctions carboxylates. Nous avons donc choisi d'exploiter ces propriétés pour intégrer les nanoparticules magnétiques aux films de pNIPAM. En effet, la synthèse des chaînes de pNIPAM est réalisée par formation d'un copolymère de p(NIPAM-*co*-AA), suivie d'une étape de fonctionnalisation pour permettre la stratégie CLAG. Cependant, les analyses RMN réalisées dans le Chapitre II montrent une fonctionnalisation partielle de ces sites réactifs par l'allylamine. Ainsi, dans les films de pNIPAM synthétisés par CLAG un certain nombre de fonctions carboxyliques sont encore présentes, et peuvent alors servir de points d'ancrages pour l'adsorption de nanoparticules

magnétiques. En utilisant la même technique que pour les nanoparticules d'or, il est possible de déposer des nanoparticules de maghémite en réalisant des bains dans la solution colloïdale.

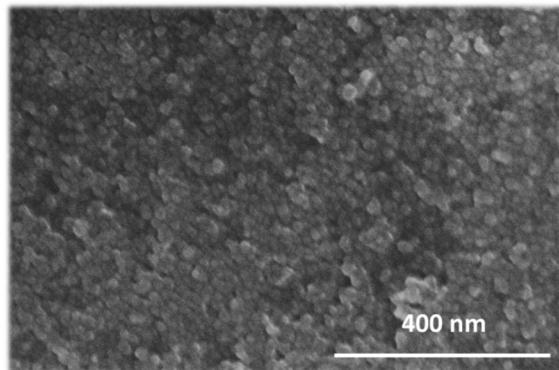


Figure VI 34 Cliché de microscopie électronique à balayage d'un film de pNIPAM immergé dans une solution de nanoparticules d'oxyde de fer.

Sur la Figure VI 34, on observe bien la présence des nanoparticules d'oxyde à la surface du film. Cependant, on constate une très forte agrégation de ces nanoparticules à la surface du film. Cette agrégation entraîne la diffusion de la lumière de la couche et diminue donc les performances optiques du système.

2. Propriétés optiques

Les tests préliminaires sur les propriétés optiques d'échantillons pNIPAM/nanoparticules magnétiques sont prometteurs. En effet en utilisant les échantillons réalisés précédemment nous avons pu étudier les propriétés optiques en fonction de la température.

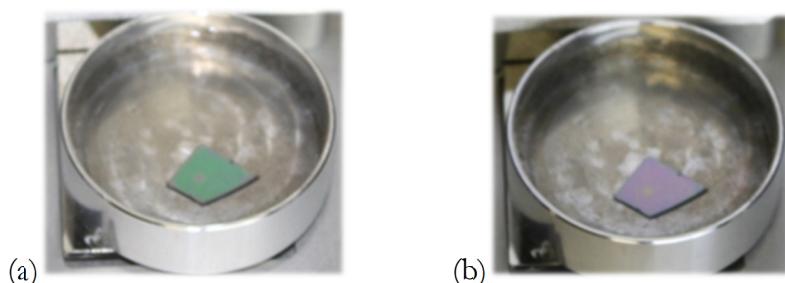


Figure VI 35 Photographies d'un échantillon composé d'une couche de pNIPAM recouverte de nanoparticules de maghémite dans l'eau à 20°C (a) et dans l'eau à 40°C (b).

Sur la Figure VI 35, on observe une modification des propriétés optiques de l'échantillon en fonction de la température. Ainsi, la couche de nanoparticules de maghémite permet une variation d'indice de réfraction suffisante pour observer les

interférences et le changement d'épaisseur du film de pNIPAM. On observe également, comme attendu, une légère diffusion, explicable par l'état de surface observé au MEB. Les spectres de réflexion ont été réalisés et sont présentés en Figure VI 36.

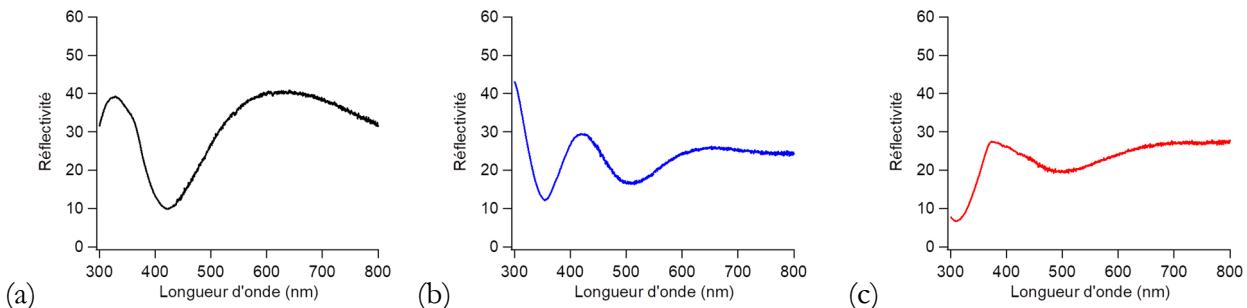


Figure VI 36 Spectres d'un échantillon composé d'une couche de pNIPAM et recouverte de nanoparticules de maghémite dans l'air (a), dans l'eau à 20°C (b) et dans l'eau à 40°C (c).

Sur la Figure VI 36, on observe les spectres des échantillons dans l'air, l'eau à 20°C et l'eau à 40°C. On constate bien un décalage des pics de réflexion dû aux interférences en fonction de la température et donc de l'état de gonflement du film. Ainsi, si l'échauffement local des nanoparticules est comparable à celui observé pour la solution colloïdale il est possible de contrôler les propriétés optiques en appliquant un champ magnétique oscillant. Des expériences préliminaires ont été réalisées au sein du laboratoire Phenix pour étudier la transition LCST par application du champ magnétique. Cependant, lors des premiers essais nous n'avons pas observé de changement des propriétés optiques en appliquant les mêmes conditions que pour les solutions colloïdales. Une des hypothèses est que l'agrégation lors du dépôt diminue fortement les propriétés d'hyperthermie magnétique des nanoparticules. Pour résoudre ce problème d'agrégation, nous proposons d'utiliser la même stratégie que celle utilisée pour les nanoparticules d'or, qui consiste à faire des couches moins denses mais superposées en intercalant un film fin de polymère pour séparer les différentes couches. Ainsi, on pourrait avoir suffisamment de nanoparticules pour échauffer l'échantillon tout en évitant l'agrégation. Cette stratégie représente une bonne piste à explorer pour la suite de ce travail de thèse.

E. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré que la plateforme mise au point par la chimie CLAG permet de combiner les propriétés thermo-stimulables du pNIPAM à d'autres types de stimuli. Le pNIPAM utilisé permet de développer des stimuli chimiques en utilisant des changements d'affinités avec le solvant en fonction des conditions de pH et de la présence

de différentes espèces ioniques. La synthèse de cristaux photoniques bidimensionnels sur des surfaces de PDMS est possible grâce à la chimie click thiol-ène et à la facilité de la fonctionnalisation de différents substrats pour les rendre compatible avec celle-ci. L'utilisation de PDMS déformable permet ainsi de réaliser des cristaux photoniques multi-stimulables en couplant mécanique et température. Nous avons également montré la possibilité de greffer des nanoparticules plasmoniques et magnétiques (or et oxyde de fer). Nous avons mis au point une nouvelle stratégie pour déposer les nanoparticules afin d'éviter leur agglomération et ainsi conserver les propriétés qui sont spécifiques à leur taille nanométrique. Cette partie du projet est prometteuse pour la réalisation de cristaux photoniques stimulables par un champ électromagnétique ou un laser à la longueur d'onde appropriée, pour l'hyperthermie plasmonique et magnétique.

Conclusions et Perspectives

Au cours de ces travaux de thèse, nous avons mis au point une stratégie innovante pour développer des cristaux photoniques multi-dimensionnels et stimulables à grande amplitude de décalage spectral. Cette approche repose sur une plate-forme à base de micro- et nano-structures d'hydrogels thermo-stimulables. Les structures d'hydrogels dont la taille et le gonflement sont facilement ajustables ont une chimie largement compatible avec les structures inorganiques (oxyde et métallique) pour construire des architectures cristaux photoniques à façon et proposer des propriétés optiques variées.

Les méthodes de synthèse de films minces d'hydrogel existantes comme le dépôt Layer-by-Layer ou l'utilisation de brosses de polymères ne présentent pas une grande flexibilité et les films obtenus sont souvent peu stables et de faibles épaisseurs. La synthèse des films fins d'hydrogels stimulables a donc été réalisée suivant la stratégie CLAG (Cross-Linking And Grafting) mise au point au laboratoire. Cette méthode consiste en la réticulation et le greffage simultanés de chaînes de polymère linéaires fonctionnalisées par utilisation d'une chimie click, celle choisie dans mes travaux étant la réaction thiol-ène. Une solution de polymère fonctionnalisé (avec des groupements alcène) et de réticulant (dithiol) est déposée par spin-coating sur une surface préalablement modifiée avec des fonctions thiol. La réaction peut alors être activée par voie thermique ou par insolation UV. Cette approche permet d'obtenir des films d'hydrogel d'épaisseur contrôlée dans une large gamme (de quelques nanomètres à plusieurs microns) mais également d'ajuster le gonflement en modifiant le taux de fonctionnalisation des chaînes ou le taux de réticulation. Le développement de cette plateforme a ainsi permis la réalisation de films minces d'hydrogels à grande amplitude de gonflement. Cela ouvre alors des possibilités très intéressantes pour la conception de capteurs très sélectifs ou encore dans le domaine des actuateurs microfluidiques pour la biologie. De plus, cette chimie simple et polyvalente peut également être utilisée pour ajuster les propriétés stimulables des films synthétisés, en changeant la nature de l'hydrogel par exemple.

La grande richesse de la chimie du soufre rend possible l'intégration de couches inorganiques et assure les liaisons covalentes entre les couches synthétisées. Ainsi, nous avons développé des miroirs de Bragg à grand décalage spectroscopique à base de couche d'or et d'oxyde de titane fonctionnalisé. Le système pNIPAM-Au a été utilisé afin de mettre au point un démonstrateur visuel et de valider les techniques de caractérisation des cristaux

photoniques synthétisés. Les couches d'oxyde de titane par voie sol-gel ont été préférées aux nanoparticules pour éviter les phénomènes de diffusion optique. Les couches de gel d'oxyde de titane ont été synthétisées avec des fonctions organiques afin de les rendre compatible avec la chimie click thiol-ène et le ratio des fonctions organiques a été optimisé pour un compromis entre contraste optique et stabilité chimique des miroirs de Bragg. Au cours de ces études, nous avons mis au point un dispositif expérimental mesurant les coefficients de réflexion et de transmission des revêtements synthétisés. Les décalages spectraux obtenus sont de plusieurs centaines de nanomètres, ce qui est comparable aux meilleures performances recensées dans la littérature à notre connaissance.

Notre approche CLAG présente aussi l'avantage de localiser la réticulation et le greffage des hydrogels sur la surface. En effet, l'insolation UV permet un contrôle fin de la réticulation du film d'hydrogel de façon locale. Ainsi, des échantillons ayant des taux de réticulation variables et donc des gonflements différents ont pu être synthétisés. Des motifs microscopiques d'hydrogel stimulables ont ensuite été réalisés à partir de masques de photolithographie. L'étude de ces motifs lors de leur gonflement a mis en lumière des problématiques de déconfinement lorsque la taille caractéristique du motif est de l'ordre de quelques micromètres. Nous avons ainsi pu développer un réseau de diffraction stimulable inédit qui est actif à basse température et non diffractant au-dessus de la LCST. En effet, l'hydrogel n'est plus contraint de gonfler de manière perpendiculaire au substrat (comme c'est le cas pour les films) au niveau des bords et peut alors gonfler latéralement. De plus, les instabilités de gonflement sont également impactées par ces effets de bords et de déconfinement. La compréhension et l'exploitation de ces phénomènes sont des perspectives très prometteuses pour la réalisation de dispositifs stimulables pouvant briser les symétries initiales du système.

Par ailleurs, nous avons cherché à développer des cristaux photonique multi-stimulables (stimuli chimique, mécanique, plasmonique et magnétique) en exploitant la riche plate-forme à notre disposition. Ainsi, nous avons montré que les films d'hydrogel de pNIPAM synthétisés par la stratégie CLAG sont sensibles aux conditions chimiques (pH et espèces ioniques). De plus, l'adaptabilité de la chimie utilisée permet de fonctionnaliser de façon simple de nombreux substrats. Outre les substrats rigides, nous avons montré qu'il est possible de réaliser des motifs sur des surfaces de PDMS déformables. Enfin, nous avons également étudié l'incorporation de nanoparticules au sein de miroir de Bragg composés d'hydrogel de pNIPAM. Les particules sont soit des nanoparticules d'or présentant des

propriétés plasmons, soit des particules d'oxydes de fer magnétiques. L'objectif est d'induire la transition des couches d'hydrogels thermo-stimulables par irradiation laser ou l'utilisation d'un champ magnétique en mettant à profil l'hyperthermie plasmonique ou magnétique.

Ces travaux de thèse ont permis le développement des cristaux photoniques stimulables aux architectures complexes multidimensionnelles en se reposant sur une même et unique plate-forme d'hydrogels. Les propriétés optiques obtenues sont comparables avec les meilleurs systèmes référencés dans la littérature.

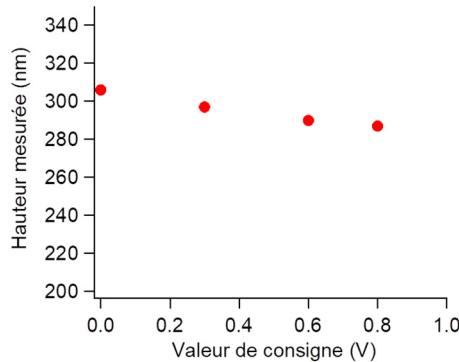
Pour la suite, il serait intéressant de poursuivre le développement des miroirs de Bragg hybrides composés de nanoparticules. En effet, l'utilisation d'un champ magnétique ou d'un laser pour faire transiter les films de polymères est très intéressante pour réaliser des dispositifs pouvant être activé par un stimulus externe et même local dans le cas des particules d'or. De plus, lors de la réalisation des miroirs de Bragg avec les particules d'or nous n'avons pas observé de perte du taux de gonflement avec l'augmentation du nombre de couches. Ainsi, ces systèmes composés d'une phase continue de polymère stimulable et de strates de particules permettent de conserver une homogénéité de gonflement de la structure. Il est donc particulièrement intéressant de se focaliser sur ce type d'empilement pour réaliser des miroirs de Bragg multi-stimulables de grande amplitude.

Par ailleurs, les perspectives offertes par l'écriture indirecte sont multiples. Par exemple, il est possible d'imaginer la conception de cristaux photoniques tridimensionnels si l'on parvient à aligner précisément les masques lors des dépôts successifs ou encore de développer des systèmes pouvant exploiter les effets de déconfinement mis en lumière au cours du Chapitre V. Les couches inorganiques pour la synthèse de miroirs de Bragg hybrides peuvent être développées pour la réalisation de revêtements intelligents sur des substrats transparents. En utilisant des couches de polymère plus épaisses, on pourrait concevoir un miroir de Bragg ayant des bandes interdites dans l'infrarouge thermique. Enfin, une étude approfondie des effets de bord pourrait permettre la mise en place de systèmes auto-assemblés.

Annexe A. AFM

La mesure des épaisseurs des films à sec est réalisée à l'AFM en mode contact avec une pointe de raideur $0,2 \text{ N.m}^{-1}$ selon la méthode de la marche. Cette méthode consiste à réaliser une rayure avec une lame de rasoir dans le film d'hydrogel. Après un bain dans l'eau Milli-Q et séchage sous flux d'azote, on image la marche ainsi formée entre le haut du film et le wafer de silicium. Le wafer de silicium est choisi pour cette mesure de par sa très bonne planéité. Cette méthode permet d'avoir une mesure précise de l'épaisseur du film sans ajustement. Cependant elle endommage irréversiblement le film et est donc réalisée après les caractérisations optiques.

Pour mesurer les taux de gonflement dans l'eau à l'AFM on utilise la méthode de la marche mais dans des conditions immergées. La mesure est donc conduite en contact liquide à l'AFM. Lors de cette mesure il est important de faire attention aux valeurs de consignes imposées au piezoélectrique afin d'éviter de trop indenter l'hydrogel. La méthode utilisée consiste à imposer une valeur de consigne surestimée pour obtenir une réponse, puis dans un second temps baisser par étape de cette valeur. On extrapole ensuite à valeur de consigne nulle pour déterminer l'épaisseur gonflée comme présenté sur la figure ci-dessous.



On utilise une platine effet Peltier Linkam PE 100 afin de contrôler la température de l'échantillon pendant la mesure du gonflement. Cela nous permet de modifier les conditions de température de 10°C à 50°C pour balayer autour de la température critique du pNIPAM.

Pour l'étude des topographies de surface (particules, or, titane etc...) on réalise l'imagerie de surface par AFM en mode tapping avec une pointe de raideur 40 N.m^{-1} et une fréquence de l'ordre de 300 kHz.

Annexe B. Ellipsométrie

A. Principe de l'ellipsométrie

L'ellipsométrie est une méthode optique permettant de déterminer les caractéristiques d'un empilement de couches homogènes sur un substrat réfléchissant. La mesure consiste à analyser les changements d'amplitude et de phase d'un laser à une longueur d'onde donnée après sa réflexion sur l'échantillon. On peut alors avoir accès aux indices de réfraction et aux épaisseurs des couches. La lumière est dans un premier temps polarisée rectilignement puis la réflexion sur l'échantillon va induire une polarisation elliptique. La lumière est ensuite traitée par un analyseur couplé à une photodiode pour déterminer les angles ellipsométriques Δ et Ψ . On présente sur la Figure Annexe 1 le montage classique.

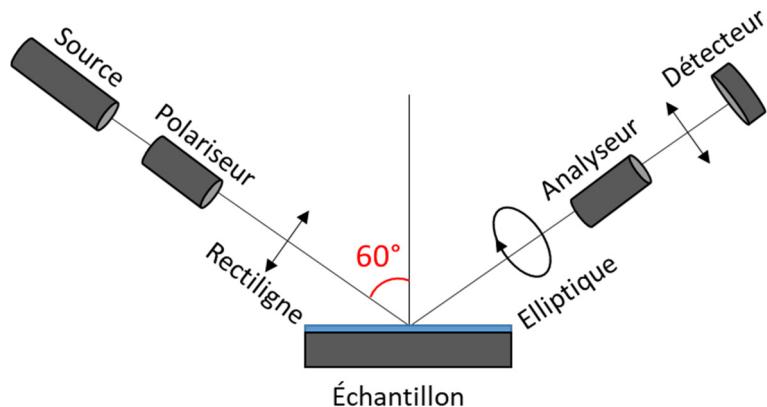


Figure Annexe 1 Montage de fonctionnement d'un ellipsomètre.

B. Mesure dans l'air

Pour déterminer les épaisseurs des films synthétisés on réalise les mesures dans l'air. Les mesures d'épaisseurs de films sont réalisées en utilisant un ellipsomètre spectroscopique UVISEL (Horiba Jobin-Yvon) en utilisant une gamme de longueur d'onde allant de 350 nm à 850 nm avec des pas de 5 nanomètres. Le logiciel utilisé pour traiter les données mesurées est DeltaPsi 2. On utilise alors un modèle à deux couches sur un substrat semi-infini de silicium. L'indice de réfraction pour les wafers de silicium est fixé constant avec une valeur de 3,875. L'indice de réfraction du milieu ambiant, l'air, est fixé à 1. Pour le modèle on considère que la couche d'oxyde native du wafer et les thiols forment une couche d'indice de réfraction de 1,46. La seconde couche est la couche de pNIPAM, son indice optique est déterminé par ajustement sur un modèle de Cauchy transparent, de l'ordre de 1,48 dans l'état sec.

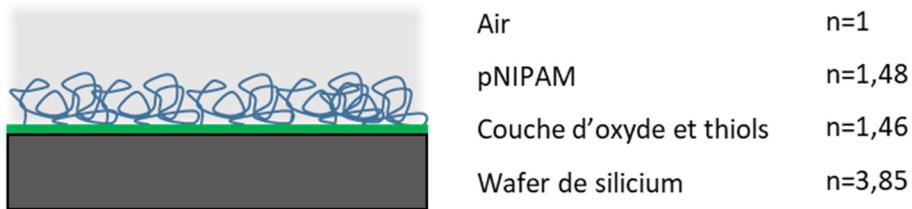


Figure Annexe 2 Modèle à deux couches pour la détermination de l'épaisseur d'un film d'hydrogel dans l'air.

On présente en Figure Annexe 3 un exemple de données Δ et Ψ obtenues ainsi que l'ajustement associé par le modèle utilisé.

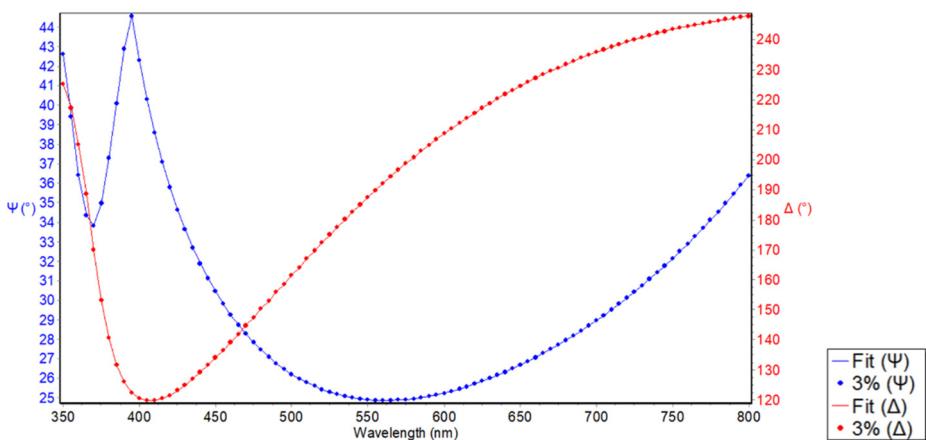


Figure Annexe 3 Données ellipsométriques Δ et Ψ d'un film de 180 nm d'hydrogel de pNIPAM.

C. Mesure dans l'eau

Pour la mesure de l'épaisseur de film de polymère dans l'eau on utilise une cellule liquide équipée de fenêtre en quartz avec un angle d'incidence de 60° . Cette cellule peut être thermostatée par une circulation d'eau externe et il est ainsi possible de réaliser des mesures d'épaisseur dans l'eau à différentes températures.

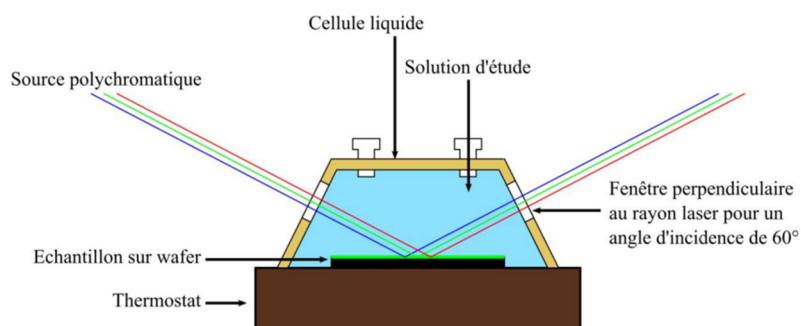


Figure Annexe 4 Représentation schématique de la cellule liquide [119].

On utilise alors le même modèle deux couches que précédemment mais en changeant le milieu ambiant par l'eau (indice de réfraction de 1,33) et en adaptant l'indice de l'hydrogel selon son état gonflé ou collasé.

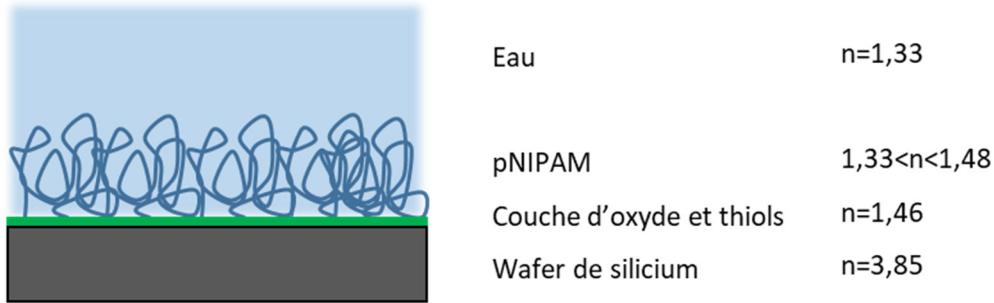


Figure Annexe 5 Modèle utilisé pour la détermination de l'épaisseur d'un film d'hydrogel dans l'eau.

On obtient alors des données Δ et Ψ que l'on peut ajuster à partir du modèle pour déterminer le gonflement du film d'hydrogel. La Figure Annexe 6 présente des résultats typiques obtenus selon cette méthode.

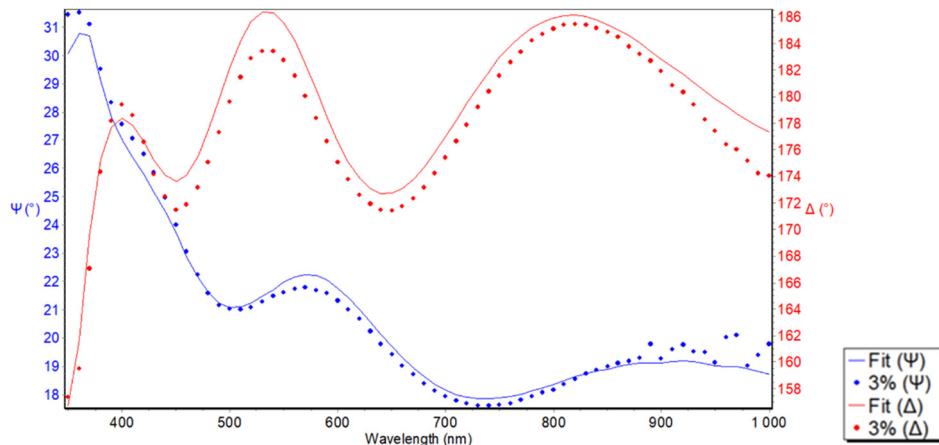


Figure Annexe 6 Données ellipsométriques Δ et Ψ d'un film d'hydrogel de pNIPAM dans l'eau à 20°C.

Bibliographie

1. Micrographia - Robert Hooke (1665).
2. Newton, S. Isaac (1704). Newton-Opticks.
3. Kinoshita, S., Yoshioka, S., and Miyazaki, J. (2008). Physics of structural colors. *Reports Prog. Phys.* *71*.
4. Anderson, and Richards, A.G. (1942). An electron microscope study of some structural colors of insects. *J. Appl. Phys.* *13*, 748–758.
5. Pasparakis, and Vamvakaki, M. (2011). Multiresponsive polymers: Nano-sized assemblies, stimuli-sensitive gels and smart surfaces. *Polym. Chem.* *2*, 1234–1248.
6. Vladimir and Winnik, F. (2010). polymer materials. *Nat. Mater.* *9*, 101–113.
7. Stuart, M.A.C., Huck, W.T.S., Genzer, J., Müller, M., Ober, C., Stamm, M., Sukhorukov, G.B., Szleifer, I., Tsukruk, V. V., Urban, M., *et al.* (2010). Emerging applications of stimuli-responsive polymer materials. *Nat. Mater.* *9*, 101–113.
8. Giles. (1997). *Journal of lightwave technology*, *15*, 1391–1404.
9. Mekis, A., Chen, J.C., Kurland, I., Fan, S., Villeneuve, P.R., and Joannopoulos, J.D. (1996). High transmission through sharp bends in photonic crystal waveguides. *Phys. Rev. Lett.* *77*, 3787–3790.
10. Sun, J., Bhushan, B., and Tong, J. (2013). Structural coloration in nature. *RSC Adv.* *3*, 14862–14889.
11. Potyrailo, R.A., Ghiradella, H., Vertiatchikh, A., Dovidenko, K., Cournoyer, J.R., and Olson, E. (2007). Morpho butterfly wing scales demonstrate highly selective vapour response. *Nat. Photonics* *1*, 123–128.
12. Liu, F., Dong, B.Q., Liu, X.H., Zheng, Y.M., and Zi, J. (2009). Structural color change in longhorn beetles *Tmesisternus isabellae*. *Opt. Express* *17*, 16183.
13. Vigneron, J.P., Pasteels, J.M., Windsor, D.M., Vértesy, Z., Rassart, M., Seldrum, T., Dumont, J., Deparis, O., Lousse, V., Biró, L.P., *et al.* (2007). Switchable reflector in the Panamanian tortoise beetle *Charidotella egregia* (Chrysomelidae: Cassidinae).

Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys. 76, 1–10.

14. Teyssier, J., Saenko, S. V., Van Der Marel, D., and Milinkovitch, M.C. (2015). Photonic crystals cause active colour change in chameleons. *Nat. Commun.* 6, 1–7.
15. Ge, J., and Yin, Y. (2011). Responsive photonic crystals. *Angew. Chemie - Int. Ed.* 50, 1492–1522.
16. Dumanli, A.G., and Savin, T. (2016). Recent advances in the biomimicry of structural colours. *Chem. Soc. Rev.* 45, 6698–6724.
17. Weissman, J.M., Sunkara, H.B., Tse, A.S., and Asher, S.A. (1996). Thermally switchable periodicities and diffraction from mesoscopically ordered materials. *Science* (80). 274, 959–960.
18. Chiappelli, M.C., and Hayward, R.C. (2012). Photonic Multilayer Sensors from Photo-Crosslinkable Polymer Films. *Adv. Mater.*, 6100–6104.
19. Jeong, U., and Xia, Y. (2005). Photonic crystals with thermally switchable stop bands fabricated from Se@Ag₂Se spherical colloids. *Angew. Chemie - Int. Ed.* 44, 3099–3103.
20. Holtz, J.H., and Asher, S.A. (1997). Holtz_Nature_1997. *Nature* (389), 829–832.
21. Sharma, A.C., Jana, T., Kesavamoorthy, R., Shi, L., Virji, M.A., Finegold, D.N., and Asher, S.A. (2004). A General Photonic Crystal Sensing Motif: Creatinine in Bodily Fluids. *J. Am. Chem. Soc.* 126, 2971–2977.
22. Lee, Y.-J., and Braun, P.V. (2003). Tunable Inverse Opal Hydrogel pH Sensors. *Adv. Mater.* 15, 563–566.
23. Szendrei, K., Ganter, P., Sánchez-sobrado, O., Eger, R., Kuhn, A., and Lotsch, B. V (2015). Touchless Optical Finger Motion Tracking Based on 2D Nanosheets with Giant Moisture Responsiveness. *Adv. Mater.* (27) 6341–6348.
24. Fudouzi, H., and Sawada, T. (2006). Photonic rubber sheets with tunable color by elastic deformation. *Langmuir* 22, 1365–1368.
25. Kamenjicki, M., Lednev, I.K., Mikhonin, A., Kesavamoorthy, R., and Asher, S.A. (2003). Photochemically Controlled Photonic Crystals. *Adv. Funct. Mater.* 13, 774–

26. Gu, Z.Z., Iyoda, T., Fujishima, A., and Sato, O. (2001). Photo-reversible regulation of optical stop bands. *Adv. Mater.* *13*, 1295–1298.
27. Yan, Y., Liu, L., Cai, Z., Xu, J., Xu, Z., Zhang, D., and Hu, X. (2016). Plasmonic nanoparticles tuned thermal sensitive photonic polymer for biomimetic chameleon. *Nat. Publ. Gr.*, 1–9.
28. Hu, Y., He, L., Han, X., Wang, M., and Yin, Y. (2015). Magnetically responsive photonic films with high tunability and stability. *Nano Res.* *8*, 611–620.
29. Koetting, M.C., Peters, J.T., Steichen, S.D., and Peppas, N.A. (2015). Stimulus-responsive hydrogels : Theory , modern advances , and applications. *Mater. Sci. Eng. R* *93*, 1–49.
30. Wei, M., Gao, Y., Li, X., and Serpe, M.J. (2017). Stimuli-responsive polymers and their applications. *Polym. Chem.* *8*, 127–143.
31. Kocak, G., Tuncer, C., and Bütün, V. (2017). PH-Responsive polymers. *Polym. Chem.* *8*, 144–176.
32. Hildebrand, V., Laschewsky, A., Päch, M., Müller-Buschbaum, P., and Papadakis, C.M. (2017). Effect of the zwitterion structure on the thermo-responsive behaviour of poly(sulfobetaine methacrylates). *Polym. Chem.* *8*, 310–322.
33. Manouras, T., and Vamvakaki, M. (2017). Field responsive materials: Photo-, electro-, magnetic- and ultrasound-sensitive polymers. *Polym. Chem.* *8*, 74–96.
34. Erol, O., Pantula, A., Liu, W., and Gracias, D.H. (2019). Transformer Hydrogels : A Review. *Adv. Mater.* *4* 1900043, 1–27.
35. Niskanen, J., and Tenhu, H. (2017). How to manipulate the upper critical solution temperature (UCST)? *Polym. Chem.* *8*, 220–232.
36. Phillips, D.J., and Gibson, M.I. (2015). Towards being genuinely smart: “isothermally-responsive” polymers as versatile, programmable scaffolds for biologically-adaptable materials. *Polym. Chem.* *6*, 1033–1043.
37. Djokpe, E. (2001). N -Isopropylacrylamide and N -Isopropylmethacryl- amide :

Cloud Points of Mixtures and Copolymers. 750–757.

38. Fujishige, S., Kubota, K., and Ando, I. (1989). Phase transition of aqueous solutions of poly(N-isopropylacrylamide) and poly(N-isopropylmethacrylamide). *J. Phys. Chem.* *93*, 3311–3313.
39. Halperin, A., Kr̄ger, M., and Winnik, F.Å.M. (2015). Poly (N -isopropylacrylamide) Phase Diagrams : Fifty Years of Research. *Angewandte.* *54*. 15342–15367.
40. Koda, Y., Terashima, T., and Sawamoto, M. (2015). LCST-Type Phase Separation of Poly[poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate]s in Hydrofluorocarbon. *ACS Macro Lett.* *4*, 1366–1369.
41. Lutz, J.F. (2008). Polymerization of oligo(ethylene glycol) (meth)acrylates: Toward new generations of smart biocompatible materials. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* *46*, 3459–3470.
42. Hwang, S., Moorefield, C.N., and Newkome, G.R. (2008). Stimuli-responsive surfaces for bio-applications. *Chem. Soc. Rev.* *37*. 2512-2529.
43. R. K. Iler (1966). Multilayers of colloidal particles. *J. Colloid Interface Sci.* *21*, 569–594.
44. Decher, G., and Hong, J. -D (1991). Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process, 1 consecutive adsorption of anionic and cationic bipolar amphiphiles on charged surfaces. *Makromol. Chemie. Macromol. Symp.* *46*, 321–327.
45. Decher, G., Hong, J.D., and Schmitt, J. (1992). Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: III. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces. *Thin Solid Films* *210–211*, 831–835.
46. Wang, L., Wang, Z., Zhang, X., Shen, J., Chi, L., and Fuchs, H. (1997). A new approach for the fabrication of an alternating multilayer film of poly(4-vinylpyridine) and poly(acrylic acid) based on hydrogen bonding. *Macromol. Rapid Commun.* *18*, 509–514.
47. Kohli, P., and Blanchard, G.J. (2000). Applying polymer chemistry to interfaces: layer-by-layer and spontaneous growth of covalently bound multilayers. *Langmuir*

16, 4655–4661.

48. An, Q., Huang, T., and Shi, F. (2018). Covalent layer-by-layer films: Chemistry, design, and multidisciplinary applications. *Chem. Soc. Rev.* *47*, 5061–5098.
49. Fleischmann, S., and Percec, V. (2010). SET-LRP of MMA in Acetic Acid. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* *48*, 4889–4893.
50. Hoyle, C.E., Lee, T.Y., and Roper, T. (2004). Thiol-enes: Chemistry of the past with promise for the future. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* *42*, 5301–5338.
51. Chollet, B., Li, M., Martwong, E., Bresson, B., Fretigny, C., Tabeling, P., and Tran, Y. (2016). Multiscale Surface-Attached Hydrogel Thin Films with Tailored Architecture. *ACS Appl. Mater. Interfaces* *8*, 11729–11738.
52. Li, M., Bresson, B., Cousin, F., Fretigny, C., and Tran, Y. (2015). Submicrometric Films of Surface-Attached Polymer Network with Temperature-Responsive Properties. *Langmuir* *31*, 11516–11524.
53. Thèse Mengxing Li (2014). Films minces d'hydrogels stimulables.
54. Bokias, G., Durand, A., and Hourdet, D. (1998). Molar mass control of poly(N-isopropylacrylamide) and poly(acrylic acid) in aqueous polymerizations initiated by redox initiators based on persulfates. *Macromol. Chem. Phys.* *199*, 1387–1392.
55. Chollet, B., D'Eramo, L., Martwong, E., Li, M., Macron, J., Mai, T.Q., Tabeling, P., and Tran, Y. (2016). Tailoring Patterns of Surface-Attached Multiresponsive Polymer Networks. *ACS Appl. Mater. Interfaces* *8*, 24870–24879.
56. Thèse Delavoipière J. (2018). Sorbonne Université Gonflement, frottement et rhéologie.
57. Gil, E.S., and Hudson, S.M. (2004). Stimuli-responsive polymers and their bioconjugates. *Prog. Polym. Sci.* *29*, 1173–1222.
58. Lutz, J.F., Akdemir, Ö., and Hoth, A. (2006). Point by point comparison of two thermosensitive polymers exhibiting a similar LCST: Is the age of poly(NIPAM) over? *J. Am. Chem. Soc.* *128*, 13046–13047.
59. Tanaka, T., Sun, S., Hirokawa, Y., Katayama, S., Kucera, J., Hirose, Y., and Amiya,

- T. (1987). Tanaka, Amiya, Mechanical instability of gels at the phase transition, *Nature* *325*, 796–798.
60. Dervaux, J., and Amar, M. Ben (2012). Mechanical Instabilities of Gels. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* *3*, 311–332.
61. Saha, K., Kim, J., Irwin, E., Yoon, J., Momin, F., Trujillo, V., Schaffer, D. V., Healy, K.E., and Hayward, R.C. (2010). Surface creasing instability of soft polyacrylamide cell culture substrates. *Biophys. J.* *99*, 94–96.
62. Kang, M.K., and Huang, R. (2010). Swell-induced surface instability of confined hydrogel layers on substrates. *J. Mech. Phys. Solids* *58*, 1582–1598.
63. Ganter, P., Szendrei, K., and Lotsch, B. V (2016). Towards the Nanosheet-Based Photonic Nose: Vapor Recognition and Trace Water Sensing with Antimony Phosphate Thin Film Devices. *Adv. Mater.*
64. Colusso, E., Perotto, G., Wang, Y., Sturaro, M., Omenetto, F., and Martucci, A. (2017). Bioinspired stimuli-responsive multilayer film made of silk-titanate nanocomposites. *J. Mater. Chem. C* *5*, 3924–3931.
65. Thèse Levallois, C. (2010). Étude et réalisation de lasers à cavité verticale mono et multi-longueurs d'onde émettant à 1,55 μm.
66. Wang, Z., Zhang, J., Xie, J., Yin, Y., Wang, Z., Shen, H., Li, Y., Li, J., Liang, S., Cui, L., *et al.* (2012). Patterning Organic/Inorganic Hybrid Bragg Stacks by Integrating One-Dimensional Photonic Crystals and Macrocavities through Photolithography: Toward Tunable Colorful Patterns as Highly Selective Sensors. *Appl. Mater. Interfaces*. *4*. 1397-1403.
67. Wang, Z. (2018). hazardous organic solvents *J. Mater. Chem. C* *6*. 10861–10869.
68. Xue, Y., Li, X., Li, H., and Zhang, W. (2014). Quantifying thiol-gold interactions towards the efficient strength control. *Nat. Commun.* *5*.
69. Khoa, T., Systèmes, T., and Linéaires, C. (2008). Systèmes Conjugués Linéaires Immobilisés sur Or pour l'Electronique Moléculaire Truong Khoa Tran.
70. Pensa, E., Cortés, E., Corthey, G., Carro, P., Vericat, C., Fonticelli, M.H., Benítez, G., Rubert, A.A., and Salvarezza, R.C. (2012). The chemistry of the sulfur-gold

interface: In search of a unified model. *Acc. Chem. Res.* **45**, 1183–1192.

71. Hamza, S., Ignaszak, A., and Kiani, A. (2017). Synthesis of Electrical Conductive Silica Nanofiber / Gold Nanoparticle Composite by Laser Pulses and Sputtering Technique. *Nanoscale Research Letters* **12**:432.
72. Chem, J.M., Xuan, R., and Ge, J. (2012). *Journal of Materials Chemistry*. 367–372.
73. Liu, C., Yao, C., Zhu, Y., Ren, J., and Ge, L. (2015). Dually responsive one dimensional photonic crystals with reversible color changes. *Sensors Actuators, B Chem.* **220**, 227–232.
74. Moirangthem, M., Arts, R., Merkx, M., and Schenning, A.P.H.J. (2016). An Optical Sensor Based on a Photonic Polymer Film to Detect Calcium in Serum. *Adv. Funct. Mater.* **26**, 1154–1160.
75. Lyon, L.E.C.D.E. (1996). ELABORATION ET CARACTERISATION DE COUCHES DIELECTRIQUES POUR L'OPTIQUE.
76. D.E Aspnes and A. A. Studna (1982). Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV. *The American Physical Society*. 27.
77. Schneider, F., Draheim, J., Kammerer, R., and Wallrabe, U. (2009). Process and material properties of polydimethylsiloxane (PDMS) for Optical MEMS. *Sensors Actuators, A Phys.* **151**, 95–99.
78. P. B. Johnson and R. W. Christy (1972). Optical Constant of the Nobel Metals. *Phys. Rev. B* **6**, 4370–4379.
79. Philip, R., and De, F. (1959). Facteurs de reflexion, de transmission et coefficients d'absorption de couches minces d'or pour des radiations de longueurs d'onde comprises entre 2 536 ° A
80. Livage, J. (2015). Les procédés sol-gel – The sol-gel process.
81. Chen, X., and Mao, S.S. (2007). Titanium Dioxide Nanomaterials : Synthesis , Properties , Modifications , and Applications. *American Chemical Society* **107**, 2891-2959.

82. Malibert, C., and Bach, S. (2002). Elaboration and characterization of thin films of TiO₂ prepared by sol – gel process. *418*, 79–84.
83. Su, H.W., and Chen, W.C. (2008). Photosensitive high-refractive-index poly(acrylic acid)-graft-poly(ethylene glycol methacrylate) Nanocrystalline Titania hybrid films. *Macromol. Chem. Phys.* *209*, 1778–1786.
84. Mergel, D., Buschendorf, D., Eggert, S., Grammes, R., and Samset, B. (2000). Density and refractive index of TiO₂ films prepared by reactive evaporation. *Thin Solid Films* *371*, 218–224.
85. Wojcieszak, D., Mazur, M., Indyka, J., Jurkowska, A., Kalisz, M., Domanowski, P., Kaczmarek, D., and Domaradzki, J. (2015). Mechanical and structural properties of titanium dioxide deposited by innovative magnetron sputtering process. *Mater. Sci. Pol.* *33*, 660–668.
86. Shimizu, W., Nakamura, S., Sato, T., and Murakami, Y. (2012). Creation of high-refractive-index amorphous titanium oxide thin films from low-fractal-dimension polymeric precursors synthesized by a sol-gel technique with a hydrazine monohydrochloride catalyst. *Langmuir* *28*, 12245–12255.
87. Himmelhuber, R., Gangopadhyay, P., Norwood, R.A., Loy, D.A., and Peyghambarian, N. (2011). Titanium oxide sol-gel films with tunable refractive index. *Opt. Mater. Express* *1*, 252.
88. Gleason, K.K., Karaman, M., and Kooi, S.E. (2008). Vapor deposition of hybrid organic-inorganic dielectric bragg mirrors having rapid and reversibly tunable optical reflectance. *Chem. Mater.* *20*, 2262–2267.
89. Yao, C., Ren, J., Liu, C., Yin, T., Zhu, Y., and Ge, L. (2014). Hydrogel improved the response in the titania/graphene oxide one-dimensional photonic crystals. *ACS Appl. Mater. Interfaces* *6*, 16727–16733.
90. Karaman, M., Kooi, S.E., and Gleason, K.K. (2008). Vapor Deposition of Hybrid Organic – Inorganic Dielectric Bragg Mirrors having Rapid and Reversibly Tunable Optical Reflectance. *2262–2267*.
91. Zhang, Y., Li, Y., Chen, K., Ma, Z., Wang, X., Shi, L., and Ran, R. (2019). Body temperature triggered customized patterned thermo-sensitive hydrogel for

information storage and display. *Polymer (Guildf)*. *179*, 121637.

92. Leman, M., Chollet, B., d'Eramo, L., Geisler, H., Kerdraon, M., Monti, F., Tran, Y., and Tabeling, P. (2020). Microfluidic actuators based on temperature-responsive hydrogels. *21st Int. Conf. Miniaturized Syst. Chem. Life Sci. MicroTAS 2017* *4*, 342–343.
93. Schmidt, T., Mönch, J.I., and Arndt, K.F. (2006). Temperature-sensitive hydrogel pattern by electron-beam lithography. *Macromol. Mater. Eng.* *291*, 755–761.
94. Chen, C.M., Reed, J.C., and Yang, S. (2013). Guided wrinkling in swollen, pre-patterned photoresist thin films with a crosslinking gradient. *Soft Matter* *9*, 11007–11013.
95. Breid, D. (2012). Controlling Morphology in Swelling-Induced Wrinkled Surfaces. 1–130.
96. Bacharouche, J., Badique, F., Fahs, A., Spanedda, M. V., Geissler, A., Malval, J.P., Vallat, M.F., Anselme, K., Francius, G., Frisch, B., *et al.* (2013). Biomimetic cryptic site surfaces for reversible chemo-and cyto-mechanoresponsive substrates. *ACS Nano* *7*, 3457–3465.
97. Zhang, Y., Furyk, S., Bergbreiter, D.E., and Cremer, P.S. (2005). Specific Ion Effects on the Water Solubility of Macromolecules : PNIPAM and the Hofmeister Series. *JACS*. *127*. 14505–14510.
98. Cremer, S. (2008). NIH Public Access. *111*, 8916–8924.
99. Dompé, M., Vahdati, M., van Ligten, F., Cedano-Serrano, F.J., Hourdet, D., Creton, C., Zanetti, M., Bracco, P., van der Gucht, J., Kodger, T., *et al.* (2020). Enhancement of the Adhesive Properties by Optimizing the Water Content in PNIPAM-Functionalized Complex Coacervates. *ACS Appl. Polym. Mater.* *2*, 1722–1730.
100. Li, M. (2008). Université Pierre et Marie Curie. Biochimie, 8151.
101. Andersons, J., Leterrier, Y., and Fescenko, I. (2003). Analysis of the initial fragmentation stage of oxide coatings on polymer substrates under biaxial tension. *Thin Solid Films* *434*, 203–215.

102. Andersons, J., Leterrier, Y., Tornare, G., Dumont, P., and Månsen, J.A.E. (2007). Evaluation of interfacial stress transfer efficiency by coating fragmentation test. *Mech. Mater.* *39*, 834–844.
103. Willets, K.A., and Van Duyne, R.P. (2007). Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing. *Annu. Rev. Phys. Chem.* *58*, 267–297.
104. Alvarez-Fernandez, A., Aissou, K., Pécastaings, G., Hadzioannou, G., Fleury, G., and Ponsinet, V. (2019). High refractive index in low metal content nanoplasmonic surfaces from self-assembled block copolymer thin films. *Nanoscale Adv.* *1*, 849–857.
105. Baffou, G., Quidant, R., and Garcı, F.J. (2010). Nanoscale Control of Optical Heating in Complex Plasmonic Systems. *ACS Nano*. *4*, 709–716.
106. Jung, B.K., Lee, Y.K., Hong, J., Ghandehari, H., and Yun, C.O. (2016). Mild Hyperthermia Induced by Gold Nanorod-Mediated Plasmonic Photothermal Therapy Enhances Transduction and Replication of Oncolytic Adenoviral Gene Delivery. *ACS Nano* *10*, 10533–10543.
107. Xu, Y., Wang, J., Li, X., Liu, Y., Dai, L., Wu, X., and Chen, C. (2014). Selective inhibition of breast cancer stem cells by gold nanorods mediated plasmonic hyperthermia. *Biomaterials* *35*, 4667–4677.
108. Turkevich, J., Stevenson, P.C., and Hillier, J. (1951). A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discuss. Faraday Soc.* *11*, 55–75.
109. Qin, Z., Wang, Y., Randrianalisoa, J., Raeesi, V., Chan, W.C.W., Lipinski, W., and Bischof, J.C. (2016). Quantitative comparison of photothermal heat generation between gold nanospheres and nanorods. *Sci. Rep.* *6*, 1–13.
110. Jana, N.R., Gearheart, L., and Murphy, C.J. (2001). Wet chemical synthesis of high aspect ratio cylindrical gold nanorods. *J. Phys. Chem. B* *105*, 4065–4067.
111. Ye, X., Jin, L., Caglayan, H., Chen, J., Xing, G., Zheng, C., Doan-nguyen, V., Kang, Y., Engheta, N., Kagan, C.R., *et al.* (2012) Improved Size-Tunable Synthesis of Monodisperse Gold Nanorods through the Use of Aromatic Additives. *ACS Nano*. *6*, 1–54.

112. Link, S., and El-Sayed, M.A. (2000). Shape and size dependence of radiative, non-radiative and photothermal properties of gold nanocrystals. *Reviews in Physical Chemistry*. 19. 409-453.
113. Alison M. Funston,*† Carolina Novo,† Tim J. Davis,‡ and Paul Mulvaney ‡ (2009). Plasmon Coupling of Gold Nanorods at Short Distances and in Different Geometries. *Nano Letters*. 9. 1651-1658.
114. Hodak, J.H., Henglein, A., and Hartland, G. V. (2000). Photophysics of nanometer sized metal particles: Electron-phonon coupling and coherent excitation of breathing vibrational modes. *J. Phys. Chem. B* 104, 9954–9965.
115. Fortin, J.P., Wilhelm, C., Servais, J., Ménager, C., Bacri, J.C., and Gazeau, F. (2007). Size-sorted anionic iron oxide nanomagnets as colloidal mediators for magnetic hyperthermia. *J. Am. Chem. Soc.* 129, 2628–2635.
116. Caetano, B.L., Guibert, C., Fini, R., Fresnais, J., Pulcinelli, S.H., Ménager, C., and Santilli, C. V. (2016). Magnetic hyperthermia-induced drug release from ureasil-PEO- γ -Fe₂O₃ nanocomposites. *RSC Adv.* 6, 63291–63295.
117. Guibert, C., Pierre, D.E.L.U., Marie, E.T., and Petit, C. (2016). Etude des propriétés d ’hyperthermie de nanoparticules dispersées dans des systèmes complexes
118. Cazares-Cortes, E., Espinosa, A., Guigner, J., Michel, A., Wilhelm, C., and Me, C. (2017). Doxorubicin Intracellular Remote Release from Biocompatible Oligo (ethylene glycol) Methyl Ether Methacrylate-Based Magnetic Nanogels Triggered by Magnetic Hyperthermia. *ACS Appl. Mater. Interfaces*.
119. Chollet, B.(2016). microfluidiques Université Pierre et Marie Curie Hydrogels greffés stimulables comme actionneurs microfluidiques.

RÉSUMÉ

La recherche dans le domaine des cristaux photoniques synthétiques progresse à grande vitesse. En parallèle, les progrès réalisés dans le domaine de la matière molle et des polymères permettent également des avancées considérables pour des dispositifs stimulables. Dans ces travaux de thèse, nous avons développé une plateforme permettant de synthétiser des nano- et microstructures d'hydrogel stimulables stables et à grandes amplitudes de déformation. Pour ce faire, nous avons utilisé la méthode CLAG (Cross-Linking And Grafting) qui consiste en la réticulation et le greffage simultanés de chaînes de polymère sur le substrat. Nous avons exploité cette plateforme pour mettre au point des miroirs de Bragg stimulables à grande amplitude de décalage spectral, avec des multicouches alternées d'hydrogels et des couches d'or ou d'oxyde de titane. Nous avons également développé des cristaux photoniques bidimensionnels en utilisant des masques photolithographiques. De plus, l'hyperthermie plasmonique ou magnétique est envisagée pour induire la transition des films d'hydrogel. Enfin, nous avons montré que la plateforme d'hydrogels permet également de coupler la température avec d'autres stimuli: chimiques, mécaniques.

MOTS CLÉS

Films d'hydrogel ; couches minces, cristaux photoniques ; gonflement ; stimulable ; optique ; micro-fabrication.

ABSTRACT

Research in the field of synthetic photonic crystals has been advancing at high speed. In the development of this field, additional performances in terms of modularity and switchability using soft matter and polymers provide unprecedented enhanced devices. In this thesis, we developed a platform of stimuli-responsive nano- and microstructured polymer hydrogels that are surface-grafted to ensure chemical stability regardless of environmental change. This strategy is based on CLAG chemistry which consists in simultaneous Cross-Linking And Grafting of polymer chains on the substrate. This platform is exploited to fabricate stimulable Bragg mirrors with large amplitude of spectral shift. We also developed a strategy allowing us to design two-dimensional photonic crystals by using photolithographic masks. Finally, we demonstrated that the hydrogel platform allows the coupling of temperature with other stimuli: chemical, mechanical, light and electromagnetic field for plasmonic and magnetic hyperthermia.

KEYWORDS

Hydrogel films ; thin layers, photonics crystals; swelling ; stimuli-responsive ; optic ; micro-fabrication