

Thèse de Doctorat

Adrien CHAUVIN

*Mémoire présenté en vue de l'obtention du
grade de Docteur de l'Université de Nantes
sous le sceau de l'Université Bretagne Loire*

École doctorale : 3M

Discipline : Génie électrique, électronique, photonique et systèmes (CNU 63)

Spécialité : Physique

Unité de recherche :

Institut des matériaux Jean Rouxel CNRS (UMR 6502),
2 rue de la Houssinière, BP 32229, 44322 Nantes Cedex 3

Soutenue le 17 octobre 2017

Couches minces et nanofils métalliques nanoporeux : de la synthèse aux applications comme capteurs à effet SERS ou conducteur flexible transparent

JURY

Président du jury :	Bernard HUMBERT , Professeur, Université de Nantes
Rapporteurs :	Thierry BELMONTE , Directeur de recherche CNRS, Institut Jean Lamour Angélique BOUSQUET , Maître de conférences, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand
Examineurs :	Rony SNYDERS , Professeur des universités, Université de Mons
Directeur de Thèse :	Pierre Yves TESSIER , Professeur, Polytech' Nantes
Co-encadrant de Thèse :	Abdel-Aziz EL MEL , Chargé de recherche CNRS, Institut des matériaux Jean Rouxel Nantes

Remerciements

Le travail présenté dans cette thèse a été réalisé au sein de l'équipe Plasma et couches minces de l'Institut des matériaux Jean Rouxel. Je souhaite en premier lieu remercier mon directeur de thèse Pierre Yves TESSIER qui m'a permis de réaliser cette thèse dans les meilleures conditions et qui a su me transmettre ses connaissances, sa passion pour la recherche ainsi que ses précieux conseils. Un grand merci aussi pour m'avoir permis d'enseigner 96 heures à Polytech'Nantes. Ensuite j'aimerais remercier tout particulièrement mon encadrant de thèse Abdel-Aziz EL MEL qui m'a suivi tout au long de mes trois ans malgré la distance pendant la dernière année. Il a toujours su être présent et su me donner la motivation pour me dépasser et ainsi me permettre d'accomplir ce travail de thèse. Il m'a également permis de rencontrer de nombreuses personnes au travers des collaborations. Nos discussions aussi bien scientifiques que personnelles (notamment sur les travaux de rénovation) m'ont vraiment enrichies. Je dois admettre que je ne regrette vraiment pas d'avoir choisi cette thèse, merci d'avoir réussi à me convaincre.

Je tiens à remercier les membres du jury, Thierry BELMONTE et Angélique BOUSQUET pour m'avoir consacré de leurs précieux temps pour rapporter ce travail de thèse ainsi que Rony SNYDERS et Bernard HUMBERT pour avoir accepté de faire partie de mon jury et d'avoir évalué ce travail.

Durant cette thèse j'ai rencontré beaucoup de personnes qui m'ont aidé dans mes travaux grâce aux nombreuses collaborations. J'aimerais donc naturellement tous les remercier car j'ai eu beaucoup de plaisir à travailler en leurs compagnies. Je remercie Mohammed BOUJTITA ainsi que Cyril DELACOTE du CEISAM à Nantes pour la réalisation et les discussions autour des expériences d'électrochimie. Je remercie Polona UMEK et Joze BUH du Jozef Stephan Institute en Slovénie pour leur accueil et pour leurs aides sur la création du dispositif de mesure quatre pointes sur une maille isolée. Je remercie également Rony SNYDERS et Stéphanos KONSTANDINIS pour m'avoir accueilli à l'Université de Mons en Belgique pour la réalisation des dépôts PVD sur liquide. Je remercie Sigita TAMULEVICIUS, Tomas TAMULEVICIUS et Domantas PECKUS du Kaunas Institute of Technology en Lituanie pour leur accueil et pour les expériences de spectroscopie résolue en temps. Je remercie également Chang Hwang CHOI et Junjun DING du Stevens Institute of Technology aux USA pour m'avoir fourni les substrats striés, Leopoldo MOLINA LUNA de Technische Universität Darmstadt en Allemagne pour les analyses TEM in-situ ainsi que les cartographies TEM et Maria PILAR PINA et son équipe de l'Instituto de Nanociencia de Aragon en Espagne pour avoir réalisé les mesures SERS avec le gaz.

Ensuite je tiens à remercier toute les personnes qui ont pu m'aider au sein de l'IMN et en particulier de l'équipe Plasma et Couches Minces et sans qui ces travaux n'auraient jamais vu le jour. Et en particulier, Franck PETITGAS pour son aide sur le réacteur de dépôt, pour sa réactivité et son efficacité. Je tiens à remercier la team CMC, Nicolas STEPHANT au MEB, Éric GAUTRON et Nicolas GAUTIER au MET, pour leurs confiances, leurs aides précieuses ainsi que leurs conseils avisés mais également pour leur bonne humeur et surtout pour les pause-café. Je remercie également Bernard HUMBERT et Jean Yves MEVELLEC pour leurs aides sur la diffusion Raman, Jonathan HAMON pour l'XPS (j'espère que les bush étaient bonnes !), Nicole LANGLOIS et Benoit ANGLERAUD pour l'AFM, Florian MASSUYEAU pour la spectroscopie optique, Yann BORJON-PIRON pour la microscopie optique, Françoise LARI pour les manip en salle de chimie. Je remercie Christophe CARDINAUD et Aurélie GIRARD pour la réalisation des manip sur le réacteur de gravure. Enfin je souhaite remercier Thibaud DEVIE pour les montages électroniques et le développement des bancs de test, Mickael BRETAUDEAU et Jacques GUILLET du pôle mécanique pour la réalisation des diverses pièces mécaniques. Je remercie également Guylaine NICOLAS pour son aide et notamment pour la partie logistique et l'ensemble des services administratifs : Catherine ROCHAS, Richard BASCHERA, Françoise VIGOUROUX, Isabelle BERTHAUD et Mauricette CHABOT.

Pendant ma thèse j'ai eu la chance de rencontrer des collègues doctorant et post doc formidables que je souhaite également chaleureusement remercier. J'ai passé pleins de moments inoubliables pendant ces trois ans à la Scène Michelet entre autre. Je pense en particulier à Jérémy RIO (On l'aura bien mérité notre thèse mention représentant des doctorants), Guillaume LE DAIN (Merci pour ta bonne humeur quotidienne et occupes-toi bien du bureau je compte sur toi !), Julien CAMUS (Toujours présent pour aider (merci pour les DRX !) mais aussi (et surtout) pour faire la fête), Damien THIRY (Le meilleur joueur de futsal euh mini-foot), Ania KARPINSKA (Dziękuję za wszystko), Patricia BOLLE (Namasté), Congcong SHANG (La prof^e de chimie), Laetitia DONERO (l'alcool c'est pas de l'eau), Sabine FABERT (Nicolas CLAIRE !), Romain MENIER (Moins fort Romain), Madec QUERE (Random Access Memories), Nicolas BOUTS (C'est qui Natasha ?), Wilfrid FAIDER (Vivement la ceinture orange de judo), Thibaud DEVIE (Le vtt c'est la vie), Emilie EMMANUEL (et sinon on fait un tarot ?), le bureau RCO14 : Thibaut MEYER (La thèse c'est BAE), Jordan PIET (Allez le H !!) et Maria MITRONIKA (Santé, bonheur), Thibault DUFAY (les meilleurs du Master C'nano), Arnaud PAGEAU (les débats ne font plus rage en RCO14), Sofia PERTICARARI (the best photographer), Angelina D'ORLANDO (On va au Bilb'ok ?), Solène BECHU (Vive la Mayenne), Pablo JIMENEZ (Michelet ?), et les fameux oubliés, désolé...

Enfin, je tiens également à remercier toute ma famille qui m'a soutenu non seulement pendant ces trois ans de thèse mais pendant toute ma scolarité. Je leur dois beaucoup de ce travail ! Merci à vous. Je remercie également les copains de Pouancé (Romain, Sam, Nico, Pauline, Kler, Anne So, Pierre, Axelle, Max, Violaine, DD, Geogeo, Marion, Adelin, Seb, Claire, Roxane, Max, Damien, Anaïs, Alex, Marine, Jerem). Merci pour votre soutien et votre présence malgré ma présence irrégulière dans 'le coin', je vous aime fort les copains ! Je remercie également mes amis de Nantes (Kevin, Max, Mélanie) et également mes amis du collège (Kentin, Mel, PY, Stéphane, Lucie). Ces travaux de thèse n'auraient jamais vu le jour sans votre présence à mes côtés pendant ces trois années.

Merci à vous tous !

A mes grands-parents...

Table des matières

Liste des abréviations.....	5
Introduction générale.....	7
Chapitre 1 : Etat de l'art du procédé de désalliage.....	11
1.1. Les métaux nanoporeux par désalliage.....	13
1.2. Principe du procédé de désalliage	17
1.2.1. Technique de désalliage	17
1.2.2. Potentiel critique et limite de dissolution	19
1.2.3. Génération de nanoporosité par désalliage.....	21
1.2.4. Phénomène de coalescence.....	24
1.3. Propriétés et applications des métaux nanoporeux.....	25
1.4. Propriétés plasmoniques et effet d'amplification de surface du signal Raman (SERS).....	27
1.4.1. Plasmon de surface	28
1.4.2. Phénomène de points chauds.....	28
1.4.3. Or nanoporeux par désalliage et effet SERS	30
1.5. Résumé et conclusions	37
Chapitre 2 : Procédés de dépôt et techniques de caractérisation des matériaux nanoporeux	39
2.1. La pulvérisation cathodique magnétron	41
2.1.1. Pulvérisation cathodique	41
2.1.2. Technologie magnétron.....	42
2.1.3. Croissance de couches minces par pulvérisation.....	43
2.2. Présentation et fonctionnement du dispositif expérimental.....	44
2.2.1. Dispositif expérimental	44
2.2.2. Etalonnage des vitesses de dépôt.....	45
2.3. Protocole de dépôt.....	47
2.3.1. Différents types de substrat	47
2.3.2. Protocole général de dépôt	48

2.3.3.	Dépôt de couches minces	49
2.3.4.	Dépôt des nanofils d'or-cuivre (Au-Cu).....	52
2.4.	Techniques d'analyse des matériaux nanoporeux	52
2.4.1.	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	52
2.4.2.	Spectroscopie de dispersion d'énergie de rayons X (EDS).....	54
2.4.3.	Microscopie électronique à transmission (MET)	55
2.4.4.	Spectrométrie d'émission de photo électrons X (XPS).....	56
2.4.5.	Microscope à force atomique (AFM)	56
2.4.6.	Spectroscopie Raman	57
2.4.7.	Absorption optique	58
2.4.8.	Mesure de résistivité 4 pointes	58
2.4.9.	Mesure électrique sous déformation.....	59
2.5.	Conclusion.....	61
Chapitre 3. Mécanismes de formation des couches minces métalliques nanoporeuses		63
3.1.	Contexte de l'étude.....	65
3.2.	Système binaire or-cuivre (Au-Cu)	66
3.2.1.	Influence de la température de dépôt.....	66
3.2.2.	Influence de la vitesse de rotation du substrat.....	69
3.2.3.	Scénario proposé pour le désalliage des couches minces	71
3.3.	Système binaire argent-aluminium (Ag-Al).....	73
3.3.1.	Influence de la composition initiale de l'alliage.....	74
3.3.2.	Influence de la température du substrat.....	77
3.4.	Création de couches lamellaires d'or nanoporeux.....	80
3.4.1.	Caractérisation des échantillons avant gravure	81
3.4.2.	Influence du temps de gravure	82
3.4.3.	Influence de l'épaisseur de la lamelle d'or.....	84
3.4.4.	Influence de l'épaisseur de la lamelle de cuivre.....	85
3.4.5.	Mécanisme de formation de couches lamellaire d'or nanoporeux	87

3.5.	Résumé et conclusions	88
Chapitre 4 : Synthèse de nanofils d'or nanoporeux		91
4.1.	Mise en contexte.....	93
4.2.	Procédé de fabrication des nanofils d'alliage Au-Cu	93
4.3.	Désalliage par corrosion libre dans l'acide nitrique	95
4.3.1.	Influence du temps de désalliage.....	95
4.3.2.	Influence du taux d'or sur l'organisation des nanofils nanoporeux	97
4.3.3.	Influence du diamètre sur l'organisation des nanofils nanoporeux	98
4.3.4.	Limitations de la technique de désalliage par corrosion libre	98
4.4.	Désalliage par électrochimie dans l'acide sulfurique	99
4.4.1.	Choix des conditions électrochimiques	100
4.4.2.	Influence des conditions de désalliage	101
4.4.3.	Influence des paramètres de dépôt	109
4.4.4.	Modification de surface des nanofils par contrôle des défauts du substrat	112
4.5.	Résumé et conclusions	118
Chapitre 5 : Evaluation prospective d'applications des matériaux nanoporeux.....		119
5.1.	Les matériaux nanoporeux comme capteur à effet SERS	121
5.1.1.	Influence de la morphologie sur l'effet SERS.....	122
5.1.2.	Limite de détection.....	129
5.1.3.	Nanofils d'or nanoporeux.....	134
5.2.	Les matériaux nanoporeux comme électrodes flexibles transparentes conductrices (FTCE) ...	136
5.2.1.	Introduction	136
5.2.2.	Procédé de synthèse des membranes nanomallées	140
5.2.3.	Influence des caractéristiques de couches ultra-minces sur la formation des membranes	143
5.2.4.	Propriété optoélectronique.....	144
5.2.5.	Propriété électrique d'un domaine nanomallé.....	147
5.2.6.	Fabrication des membranes nanomallées avec une surface de 50 cm ²	148

5.2.7. Evaluation de la tenue mécanique des membranes nanomallées	149
5.3. Résumé et conclusions	150
Conclusion générale	153
Annexes	157
A.1. Performance SERS des différentes structures nanoporeuses obtenues par désalliage	157
A.2. Identification des pics du spectre Raman de la bipyridine	159
A.3. Identification des pics du spectre Raman du naphthalène thiol.....	159
A.4. Données de la littérature sur les électrodes flexible transparentes	160
Bibliographie.....	167
Liste des publications, brevets et communications issus de ce travail de thèse	197

Liste des abréviations

- AFM** : Microscope à force atomique (Atomic force microscopy)
- CV** : Molécule de Cristal Violet
- DRX** : Diffraction des rayons X
- EDS** : Spectrométrie à dispersion d'énergie des rayons X (Energy dispersion X-ray spectrometry)
- FTCE** : Electrode flexible transparente (Flexible transparent conductive electrode)
- HAADF** : High angle annular dark field
- HPLC** : Chromatographie en phase liquide à haute performance (High Performance Liquid Chromatography)
- MET** : Microscope électronique à transmission
- MEB** : Microscope électronique à balayage
- PCB** : Polychlorobiphényles ou pyralène
- PET** : Polyéthylène téréphtalate
- PVD** : Dépôt physique en phase vapeur (Physical vapor deposition)
- R6G** : Molécule de Rhodamine 6G
- RMS** : Valeur quadratique moyenne (Root mean square)
- SERS** : Diffusion Raman exaltée par effet de surface (Surface Enhanced Raman Scattering)
- STEM** : Microscopie électronique à transmission par balayage (Scanning Transmission electron microscopy)
- XPS** : Spectrométrie de photoélectrons X (X ray photoelectron spectrometry)

Introduction générale

Les avancées dans le domaine des nanosciences ont vu naître la création de structures nanométriques possédant des architectures et des morphologies de plus en plus complexes. Ces nanostructures, impossibles à réaliser avec des procédés classiques de synthèse, ont nécessité une évolution fondamentale des procédés de synthèse.^{1,2} Dans ce contexte, les matériaux nanoporeux ont suscité un intérêt grandissant ces dernières années du fait de leur structure nanométrique complexe et de leur simplicité de fabrication.³ Les matériaux nanoporeux possèdent, dans la plupart des cas, une architecture en éponge à l'échelle nanométrique. Ils sont composés de nanopores et de nanoligaments interconnectés qui leur confèrent une surface spécifique très importante. La grande surface spécifique ainsi que la taille nanométrique des ligaments et des nanopores conduit à des propriétés très intéressantes (i.e. catalytique,⁴ optique,⁵ mécanique⁶) pour des applications dans le domaine des capteurs,⁷⁻⁹ du stockage d'énergie^{10,11} ou des biotechnologies^{12,13} par exemple.

Les matériaux nanoporeux peuvent être synthétisés de plusieurs manières comme, par exemple, le dépôt sur un matériau modèle,¹⁴ la gravure de carbure,^{15,16} le remplacement galvanique,¹⁷ l'oxydation¹⁸ ou le désalliage.^{19,20} Parmi ces procédés, le désalliage est la technique la plus souple et la plus simple à mettre en œuvre.²¹ Elle permet également d'obtenir des structures nanoporeuses avec une porosité contrôlée tout en maintenant une très bonne reproductibilité. Brièvement, le désalliage consiste à extraire un élément d'un alliage métallique afin de créer une structure nanoporeuse. Avec ce procédé, on obtient des métaux nanoporeux variés à base d'or,²² de cuivre,²³ de platine,²⁴ d'argent²⁵ ou de palladium.²⁶ Dans ce contexte, une étude bibliographique des métaux nanoporeux obtenue par désalliage est présentée dans le **Chapitre 1**. Une attention particulière est donnée aux structures en or nanoporeux qui sont l'un des éléments principaux de ce travail de thèse. Les mécanismes fondamentaux du désalliage ainsi que les propriétés et applications de l'or nanoporeux sont également exposés dans ce chapitre afin de bien cerner le contexte dans lequel se sont déroulés ces travaux de thèse.

Malgré les grandes avancées réalisées dans la compréhension des mécanismes fondamentaux du procédé de désalliage, l'influence de la morphologie initiale des alliages reste cependant à clarifier. Dans ce contexte, l'un des objectifs principaux de cette thèse est d'explorer l'influence de nouvelles morphologies d'alliages métalliques sur le processus de désalliage et sur la morphologie finale des structures nanoporeuses. La plupart des études antérieures sur le désalliage ont été réalisées sur des alliages synthétisés par un procédé métallurgique de fusion conduisant à la réalisation d'alliage homogène sous forme massive.^{19,27} Dans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés spécifiquement à des couches minces d'alliages réalisées par des techniques de dépôt physique en

phase vapeur (PVD - Physical Vapor Deposition) qui sont des techniques de synthèse simples et rapides pour la réalisation reproductible de couches minces.²⁸ Ces techniques permettent également la synthèse de couches minces d'alliage métalliques avec des morphologies complexes.²⁹ C'est donc une de ces techniques de dépôt, la co-pulvérisation cathodique magnétron, que nous avons utilisée durant ce travail de thèse pour synthétiser des couches métalliques avec une large gamme de morphologies et de compositions. Cette technique ainsi que les techniques d'analyse qui nous ont permis l'observation et l'étude du procédé de désalliage sont présentées dans le *Chapitre 2*.

Ces travaux de thèse se situent à la suite d'une étude réalisée dans l'équipe PCM à l'IMN sur l'influence de la composition en or de l'alliage or-cuivre (Au-Cu) sur le processus de désalliage et la formation des couches minces d'or nanoporeux. Le premier objectif est dans un premier temps, de poursuivre et d'étoffer ces travaux en tentant de mieux comprendre l'influence de paramètres de dépôt tels que la température et la rotation du substrat sur le désalliage et la morphologie finale des structures nanoporeuses. Un autre objectif est d'élargir cette étude en considérant un deuxième système binaire : l'argent-aluminium (Ag-Al) qui possède un comportement différent lors du désalliage en comparaison à celui du système Au-Cu.³⁰ Nous nous intéresserons particulièrement à l'influence de la composition en argent et de la température de dépôt d'Ag-Al sur la formation des couches d'argent nanoporeuses par désalliage. Bien que les travaux reportés dans la littérature soulignent l'importance d'utiliser une structure homogène d'alliage pour le développement de la porosité, nous nous sommes tournés vers les dépôts métalliques hétérogènes qui pourraient, sans doute, aussi élargir les possibilités d'obtenir des structures nanoporeuses plus originales. Dans ce contexte, un autre objectif a donc été d'explorer la possibilité de synthétiser des couches nanoporeuses à partir des structures hétérogènes composées d'un empilement de lamelles d'épaisseurs nanométriques d'or et de cuivre pur. L'ensemble de ces résultats sera présenté dans le *Chapitre 3*.

Un autre point essentiel pour pouvoir utiliser les matériaux nanoporeux dans des dispositifs est de pouvoir les mettre en forme selon un « design » défini. Par exemple, les nanofils peuvent donner lieu à des phénomènes physiques qui sont absents dans le cas de matériaux massifs ou en couches minces. Dans ce contexte, la fabrication de nano-objets nanoporeux tels que des nanofils peut être intéressante. Dans le *Chapitre 4*, nous nous sommes donc focalisés plus particulièrement sur le désalliage de nanofils d'Au-Cu. La réalisation de nanofils grâce à un dépôt par PVD sur un substrat « template » est une technique bien connue et maîtrisée dans l'équipe PCM.³¹ Nous nous sommes donc servis de cette méthode pour réaliser des nanofils d'or nanoporeux. L'objectif ici est l'étude du comportement de nanofils lors du désalliage par corrosion libre. Par la suite, le désalliage par électrochimie est étudié avec pour but d'obtenir des réseaux de nanofils bien organisés à la surface du substrat et possédant une taille de pore facilement modulable. L'influence des paramètres de dépôt (composition et diamètre initial des nanofils) ainsi que des paramètres de désalliage (potentiel et temps

de désalliage) sur la morphologie et l'organisation des nanofils nanoporeux font partie des objectifs de ce chapitre.

Enfin, dans ce travail de thèse, nous avons évalué les structures nanoporeuses à base d'or pour deux applications spécifiques : les capteurs de petites molécules exploitant l'effet SERS ainsi que les conducteurs transparents flexibles. Ces résultats sont présentés dans le *Chapitre 5*. Le premier objectif est d'évaluer la réponse SERS des couches minces d'or nanoporeux développées lors de ces travaux de thèse afin de déterminer les performances de détection pour des petites molécules organiques. Les performances SERS des nanofils d'or nanoporeux sont également analysées. Le deuxième objectif est de réaliser et d'étudier des électrodes flexibles transparentes. Cet objectif passe nécessairement par l'étude et la mise au point de technique de désalliage de couches nanoporeuses ultraminces afin d'obtenir une bonne transparence. Cela implique aussi la mise au point d'une technique de transfert de ces membranes sur des substrats flexibles.

Chapitre 1 : Etat de l'art du procédé de désalliage

L'objectif de ce chapitre est de présenter le contexte dans lequel se sont déroulés ces travaux de thèse ainsi que de donner des éléments d'information pour la compréhension des phénomènes observés tout au long de ce travail. La première partie présente un rappel historique sur les métaux nanoporeux synthétisés par le procédé de désalliage. Des exemples d'alliages binaires et ternaires utilisés dans la littérature pour la réalisation de métaux nanoporeux sont présentés. La seconde partie décrit le principe du procédé de désalliage. Au cours de cette partie, nous décrivons les différentes techniques de désalliage utilisés dans la littérature ainsi que leurs diverses limitations. Ensuite, nous abordons en détail les mécanismes de génération de nanoporosité par désalliage. Nous nous attardons plus spécifiquement sur l'explication du procédé de coalescence des nanoligaments qui apparaît pendant le désalliage. Enfin dans la dernière partie, certaines applications des matériaux nanoporeux synthétisés par désalliage seront abordées. Dans cette partie, une attention particulière est consacrée aux propriétés plasmoniques et à l'effet d'amplification de surface du signal Raman qui sont étudiés dans ce travail.

Chapitre 1 : Etat de l'art du procédé de désalliage	11
1.1. Les métaux nanoporeux par désalliage.....	13
1.2. Principe du procédé de désalliage	17
1.2.1. Technique de désalliage	17
1.2.2. Potentiel critique et limite de dissolution	19
1.2.3. Génération de nanoporosité par désalliage.....	21
1.2.4. Phénomène de coalescence.....	24
1.3. Propriétés et applications des métaux nanoporeux.....	25
1.4. Propriétés plasmoniques et effet d'amplification de surface du signal Raman (SERS).....	27
1.4.1. Plasmon de surface.....	28
1.4.2. Phénomène de points chauds.....	28
1.4.3. Or nanoporeux par désalliage et effet SERS	30
1.4.3.1. Préambule.....	30
1.4.3.2. Influence de la taille des nanopores et des nanoligaments	30
1.4.3.3. Influence de la température d'analyse	33
1.4.3.4. Influence de la structuration	33
1.5. Résumé et conclusions	37

1.1. Les métaux nanoporeux par désalliage

Le désalliage est une technique très ancienne utilisée dans le passé par des artisans de la civilisation précolombienne en Amérique centrale dans un procédé appelé dorure par déplétion.³ Ils utilisaient ce procédé pour colorer les bijoux et les objets fabriqués à partir d'alliage d'or-cuivre (Au-Cu). Ce procédé consiste à dissoudre sélectivement le cuivre de la surface d'un objet à base d'alliage Au-Cu pour donner un aspect doré à cet objet. Ce type d'objets est répertorié dans la littérature comme l'art 'Tumbaga' (**Figure 1.1**).^{3,32}



Figure 1.1. Exemple d'objet de l'art 'Tumbaga' créé par dorure par déplétion. A gauche, plastron du Field Museum et à droite, un pectoral chamanique du Museo del Oro.³³

Les civilisations nord Péruviennes utilisaient également ce procédé pour la décoration des objets à base d'alliage d'argent.³⁴ Peu avant le Moyen Age, les orfèvres européens utilisaient un procédé très similaire, appelé cémentation, pour la coloration des alliages d'or-argent (Au-Ag). Dans un tel procédé, les objets sont dans un premier temps enrobés avec des poudres contenant un sel donné ; lors du chauffage, l'argent en surface tend à réagir avec le sel afin de former une coquille en chlorure d'argent. La dissolution de la phase de chlorure d'argent par immersion dans une solution appropriée permet de donner à l'objet une couleur dorée.^{32,35} Pendant la renaissance Italienne, Leonard Da Vinci, dans Codex Atlanticus (1508), a également abordé ce sujet et a démontré la dissolution de l'argent présent dans l'alliage Au-Ag en utilisant une solution d'acide nitrique.^{3,36}

Le procédé de désalliage a reçu un regain d'attention grâce au développement de la microscopie électronique permettant d'observer la nanoporosité des métaux issus de ce procédé. Grâce à la microscopie électronique, on s'est rendu compte que le métal obtenu par désalliage possédait une structure nanoporeuse constituée de nanoligaments d'or interconnectés **Figure 1.2**. Une période importante pour le procédé de désalliage est l'invention des métaux de Raney® désignés par le nom de leur inventeur Murray Raney en 1925 ; Raney a déposé un brevet pour la préparation de métaux fabriqués par le procédé de désalliage dans des solutions alcalines à partir des alliages à base d'aluminium (e.g. Al-Cu, Al-Ni, Al-Co, Al-Fe, Al-Ag, etc).³⁷ Ces métaux ont été très largement

utilisés pour leurs propriétés catalytiques par exemple.³⁸ Cependant la plupart des chercheurs qui ont étudié le procédé de désalliage, à cette époque, ont cherché à éviter ce phénomène de corrosion qui dégrade les alliages métalliques. En effet, la corrosion des métaux comme l'acier ou le laiton crée des contraintes de tension qui provoquent des fractures qui fragilisent la structure du métal.^{32,39}

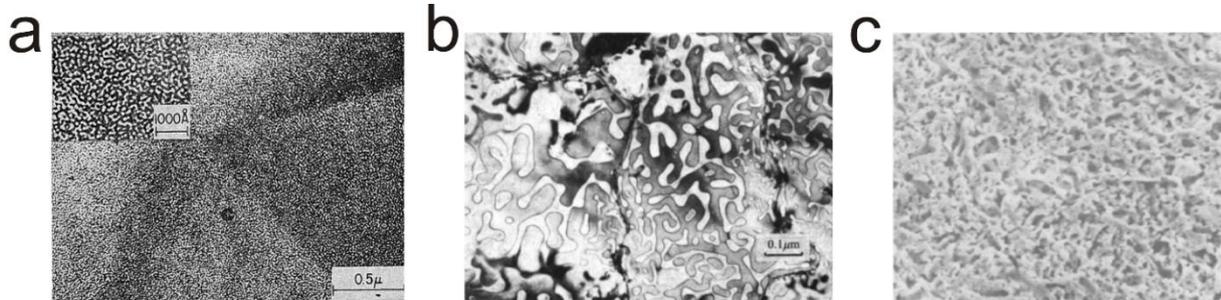


Figure 1.2 Premières observations des métaux nanoporeux par microscope électronique à transmission (MET) (a) de Pickering,⁴⁰ et (b) de Forty³⁵ et par (c) microscope électronique à balayage (MEB) avec un grandissement x1000.³⁵

La première mise en évidence de la formation de porosité à l'échelle nanométrique dans un métal après désalliage a été reportée par Pickering et Swann (**Figure 1.2a**) dans les années 1960 grâce à l'étude de la corrosion de différents alliages métalliques (Au-Cu, Cu-Al, Cu-Zn et Mg-Al) par microscopie électronique à transmission (MET). Ils ont mis en évidence que la structure nanoporeuse obtenue est influencée par les joints de grains présents dans les alliages utilisés y inclus ceux à base d'or.⁴⁰ En 1979, Forty a présenté pour la première fois des images de microscope électronique à transmission (**Figure 1.2b**) d'une membrane nanoporeuse d'or avec une taille de nanopores d'environ 20 nm, créée par désalliage d'un échantillon massif d'Au-Ag en utilisant l'acide nitrique (HNO₃).³⁵ Un an après, Keir et Pryor ont démontré par microscopie électronique à balayage (**Figure 1.2c**) la nature nanoporeuse de l'alliage Cu-Mn ayant subi un désalliage par électrochimie dans du chlorure de sodium (NaCl) à une concentration de 0,5 mol.L⁻¹.⁴¹ En 1991, la microscopie à effet tunnel a été également utilisée pour observer le changement de la morphologie ainsi que la dissolution de l'argent des alliages Au-Ag dans de l'acide perchlorique (HClO₄).⁴² En 2001, Erlebacher et al. ont étudié en détail le processus de désalliage et ont proposé pour la première fois un modèle s'appuyant sur des données expérimentales ainsi que sur de la simulation Monte-Carlo afin d'expliquer les phénomènes physiques à l'origine de ce phénomène de corrosion.¹⁹

Aujourd'hui le procédé de désalliage est devenu très populaire et est employé pour la synthèse de nombreux métaux nanoporeux (e.g. Au, Pt, Pd, Cu, etc.) à partir de divers alliages métalliques.²⁶

Métal nanoporeux	Alliage	Electrolyte	Technique de synthèse	Technique de désalliage	Elément dissout	Réf.
Au	Au-Al	HCl	Synthèse par fusion	Corrosion libre	Al	26
	Au-Al	NaCl	Synthèse par fusion	Electrochimie	Al	43
	Au-Cu	HNO ₃	Evaporation	Corrosion libre	Cu	44
	Au-Cu	H ₂ SO ₄	Synthèse par fusion	Electrochimie	Cu	45
	Au-Ag	HNO ₃	Arc électrique	Corrosion libre	Ag	46
	Au-Ni	H ₂ SO ₄	Electro-dépôt	Electrochimie	Ni	47
	Cu	Cu-Zn	NaCl	Synthèse par fusion	Electrochimie	Zn
Cu-Mn		HCl	Synthèse par fusion	Corrosion libre	Mn	49
Cu-Mn		H ₂ SO ₄ + MnSO ₄	Synthèse par fusion	Corrosion libre	Mn	49
Cu-Al		HCl	Synthèse par fusion	Corrosion libre	Al	26
Pd	Pd-Ni	H ₂ SO ₄	Co pulvérisation	Corrosion libre	Ni	50
	Pd-Al	HCl	Synthèse par fusion	Corrosion libre	Al	26
Ag	Ag-Al	HCl	Synthèse par fusion	Corrosion libre	Al	26
	Ag-Al	H ₂ SO ₄	Synthèse par fusion	Corrosion libre	Al	51
	Ag-Al	C ₂ H ₂ O ₄	Synthèse par fusion	Corrosion libre	Al	51
	Ag-Al	H ₃ PO ₄	Synthèse par fusion	Corrosion libre	Al	51
Pt	Pt-Al	HCl	Synthèse par fusion	Corrosion libre	Al	26
Cd	Cd-Mg	NaClO ₄	Synthèse par fusion	Electrochimie	Mg	52
W	W-Fe	HNO ₃	Co pulvérisation	Corrosion libre	Fe	53

Tableau 1.1. Tableau récapitulatif non exhaustif des métaux nanoporeux obtenus par désalliage de différents alliages et dans différents électrolytes.

Dans le **Tableau 1.1** sont présentés quelques exemples d'alliages métalliques utilisés dans la littérature pour la fabrication de métaux nanoporeux. Cette liste, non exhaustive, met en évidence la grande diversité de métaux nanoporeux réalisables par désalliage. Pour un même métal nanoporeux, différents alliages peuvent lui être associés ainsi que différents électrolytes en conséquence. Les

différentes techniques de désalliage qui peuvent être utilisées sont développées par la suite dans ce chapitre dans la partie **1.2.1 Technique de désalliage**.

Outre les alliages binaires, le désalliage de métaux ternaires se développe de plus en plus.^{54,55} L'utilisation d'un ternaire en tant que précurseur au lieu d'un binaire permet entre autre de générer de nouvelles propriétés pour un métal donné grâce à l'incorporation d'une quantité très faible d'un autre élément.^{56,57} Quelques exemples sont présentés dans le **Tableau 1.2**. Par exemple, le désalliage du Pd-Cu-Al permet d'obtenir du Pd-Cu nanoporeux qui possède des propriétés catalytiques améliorées en comparaison au Pd nanoporeux pur.⁵⁴ Un autre exemple est l'alliage Ni-Cu-Mn utilisé pour la synthèse de Ni-Cu nanoporeux pour lequel la présence de Cu améliore les propriétés mécaniques du Ni nanoporeux.⁵⁸

Alliage nanoporeux	Alliage	Electrolyte	Technique de synthèse	Technique de désalliage	Élément dissout	Réf.
NiFe	Ni-Fe-Mn	(NH ₄) ₂ SO ₄	Synthèse par fusion	Corrosion libre	Mn	59
AuCu	Au-Cu-Mn	(NH ₄) ₂ SO ₄	Synthèse par fusion	Corrosion libre	Mn	60
PtAu	Pt-Au-Ag	HClO ₄	Synthèse par fusion	Electrochimie	Ag	61
	Pt-Au-Cu	HClO ₄	Synthèse par fusion	Electrochimie	Cu	62
PtY	Pt-Y-Al	NaOH	Synthèse par fusion	Corrosion libre	Al	55
PtFe	Pt-Fe-Al	HNO ₃	Synthèse par fusion	Corrosion libre	Al	63

Tableau 1.2. Tableau non exhaustif d'alliages nanoporeux obtenues par désalliage des systèmes ternaires en utilisant différentes techniques de désalliage.

Enfin, le désalliage des métaux constitués de plus de trois éléments (par exemple certains verres métalliques) est également exploré dans le but d'améliorer les propriétés de la structure nanoporeuse comparées aux structures nanoporeuses créées par désalliage de système binaire ou ternaire.^{64,65}

Dans la suite de ce chapitre, les systèmes binaires à base d'or sont considérés en tant que système modèle. Les diverses façons de préparer de l'or nanoporeux en utilisant le procédé de désalliage sont abordées. Quelques propriétés et applications de l'or nanoporeux sont également présentées.

1.2. Principe du procédé de désalliage

1.2.1. Technique de désalliage

L'immersion d'un alliage binaire constitué de deux métaux A et B dans une solution d'acide concentré fortement corrosif (e.g. acide nitrique) peut conduire à : (i) la dissolution totale des deux composants A et B formant l'alliage ou (ii) la dissolution préférentielle de l'élément le moins noble. Dans le second cas, si le métal B par exemple est le moins noble, il doit posséder un potentiel d'oxydo-réduction beaucoup plus faible que celui de A qui est dans ce cas considéré comme le plus noble. Par conséquent à cette dissolution préférentielle, une structure nanoporeuse de l'élément A sous forme d'éponge est formée.⁶⁶ La nanoporosité obtenue est le produit de plusieurs processus hors équilibre thermodynamique se déroulant à l'interface alliage/électrolyte pendant le désalliage qui sont discutés plus en détail par la suite dans ce chapitre. Le procédé de désalliage peut être réalisé de trois différentes manières :

- Désalliage par corrosion libre : Ce procédé porte son nom du fait que l'on n'applique aucun potentiel électrique externe pour initier le phénomène de désalliage. Il consiste à simplement immerger un alliage dans une solution acide corrosif qui permet une dissolution sélective de l'élément le moins noble. C'est cette technique qui a été utilisée dans le passé dans le procédé de dorure par déplétion par exemple.³ L'acide nitrique est très communément utilisé dans la corrosion libre des alliages Au-Ag et Au-Cu sous forme massive ou en couches minces.^{19,35,44} Le désalliage par corrosion libre est très dépendant de la composition initiale de l'alliage, du temps d'immersion ainsi que de la concentration de l'acide.¹⁹ Par exemple, dans un alliage avec 50 at.% d'argent, l'or diffuse suffisamment pour passiver la surface et empêche la dissolution d'argent.^{4,3} Pour des concentrations d'argent au-dessus de la limite de dissolution, le désalliage peut se produire à l'interface entre l'alliage et l'électrolyte pour former une structure nanoporeuse. Dans le cas d'un système binaire, la limite de dissolution représente la concentration minimale de l'élément le moins noble dans l'alliage en dessous de laquelle la dissolution de cet élément devient impossible. Les nanoligaments et les nanopores formés par désalliage sont très petits pour des temps de traitement courts et ils croissent lorsque le temps de désalliage augmente. Dans le cas de l'alliage Au-Ag, des études ont montré que même après une dissolution totale de l'argent, l'épaisseur des nanoligaments et la taille des nanopores continue à augmenter en fonction du temps d'exposition à la solution acide à cause du phénomène de coalescence.^{67,68} Ce procédé de désalliage sera utilisé dans le **Chapitre 3** pour la création des couches minces nanoporeuses.

- Désalliage par électrochimie : Le procédé de désalliage peut s'appliquer par électrochimie dans une solution acide à très faible concentration. Ce procédé est considéré comme une alternative robuste au désalliage par corrosion libre. Dans ce cas, l'oxydation de l'élément le moins noble est réalisée grâce à un potentiel électrique externe appliqué à l'alliage considéré comme électrode de travail. Pour appliquer ce procédé, une cellule conventionnelle électrochimique, constituée de trois électrodes (anode, cathode et électrode de référence) peut être utilisée. Une solution acide peu concentrée est utilisée, en général, en tant qu'électrolyte. Le potentiel est régulé par un potentiostat connecté à la cellule. Pendant le désalliage, l'alliage est placé à l'anode, et un potentiel est appliqué afin de dissoudre sélectivement l'élément le moins noble de l'alliage.⁶⁹

En comparaison au désalliage par corrosion libre, il est possible de contrôler finement et rapidement le potentiel de la cellule grâce au potentiostat utilisé pour désallier électrochimiquement l'échantillon. Il est donc possible de déterminer la vitesse des deux principaux mécanismes de création d'une structure nanoporeuse : la dissolution de l'élément le moins noble et la diffusion de surface de l'élément le plus noble.^{45,70} Cependant, afin de déclencher la dissolution de l'élément le moins noble, le potentiel appliqué doit être supérieur à une certaine valeur appelée potentiel critique qui sera abordé en détail dans le paragraphe suivant. La vitesse de dissolution de l'élément le moins noble devient plus importante en augmentant le potentiel électrique. Des contraintes mécaniques très importantes peuvent être également créées lors du désalliage par ce procédé lorsque le potentiel et la vitesse de balayage sont excessivement élevées.²⁷

Deux techniques sont généralement utilisées pour appliquer le désalliage par électrochimie : le désalliage potentiostatique⁷¹ et le désalliage galvanostatique.⁷² Elles se différencient par le paramètre piloté pendant la formation de la structure nanoporeuse. Le désalliage potentiostatique est basé sur le contrôle du potentiel appliqué contrairement au désalliage galvanostatique qui est basé sur la régulation du courant anodique.³

Le désalliage potentiostatique est une méthode efficace pour la fabrication de métaux nanoporeux. Le potentiel et le temps de traitement appliqués vont déterminer la taille des nanopores et le résidu du métal le moins noble restant dans la structure nanoporeuse. Cette méthode de désalliage permet d'éviter également l'apparition de fissures dans la structure nanoporeuse.⁷²⁻⁷⁵ Ce procédé sera utilisé dans le **Chapitre 4** pour la création de nanofils nanoporeux.

- Désalliage par métal liquide : Dans cette technique, le composant le moins noble est gravé en utilisant un métal liquide en tant qu'électrolyte au lieu d'utiliser une solution acide.⁷⁶ Une interaction atomique entre les composants de l'alliage et le métal fondu permet i) la dissolution préférentielle d'un élément de l'alliage solide dans le métal liquide ainsi que ii) l'auto-organisation des atomes de

l'élément restant permettant de former un squelette nanoporeux. Cette technique est utilisée pour la réalisation, par exemple, de titane nanoporeux afin d'éviter l'oxydation du titane observée lors du désalliage par corrosion libre ou par électrochimie.⁷⁶⁻⁷⁸ Par exemple, Wada et al. ont réalisé une structure de titane nanoporeux par ce procédé en utilisant un alliage binaire de titane et de cuivre désallié dans une solution de magnésium à 1223 K.⁷⁹ Ce procédé ne sera pas utilisé dans le cadre de cette thèse.

1.2.2. Potentiel critique et limite de dissolution

Comme exposé brièvement dans le paragraphe précédent, les deux paramètres clés permettant d'appliquer le procédé de désalliage à un alliage donné sont la limite de dissolution et le potentiel critique.⁸⁰

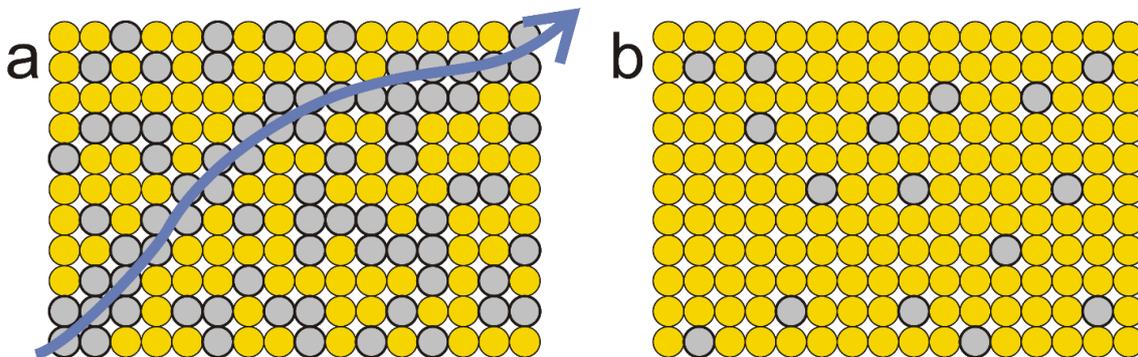


Figure 1.3. Schéma en lien avec la théorie de percolation. Dans le réseau (a), l'élément B (en gris) forme un réseau percolé sous forme d'une chaîne qui traverse le matériau d'un côté à l'autre. Dans la structure (b), les atomes de l'élément B ne percolent pas. Schéma adapté de la référence 3.

- La limite de dissolution : Pour un système binaire, la limite de dissolution est par définition la concentration minimale de l'élément le moins noble dans l'alliage en dessous de laquelle la dissolution de cet élément devient impossible. Plusieurs équipes ont cherché à relier la limite de dissolution à la loi de percolation.^{81,82} L'idée part du principe que la propagation de l'acide nitrique à travers l'alliage permettant la dissolution de l'élément le moins noble nécessite que les atomes de cet élément soient percolés les uns aux autres au travers de l'alliage. Dans le cas d'un alliage binaire A-B par exemple (**Figure 1.3**), qui peut être décrit comme un réseau occupé par des atomes A et B, on parle de percolation des atomes B au travers de l'alliage si les atomes B forment au moins une chaîne atomique continue traversant le système d'un bout à l'autre (**Figure 1.3a**). Cette chaîne continue joue le rôle d'un canal permettant à l'acide de se propager à travers l'alliage pendant le désalliage. La concentration seuil des atomes B à partir duquel la composition de B n'est pas suffisante pour percoler et former au moins un chemin continu est appelée seuil de percolation p_c . Cette valeur dépend en particulier du paramètre de maille du réseau cristallin. Dans le cas du système Au-Ag par exemple (système cubique face centrée), en se basant sur la théorie de percolation des atomes dans le système

cristallin, les atomes d'argent doivent percoler pour une composition d'argent supérieure ou égale à 19,8 at.% ;⁸³ pour que cette théorie soit valide, il faut que le désalliage du système Au-Ag à l'échelle macroscopique soit envisageable pour une telle concentration. Cependant, il a été démontré expérimentalement que la limite de dissolution dans le cas du système Au-Ag est située à environ 60 at.% d'argent.⁸⁴ La valeur déduite à partir de la théorie de percolation est donc bien inférieure à la valeur déterminée expérimentalement à l'échelle macroscopique. Cette différence s'explique en grande partie par le phénomène de diffusion des atomes sur la surface pendant le désalliage qui n'est pas pris en compte dans le cas de la loi de percolation qui considère que les atomes restent immobiles pendant le processus de désalliage.⁸¹ Une autre hypothèse, proposée par l'équipe de Newmann pour évaluer théoriquement la limite de dissolution, se base sur le concept de seuil de haute densité de percolation (HDP).^{82,85} Dans ce concept, on considère également que les atomes de l'élément le moins noble doivent être faiblement liés avec la structure pour que les anions de l'électrolyte puissent les dissoudre. Dans le cas de l'alliage Au-Ag par exemple, un atome d'argent dans le volume sera plus difficilement dissout qu'un atome d'argent situé en surface ou sur des marches. Un modèle basé sur ce concept a été développé par simulation Monte-Carlo. Ce modèle a permis de déterminer théoriquement une limite de dissolution de 60 at.% d'argent ce qui est en bon accord avec la valeur expérimentale.⁸⁶

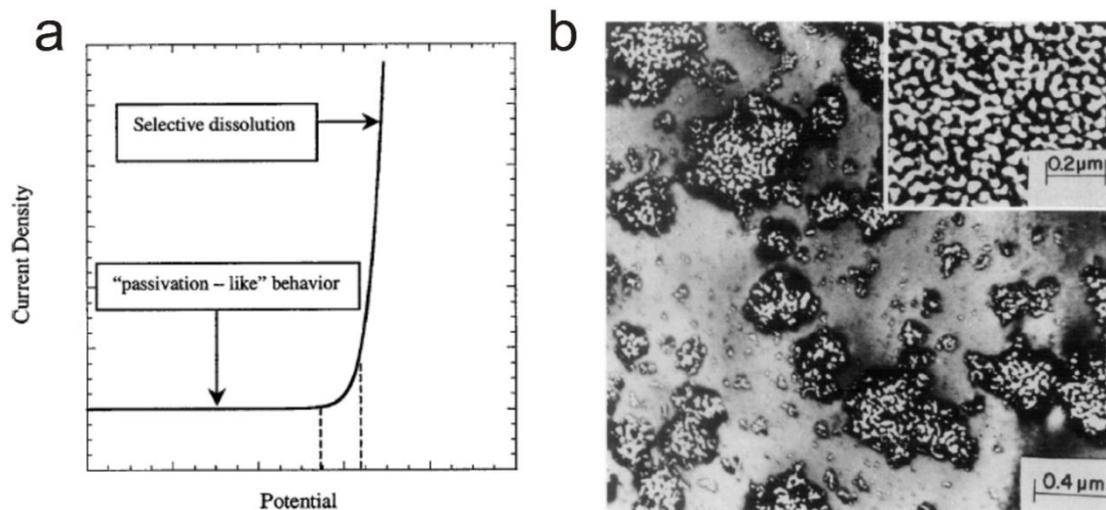


Figure 1.4. (a) Courbe schématique du courant anodique en fonction du potentiel appliqué pendant le procédé de désalliage. Le potentiel critique est situé dans l'intervalle en pointillé.²⁷ (b) Image MEB de la structure nanoporeuse d'or obtenue par désalliage électrochimique.⁸⁴

- Le potentiel critique : Par définition, il s'agit du potentiel minimal appliqué pendant le procédé de désalliage électrochimique nécessaire pour dissoudre sélectivement le métal le moins noble d'un alliage binaire. C'est un paramètre qui dépend de nombreux facteurs : le type d'alliage (Au-Ag, Au-Cu, Ag-Al, etc...), la composition chimique initiale de l'alliage ainsi que celle de l'électrolyte utilisé. Une étude détaillée a été réalisée par Pickering dans les années 1960 et 1970 concernant ce sujet.^{66,70,84} Il a démontré qu'un matériau subissant un désalliage électrochimique reste intact pour des

valeurs de potentiel ne dépassant pas un certain seuil nommé potentiel critique. Cela est traduit par un très faible courant anodique qui reste presque constant (**Figure 1.4a**). Dans cette zone, dite de passivation, la diffusion de l'élément noble est prédominante ce qui engendre un lissage de la surface. Il y a formation d'une couche enrichie de l'élément noble à la surface d'une épaisseur de quelques monocouches atomiques bloquant la dissolution des couches situées plus en profondeur.⁸⁷ L'augmentation brusque du courant anodique pour des valeurs de potentiel dépassant le potentiel critique reflète la dissolution sous forme d'ions de l'élément le moins noble dans l'électrolyte. Pickering a montré que les échantillons ayant subi un traitement électrochimique à des valeurs de potentiels dépassant le potentiel critique possèdent une structure nanoporeuse (**Figure 1.4b**).^{40,66} Pour un potentiel supérieur au potentiel critique, on observe que l'élément noble s'organise en îlots par démouillage ce qui évite la formation d'une couche de passivation.⁸⁷ Le désalliage est ainsi rendu possible. Suite à la dissolution de l'élément le moins noble, la composition de l'électrolyte se modifie ce qui impacte également le potentiel de dissolution. Dans le cas d'alliage Au-Ag par exemple, si l'électrolyte devient chargé en ions d'argent, la dissolution des atomes d'argent présents dans l'alliage nécessite un potentiel critique plus important que dans le cas d'un électrolyte pur.⁸⁰

1.2.3. Génération de nanoporosité par désalliage

La génération de nanoporosité par désalliage a été modélisée en prenant en compte plusieurs paramètres physiques incluant la cinétique de dissolution, la diffusion à l'interface alliage/électrolyte, la diffusion en volume à travers le métal ainsi que la diffusion des ions dans l'électrolyte. Un modèle fondé sur la cinétique Monte-Carlo a été développé par Erlebacher et al. pour expliquer le phénomène de désalliage dans le cas du système Au-Ag.²¹ Ce modèle, dont les équations sont basées en partie sur la loi d'Arrhenius, prend en compte uniquement la diffusion des atomes d'or et d'argent à l'interface de l'alliage/électrolyte ainsi que la dissolution des atomes d'argent.

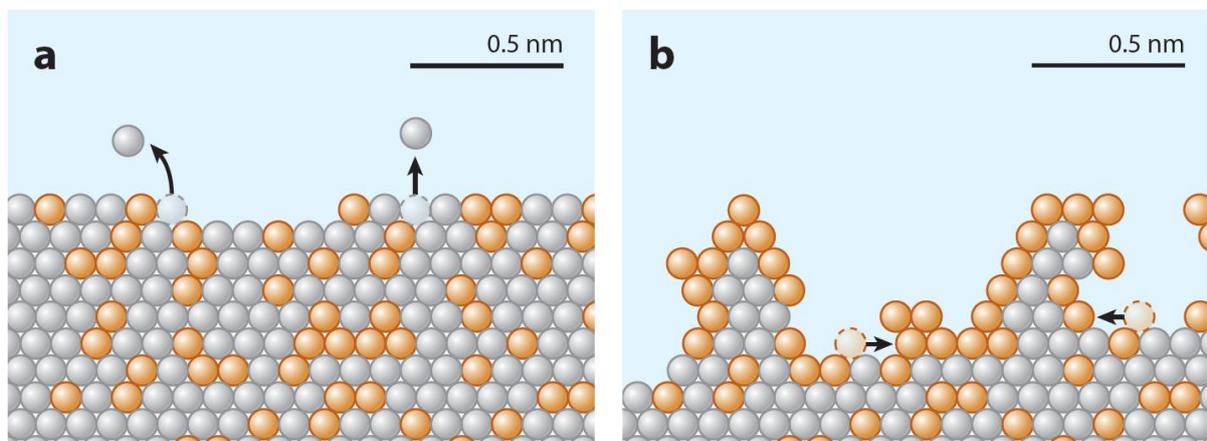


Figure 1.5. Schémas décrivant les mécanismes de formation de nanoporosité pendant le désalliage du système Au-Ag tel que proposés dans le modèle développé par Erlebacher et al.⁸⁶ (a) Première étape du procédé de désalliage. (b) Etape intermédiaire de désalliage.

Selon ce modèle, le procédé de désalliage commence par la dissolution d'un atome d'argent de la surface de l'alliage considérée comme plane laissant derrière lui une lacune en surface. Par conséquent, les atomes positionnés autour de cette lacune sont plus susceptibles d'être dissouts que les autres atomes du reste de la surface (**Figure 1.5a**). Suite à la dissolution totale des atomes d'argent présents dans la première monocouche atomique, les atomes d'or se trouvent isolés sur des surfaces planes d'alliage. Avant que la dissolution de la deuxième monocouche ne commence, ces adatoms d'or en surface tendent à diffuser et s'agglomérer afin de former des îlots qui sont plus stables thermodynamiquement (**Figure 1.5b**). La migration des adatoms d'or est décrite mathématiquement par la cinétique de diffusion de Cahn-Hilliard associée à la décomposition spinodale.¹⁹ La décomposition spinodale est la fluctuation de composition infinitésimale du système qui engendre une diffusion atomique contre le gradient de concentration, i. e., le système est instable et va tendre à séparer les phases.⁸⁸ La partie désalliée du métal sera donc constituée d'îlots repartis sur la surface vierge de l'alliage. La surface du métal en début de désalliage est constituée de deux régions différentes : les régions couvertes par les îlots d'or qui passivent localement la surface, et les régions vierges de l'alliage n'ayant pas subi le processus de désalliage. Quand les atomes d'argent d'une surface vierge sont à nouveau dissouts dans la solution acide, des adatoms d'or sont davantage libérés sur la surface. Ils vont donc diffuser vers les clusters d'or formés au cours de la dissolution de la première monocouche permettant ainsi à des nouvelles zones de l'alliage d'être exposées à l'acide.

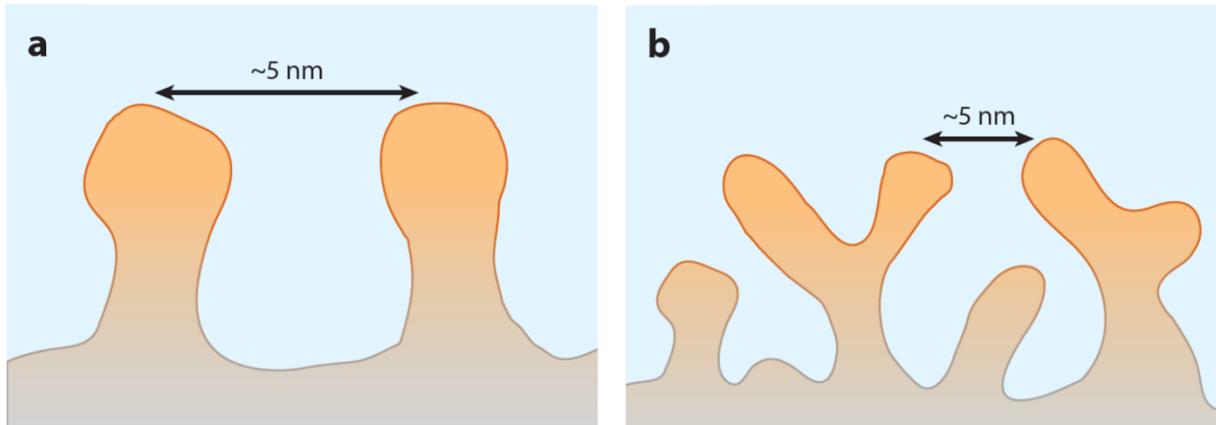


Figure 1.6 Schémas décrivant les mécanismes de formation de nanoporosité pendant le désalliage du système Au-Ag tel que proposés dans le modèle développé par Erlebacher et al.⁸⁶ (a,b) Lorsque le procédé de désalliage continue, il n'y a plus assez d'atomes d'or pour passiver la surface, ce qui engendre une sous gravure des nanoligaments et une modification du front de dissolution.

Le développement des clusters au fur et à mesure que le temps de désalliage augmente aboutit à la formation des collines dont leurs sommets sont constitués d'or pur et leurs bases sont constituées de l'alliage Au-Ag. La base de ces collines continue à s'élargir pendant le désalliage avant d'être désalliée en volume à leur tour ce qui augmente la distance inter-collines (i.e. distance entre deux collines adjacentes) (**Figure 1.6a**).⁸⁶ Lorsque la distance inter-collines atteint des valeurs trop importantes par rapport à la longueur de diffusion de l'or, ce dernier tend à nucléer en surface entre les

collines afin de former des nouveaux clusters. C'est ce changement de direction du front de gravure, et du cycle de gravure à la base des collines suivi de la nucléation aléatoire entre les collines des atomes d'or qui permet de : i) former des nanoligaments interconnectés et ii) générer de la nanoporosité à travers le métal d'une façon aléatoire (**Figure 1.6b**).^{21,80}

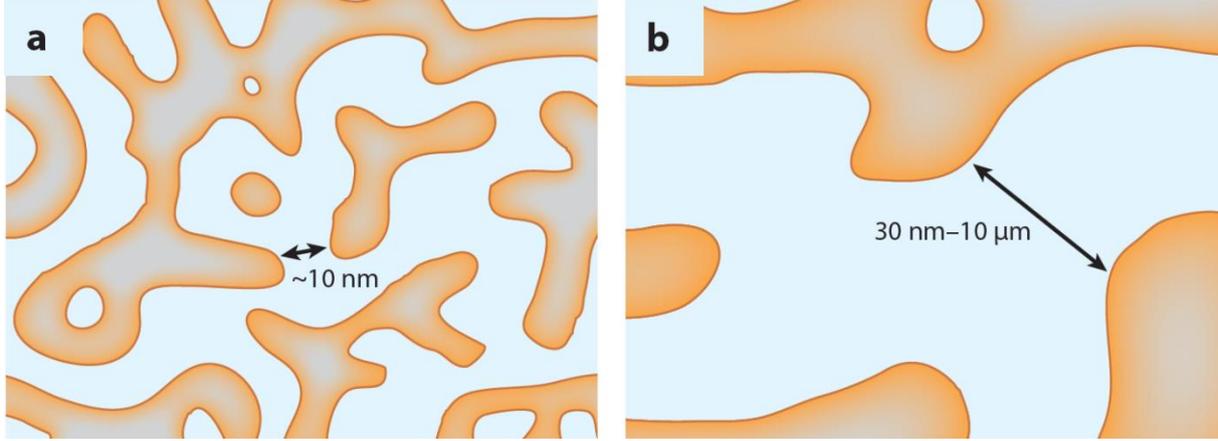


Figure 1.7. Schémas décrivant les mécanismes de formation de nanoporosité pendant le désalliage du système Au-Ag tels que proposés dans le modèle développé par Erlebacher et al.⁸⁶ (a) Le désalliage résulte en une structure bicontinue nanoporeuse possédant une surface riche en or et un volume riche en argent. (b) Illustration du phénomène de coalescence permettant d'augmenter la distance entre les nanoligaments formant la structure.

L'évolution de la nanoporosité est pilotée par la distance λ entre deux nanoligaments adjacents et donc par la longueur de diffusion d'or à l'interface alliage/électrolyte.²¹ Il a été démontré par modélisation Monte-Carlo que cette distance λ dépend de beaucoup de paramètres ajustables incluant la composition initiale de l'alliage C_0 et la température T auquel le désalliage est effectué.⁸⁰ La taille des nanopores augmente par la suite en fonction du temps de désalliage à cause d'un phénomène de coalescence qui sera abordé plus en détail dans la prochaine section (**Figure 1.7a et b**).

Etant donné que ce phénomène est pilotée par la diffusion des atomes d'or en surface, il possède une forte dépendance à la température de désalliage. La taille des nanopores, D , est liée à la température et au temps de désalliage suivant une loi d'Arrhenius **(1.1)** :⁸⁹

$$D(t)^n = Kt \times J_0 \times \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (1.1)$$

K est une constante, R est la constante des gaz parfaits et T est la température de désalliage. L'exposant n est caractéristique du phénomène de coalescence. La valeur $D(t)^n$ est donc proportionnelle au temps de désalliage. On constate que l'évolution des tailles des nanopores dépend aussi d'un processus de diffusion des adatoms d'or sur la surface caractérisée par un constante caractéristique du coefficient de diffusion J_0 et par une énergie d'activation E_a . La formation et l'épaississement des nanoligaments d'or sont gouvernée par la diffusion des atomes d'or à l'interface entre l'alliage et la solution (J_s).

Basée sur l'hypothèse que la diffusion de surface pilote le phénomène de coalescence, la valeur de J_s pour des adatoms d'or peut être évaluée par l'équation (1.2) :

$$J_s = \frac{[D(t)]^4 kT}{32\gamma t a^4} \quad (1.2)$$

Avec k la constante de Boltzmann, γ l'énergie de surface, a le paramètre de maille de l'or et T la température de désalliage.⁹⁰

1.2.4. Phénomène de coalescence

Comme nous avons pu le détailler précédemment, le processus de désalliage comprend la dissolution de l'élément le moins noble accompagnée par la diffusion de surface de l'élément le plus noble afin de générer de la nanoporosité dans l'alliage. Une étape de coalescence prend place au cours du désalliage pendant laquelle les nanopores s'élargissent et les nanoligaments s'épaississent. Pendant l'étape de coalescence, la majorité de l'élément le moins noble est dissout et seule la diffusion des atomes de l'élément le plus noble est prise en compte.

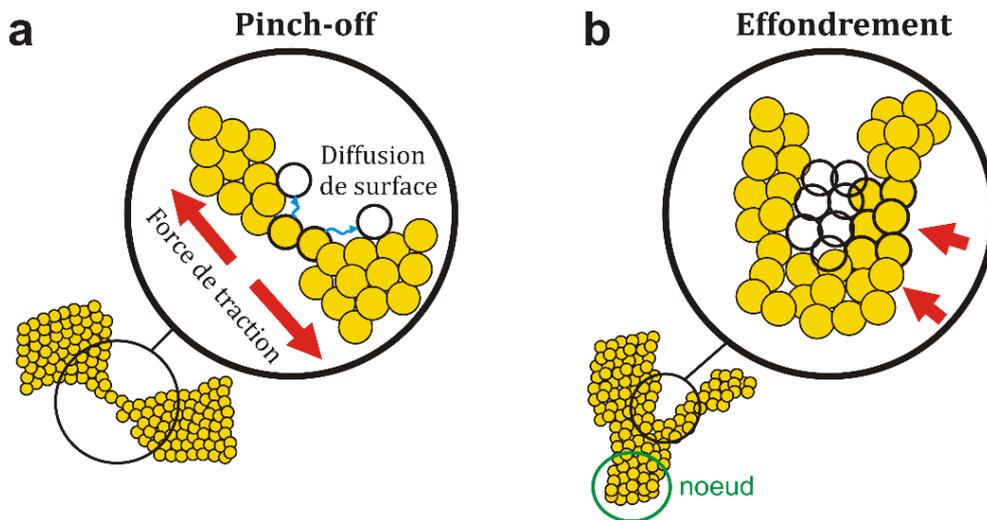


Figure 1.8. Procédé à l'origine du phénomène de coalescence. La diffusion des atomes à la surface est à l'origine du phénomène de coalescence et peut être due (a) au 'pinch off' des nanoligaments et/ou (b) à l'effondrement des nanoligaments.

Dans les matériaux nanoporeux, le procédé de coalescence est contrôlé par le phénomène de 'pinch off' des nanoligaments dans lequel les atomes vont diffuser à partir des zones de courbures positives vers les zones de courbures négatives.⁹¹ Ce phénomène engendre donc l'amincissement des nanoligaments jusqu'à la rupture (**Figure 1.8a**). La cinétique de 'pinch off' des nanoligaments est contrôlée par l'instabilité de Rayleigh.⁹² Cette instabilité correspond par exemple à un fil qui va se briser pour former une série de sphères afin de devenir plus stable énergétiquement.⁹²⁻⁹⁴ Cette diffusion conduit à la fois à l'augmentation de la taille des nanopores et des nanoligaments.⁹⁵⁻⁹⁸

La diffusion des atomes seuls ne peut pas expliquer totalement le phénomène de coalescence. L'effondrement de la structure joue également un rôle dans la coalescence des matériaux nanoporeux. Généralement deux nanoligaments voisins sont liés entre eux en un point (nœud). La coalescence de ces deux nanoligaments entre eux va commencer à partir de ce nœud et va permettre d'épaissir les nanoligaments (**Figure 1.8b**).⁹⁹ Ce phénomène est piloté par la compétition entre la déformation plastique nécessaire pour plier le nanoligament et la réduction de l'énergie de surface du nanoligament. Lorsque les nanoligaments seront trop épais, ce phénomène n'aura donc plus lieu car la déformation plastique nécessaire pour courber un nanoligament épais sera trop importante.⁹⁸⁻¹⁰⁰

Le phénomène de coalescence est très dépendant de la température i) de désalliage et ii) de recuit appliqué à la structure nanoporeuse après synthèse.⁹⁵

- i) En modifiant la température de désalliage, il est possible de piloter le phénomène de coalescence et donc la taille des nanopores et des nanoligaments.⁴⁴ En effet, comme le montre l'équation **(1.2)**, le procédé de diffusion est piloté par la température. Pour des températures de désalliage faible, la diffusion des atomes à l'interface alliage/électrolyte ainsi que la vitesse de dissolution de l'élément le moins noble sont réduites.⁸⁹
- ii) En procédant à un recuit après le désalliage, il est possible de modifier la vitesse de diffusion des atomes et donc d'accélérer le phénomène de coalescence qui, à température ambiante, est très lent. Plusieurs études reportent l'évolution des différentes structures nanoporeuses en fonction de la température de recuit comme les couches minces,^{101,102} et les nanoparticules.^{92,103} Cependant, la coalescence observée à température ambiante est une limitation pour l'utilisation de ces structures. En effet, un des challenges associé à l'utilisation des métaux nanoporeux dans différentes applications est le fait que les nanoligaments s'épaississent spontanément dans le temps, ce qui diminue leur durée d'utilisation.⁸⁶

Après avoir détaillé le procédé de désalliage, nous allons maintenant discuter les différentes propriétés et applications à base de ce type de matériau.

1.3. Propriétés et applications des métaux nanoporeux

Dans cette partie, les principales propriétés et applications relatives à l'or nanoporeux préparé par désalliage sont abordées. Ensuite, dans la partie suivante une attention particulière sera portée sur les propriétés plasmoniques afin de permettre la compréhension de l'effet SERS (Surface Enhanced Raman Scattering) qui est étudié dans ce travail de thèse (**Chapitre 5**).

- **Applications dans le domaine des biotechnologies**

Dans le domaine des biotechnologies, l'or nanoporeux est un métal intéressant grâce à sa biocompatibilité et sa nature inerte.^{104,105} La large surface spécifique de la structure est également très intéressante pour ce genre d'applications.³ Pour les applications médicales, l'or nanoporeux fabriqué par désalliage est utilisé comme système de diffusion ciblée de médicament.^{13,106,107} Plusieurs équipes ont démontré que l'or nanoporeux possède une grande capacité pour la charge et la décharge de médicament de manière répétable.^{12,108} Il peut également être utilisé comme biocapteur pour la détection (électrochimique ou optique) de molécule biologique ou de marqueur.¹⁰⁵ Ces capteurs possèdent, généralement, un marqueur greffé sur la structure afin de piéger seulement la molécule que l'on souhaite détecter. Ces plateformes sont utilisées par exemple pour la détection du glucose,^{109,110} de bactéries,¹¹¹ de biomarqueurs cancéreux,¹¹² ou de polluants dans l'environnement.^{9,113}

- **Application dans le stockage d'énergie**

L'intérêt de l'or nanoporeux pour des applications en tant que supercapacité vient du fait que l'or possède une très bonne conduction électrique et que la structure nanoporeuse a une grande surface spécifique.^{10,114} Les structures possédant une architecture en or nanoporeux combinent une grande densité d'énergie, une bonne stabilité au cyclage avec une grande puissance délivrée.^{10,115} L'utilisation des structures d'or nanoporeux a également été reportée pour le stockage d'énergie dans les batteries au Lithium-O₂.^{116,117} En effet, grâce à l'excellente propriété catalytique de l'or nanoporeux, les cellules possédant une électrode d'or nanoporeux ont été testées pour les batteries avec un électrolyte au LiO₂.¹¹ La structure nanoporeuse d'or peut également servir d'architecture solide conductrice pour les technologies de batterie lithium-ion.¹¹⁸

- **Application comme actionneur**

Les matériaux pouvant changer réversiblement de dimension avec l'application d'une stimulation extérieure, comme un courant par exemple, sont utilisés comme actionneur dans diverses applications.³ Les exigences des actionneurs hautes performances sont : d'avoir une large amplitude de déformation et une grande rigidité pour tenir au cyclage.¹¹⁹ L'or nanoporeux, entre autre, a démontré une grande amplitude de déformation plastique avec une bonne réversibilité.^{120,121} Biener et al. ont reporté la création d'un actionneur basé sur des réactions de catalyse de surface. Pour induire une contraction ou une expansion, la structure nanoporeuse d'or est exposée soit à de l'O₃ ou du CO, respectivement.¹²² Cette structure permet donc de convertir une énergie chimique directement en énergie mécanique.¹²² Cette effet est lié aux excellentes propriétés catalytiques des structures nanoporeuses d'or.¹²³

- **Propriété de catalyse**

Comme nous l'avons observé précédemment, les métaux nanoporeux possèdent des propriétés de catalyse très intéressantes pour le stockage d'énergie ou pour des applications comme actionneur.^{11,122} Généralement, les surfaces planes d'or sont des surfaces relativement inertes pour les réactions de catalyse.⁸⁶ Cependant, les nanoparticules d'or ont montré d'excellentes propriétés catalytiques pour l'oxydation du CO à basse température.¹²⁴ Les réactions de catalyse convertissent généralement le CO en CO₂ par oxydation.¹²⁵

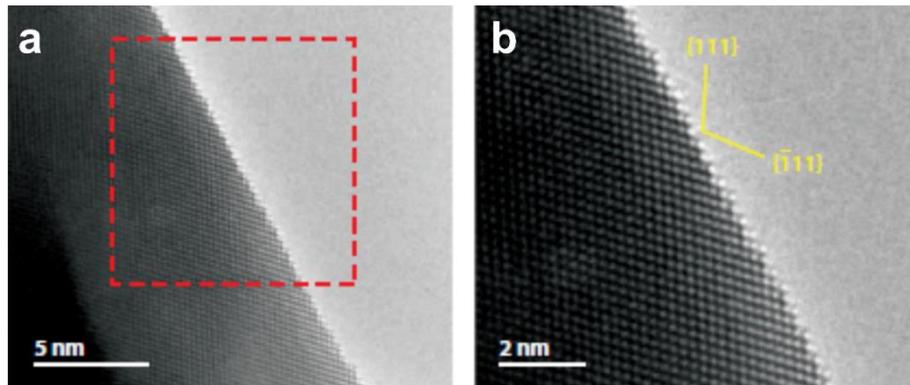


Figure 1.9. Images MET en haute résolution montrant la structure atomique d'un nanoligament d'une structure d'or nanoporeux. (a) Or nanoporeux avec 20 at.% d'argent possédant une activité catalytique élevée. (b) Elargissement de la zone encadrée dans a. Image adaptée de référence 4.

Fujita et al. ont étudié par microscopie électronique à transmission haute résolution l'effet catalytique de l'or nanoporeux à l'échelle atomique (**Figure 1.9**).⁴ Ils ont démontré que grâce à la surface possédant des courbures très importantes aussi bien positives que négatives ou en selle de cheval, l'or nanoporeux possède une densité très importante d'atomes avec peu de voisins en surface comme pour une surface d'une nanoparticule d'or.^{4,126} Ce type de structure permet donc de garantir aux matériaux nanoporeux des bonnes propriétés de catalyse.¹²⁷

1.4. Propriétés plasmoniques et effet d'amplification de surface du signal Raman (SERS)

La spectroscopie Raman, basée sur la diffusion inélastique de photons sur des molécules, est utilisée efficacement pour la détection et l'identification des molécules organiques et biologiques.^{128,129} Normalement, la diffusion Raman est très faible ce qui limite ses applications, particulièrement pour la détection de molécules diluées. Avec une nanostructuration des métaux, l'effet SERS peut énormément augmenter le signal Raman de 10 ordres de grandeur.^{3,130,131} Dans cette partie, nous présentons premièrement les phénomènes physiques à l'origine de l'effet SERS, puis nous analysons en détail l'état de l'art des structures d'or nanoporeux pour la détection de molécules à des concentrations très faibles.

1.4.1. Plasmon de surface

La surface d'un métal est couverte d'électrons qui proviennent de la bande de conduction des atomes. Les électrons possèdent une liberté de mobilité sur la surface. Lorsqu'un faisceau lumineux interagit avec ces électrons, ils commencent à osciller en groupe le long de la surface. La résonance plasmonique de surface est une oscillation cohérente des électrons de la bande de conduction de surface excités par une radiation électromagnétique (**Figure 1.10a**).

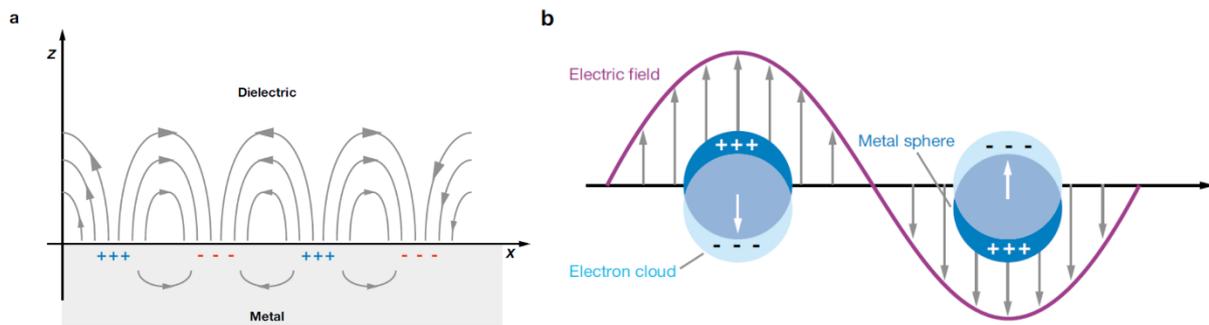


Figure 1.10. Schéma illustrant (a) les plasmons polariton de surface et les (b) résonances plasmoniques locales.¹³²

Les plasmons polariton de surface se propagent dans la direction x et y le long de l'interface entre le métal et le diélectrique (**Figure 1.10a**), sur des distances de l'ordre de la dizaine voire de la centaine de microns, et diminuent suivant la direction z. Cela indique une absorption mais pas de diffusion de la lumière. Pour favoriser la diffusion Raman, il faut une oscillation perpendiculaire au plan de la surface qui peut être induit par la rugosité de la surface des métaux. Les plasmons sont donc localisés dans les vallées et les collines formant la rugosité de la surface du métal. Dans ce cas, la lumière interagit avec les nanoparticules qui sont plus petites que sa longueur d'onde ce qui crée une oscillation locale des plasmons en surface autour des nanoparticules avec une fréquence connue comme étant la résonance plasmonique locale (**Figure 1.10b**).¹³³

Les plasmons de surface possèdent une fréquence de résonance pour laquelle ils absorbent et diffusent la lumière de façon plus efficace. Il apparaît donc que les plasmons de l'or et de l'argent oscillent à une fréquence dans le visible ce qui les rend plus facilement visualisables avec les systèmes laser classiques des dispositifs de diffusion Raman.¹³⁴

1.4.2. Phénomène de points chauds

Les points chauds sont des régions très localisées où une intense augmentation du champ local apparaît à cause de la résonance plasmonique locale. Formés dans les crevasses et les interstices des nanostructures métalliques, ces points chauds produisent une extraordinaire exaltation du signal Raman par effet SERS d'environ 10^8 - 10^9 .¹³⁵ A la fréquence de résonance de plasmon, l'excitation des plasmons de surface dans ces zones augmente drastiquement. Par conséquent si une molécule se

trouve à cet endroit, elle est baignée dans le mouvement du nuage d'électrons. Les électrons de la molécule adsorbée sur la surface interagissent avec ce nuage ce qui augmente la polarisation de la molécule.¹³⁴

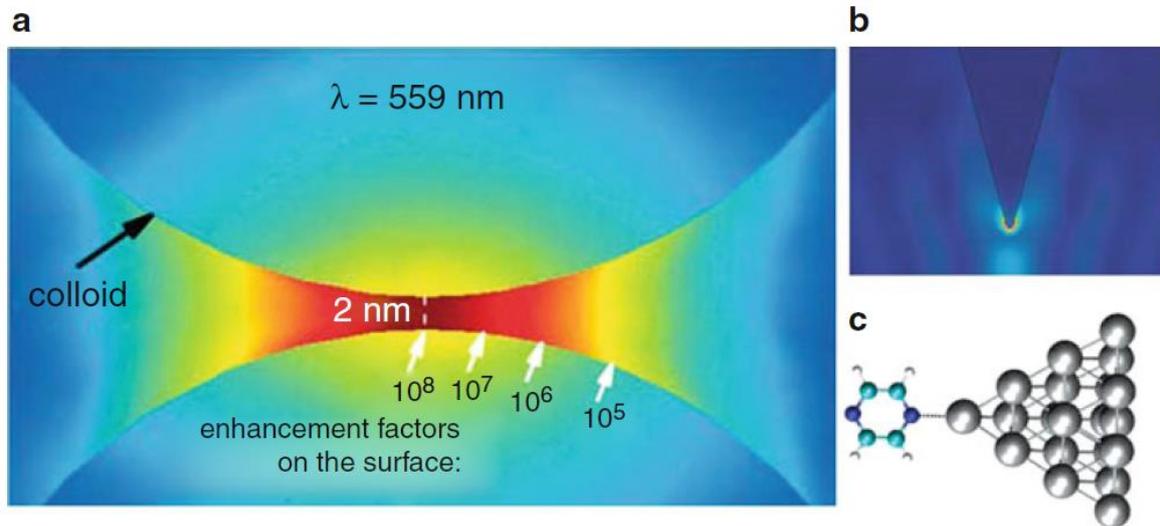


Figure 1.11. Exemple des différents types de points chauds : (a) entre deux particules d'or, (b) sur une pointe nanométrique et (c) par la liaison forte d'une molécule sur une surface métallique.¹³⁵

Plusieurs types de points chauds existent (**Figure 1.11**) :

- i) Les points chauds formés entre deux nanoparticules très proches (i.e. dimer) par un couplage plasmonique (**Figure 1.11a**). Pour ce type de point chaud, l'augmentation est maximale lorsque la distance entre deux particules est de 2 nm environ. Cette valeur a été déterminée par modélisation réalisée à une longueur d'onde de 559 nm avec deux nanoparticules d'or ayant un rayon de 30 nm. Il a été également démontré que l'or possède un facteur d'amplification du signal d'environ 10^{10} à 10^{11} lorsque la longueur d'onde d'excitation est située aux alentours de 600 nm.¹³⁶
- ii) Les points chauds formés sur les angles sous forme de pointe nanométrique appelée effet d'antenne (**Figure 1.11b**). La modélisation a été réalisée pour une pointe avec un rayon de courbure de 20 nm. Lorsque le faisceau lumineux est localisé sur la pointe, un facteur d'amplification du signal Raman très important a été obtenu (de l'ordre de 10^3).¹³⁷
- iii) Les points chauds dus à des liaisons chimiques actives permettant le transfert de charge (**Figure 1.11c**). Cette liaison peut permettre le transfert de charge (trou ou électron) de la surface du métal vers la molécule. L'augmentation du signal due à l'effet de transfert de charge est de 10^2 à 10^3 et ne peut se produire que pour des molécules liées à la surface.^{129,134,135}

1.4.3. Or nanoporeux par désalliage et effet SERS

1.4.3.1. Préambule

Les métaux nanoporeux ont été très largement étudiés dans la littérature pour le développement des capteurs à effet SERS du fait de leurs excellentes propriétés.^{3,89,138,139} Un tableau récapitulatif des performances des structures en or nanoporeux obtenues par désalliage est exposé dans la partie **A.I. Performance SERS des différentes structures nanoporeuses obtenues par désalliage**. Les propriétés plasmoniques sont amplifiées dans le cas des métaux nanoporeux synthétisés par désalliage grâce à i) la courbure importante des nanoligaments ainsi que ii) grâce à la taille nanométrique des pores.¹⁴⁰ De ce fait, différentes structures nanoporeuses ont été étudiées pour la détection de petites molécules par effet SERS.^{141,142} Parmi celles-ci, les plus étudiées sont les couches minces d'or nanoporeux.¹ Cependant quelques études ont mis en évidence l'effet SERS avec d'autres métaux nanoporeux obtenus par désalliage comme le cuivre¹⁴¹ ou l'argent^{142,143} avec une limite de détection pour la rhodamine (R6G) de 10^{-5} mol.L⁻¹ et 10^{-7} mol.L⁻¹, respectivement. La limite de détection est par définition la valeur de concentration de la molécule sonde à partir de laquelle l'intensité du signal Raman devient nulle. Cette valeur définit la qualité des substrats SERS. L'effet SERS sur l'or nanoporeux a montré les meilleures performances. Dans la littérature, la plus faible limite de détection des couches minces d'or nanoporeux obtenues par désalliage d'un binaire pour des molécules de rhodamine est de 10^{-10} mol.L⁻¹.^{138,144}

Récemment, une étude sur le désalliage de verre métallique pour la création d'or nanoporeux avec des résidus d'argent et de palladium a permis d'améliorer la limite de détection des petites molécules, comme la bipyridine par exemple, à des seuils de détection de l'ordre de 10^{-14} mol.L⁻¹.^{64,65} Les résidus métalliques dans la structure nanoporeuse semblent jouer un rôle important pour l'exaltation du signal par effet SERS. Par exemple, Zhang et al. ont étudié l'influence du résidu d'argent dans une couche mince d'or nanoporeux.¹⁴⁵ Ils ont remarqué que l'argent a un effet non négligeable sur l'exaltation par effet SERS. Ils ont conclu que l'effet SERS est le plus intense lorsque le résidu d'argent dans la structure nanoporeuse augmente jusqu'à 17 at.%. Ils ont également démontré que cet effet est d'autant plus important si un recuit est effectué après le désalliage.¹⁴⁵

1.4.3.2. Influence de la taille des nanopores et des nanoligaments

Dans cette partie, nous allons présenter l'influence de la taille des nanopores et des nanoligaments sur l'exaltation du signal par effet SERS.

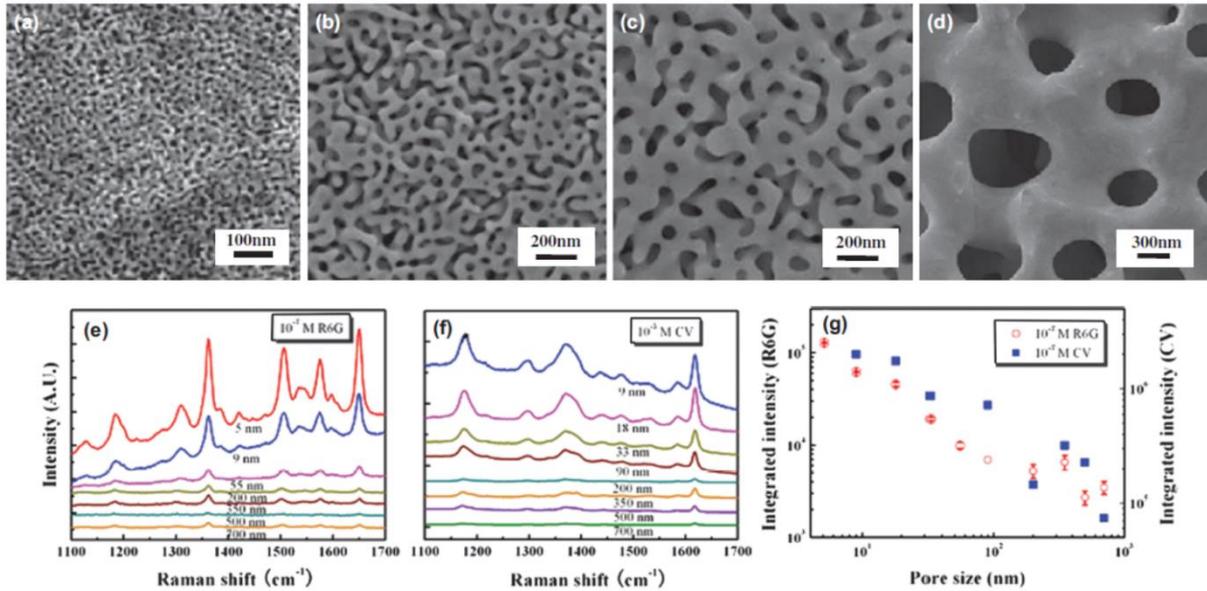


Figure 1.12. Images MEB représentatives d'une structure nanoporeuse d'or avec différentes tailles de nanopores : (a) 7 nm, (b) 9 nm, (c) 55 nm, (d) et 200 nm obtenue par recuit. Spectres Raman de l'or nanoporeux en fonction de la taille des nanopores pour une concentration de (e) 10^{-7} mol.L⁻¹ de rhodamine et (f) 10^{-5} mol.L⁻¹ de cristal violet (CV). (g) Taille des nanopores en fonction de l'intensité intégrée pour la R6G et le CV pour le pic à 1650 et 1175 cm^{-1} respectivement. Longueur d'onde d'analyse : 514 nm et 633 nm pour la R6G et le CV, respectivement.^{146,147}

L'équipe de Qian et al. a beaucoup étudié l'influence de la morphologie de l'or nanoporeux sur l'effet SERS (**Figure 1.12a-d**). En considérant la rhodamine (**Figure 1.12e**) et le cristal violet (CV) (**Figure 1.12f**) comme molécules sondes, ils ont démontré que plus la taille des nanopores est petite (taille de nanopores considérée dans l'étude est situé entre 5 et 700 nm), plus le signal Raman sera exalté. Le facteur d'amplification du signal par effet SERS, défini par rapport à une surface de référence, atteint sa valeur maximale pour une taille de nanopores de 5 nm ; ils ont mis en évidence que ce facteur est deux fois plus intense que celui mesuré pour une taille de nanopores de 700 nm (**Figure 1.12g**).¹⁴⁷

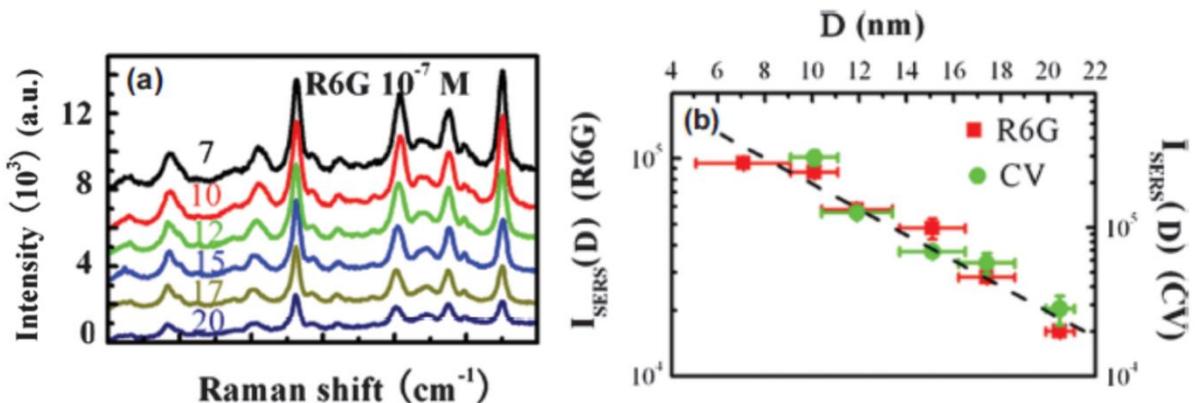


Figure 1.13. Spectres Raman du (a) R6G adsorbé sur une structure nanoporeuse d'or avec différentes valeurs de taille des nanopores D. La longueur d'onde d'analyse est de 514 nm. (b) Augmentation normalisée de l'effet SERS pour une structure d'or nanoporeux en fonction de la taille de nanopores.^{3,138,144}

Lang et al. ont modélisé la structure d'or nanoporeux à l'échelle locale afin de prédire les morphologies optimales permettant d'obtenir les meilleurs facteurs d'amplification du signal par SERS.¹⁴⁴ Ils ont exploré l'influence locale de la taille d'un nanopores (D) et des nanoligaments (d) sur le facteur d'amplification. Ils ont vérifié leur modèle en montrant qu'un petit nanopore (taille de nanopores allant de 7 à 60 nm) permet une meilleur exaltation du signal Raman par effet SERS.¹⁴⁰ Lang et al. ont démontré, par la suite, que l'intensité de l'exaltation du signal par effet SERS résulte de la contribution de la taille des nanoligaments et des nanopores.¹³⁸ Cependant, dans la plupart des cas, lors de la fabrication d'or nanoporeux par désalliage, la taille des nanopores est liée à la taille des nanoligaments. Par exemple pour la création de petits nanopores (environ 5 nm) le désalliage va entraîner la création de nanoligaments fins. Ces nanoligaments fins entraînent une forte atténuation de l'effet SERS.^{147,148}

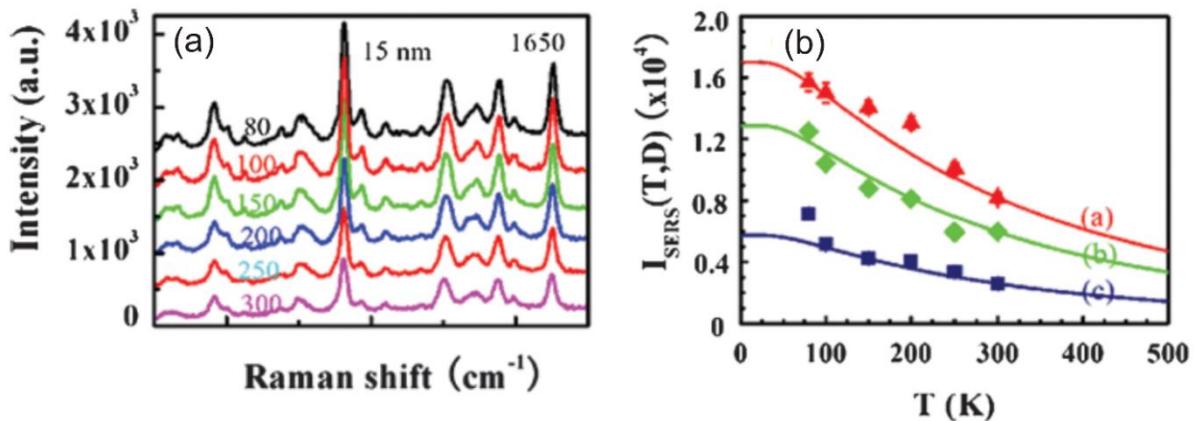


Figure 1.14. (a) Spectres Raman du R6G à 10^{-7} mol.L $^{-1}$ absorbé sur une structure nanoporeuse d'or avec une taille de nanopores de 15 nm pour différentes températures entre 80 et 300 K. (b) Dépendance en température de l'intensité du spectre Raman de la bande à 1650 cm $^{-1}$ pour le R6G et pour différentes tailles des nanopores : (rouge) 15, (vert) 26 et (bleu) 41 nm.^{3,138,144}

Pour améliorer l'effet SERS de l'or nanoporeux, Lang et al. ont ensuite modifié la structure désalliée en réalisant un électro-dépôt d'Au après désalliage. Ce procédé leur a permis de piloter la taille des nanopores et des nanoligaments de manière indépendante. Ces structures augmentent remarquablement l'effet SERS comparé aux structures d'or nanoporeux sans électro-dépôt.¹⁴⁴ Suite à leurs observations expérimentales, ils ont modifié leur modèle afin d'introduire l'effet du ratio de la taille des nanopores D sur la taille des nanoligaments d (D/d). La **Figure 1.13a** représente le spectre Raman de la molécule de R6G adsorbée sur la structure d'or nanoporeux avec différentes tailles de nanopores D et pour une taille de ligaments constante. Ils ont montré que le rapport D/d doit être le plus faible possible pour obtenir une augmentation importante du signal SERS (**Figure 1.13b**).¹⁴⁴ Pour permettre la réalisation de petits nanopores (≈ 5 nm) et de nanoligaments les plus épais possible, une autre possibilité étudiée par Huang et al. est l'utilisation de couche avec un gradient de taille de nanopores à travers l'épaisseur de la couche mince.¹⁴⁹ Ils ont créé ces structures en effectuant le désalliage des couches minces d'alliage Au-Ag possédant un gradient de concentration d'or le long de

l'épaisseur. Grace à ces structures, ils ont atteint une limite de détection de 10^{-7} mol.L⁻¹ pour de R6G et de 10^{-5} mol.L⁻¹ pour le CV.¹⁴⁹

1.4.3.3. Influence de la température d'analyse

Après avoir décrit l'influence de la taille des nanopores et des nanoligaments sur l'exaltation du signal par effet SERS, nous allons maintenant présenter une étude réalisée sur l'influence de la température d'analyse. Lang et al. ont démontré que la détection par effet SERS des couches minces d'or nanoporeux est sensible à la température de la mesure.¹³⁸ Ils ont relevé le spectre Raman de la molécule de R6G adsorbée sur la surface d'or nanoporeux avec une taille de nanopores de 15 nm à une température allant de 80 à 300 K (**Figure 1.14a**). Ils ont ensuite regroupé l'intensité du signal Raman en fonction de la température pour les différentes tailles de nanopores qu'ils ont étudiées (i.e. 15, 26 et 41 nm) sur la **Figure 1.14b**. Ils en ont conclu que l'intensité du signal SERS augmente lorsque la température diminue.¹⁵⁰

1.4.3.4. Influence de la structuration

Après avoir observé l'influence des caractéristiques des couches minces d'or nanoporeux et de la température de mesure, nous allons maintenant considérer l'influence de la structuration de l'or nanoporeux en couche mince, dans un premier temps, pour la détection de molécule par effet SERS. Des structures en couches minces plus complexes ont été étudiées pour améliorer la limite de détection dont voici quelques exemples :

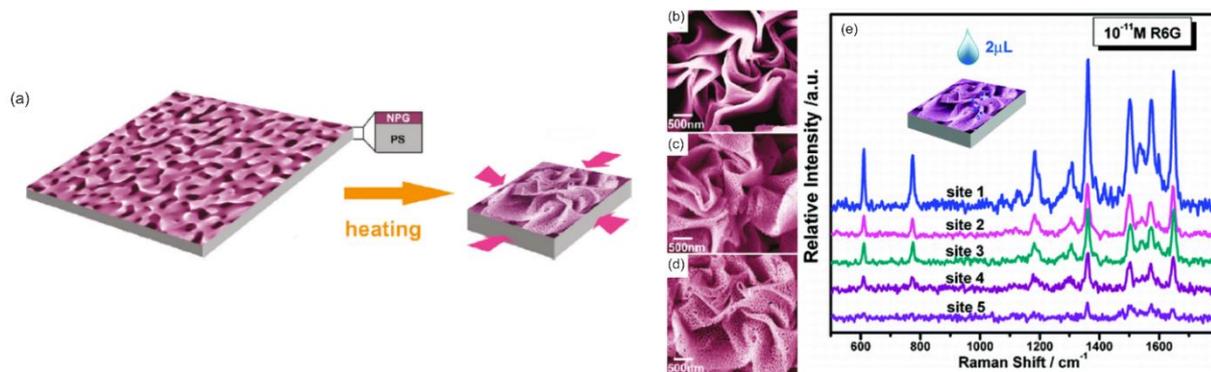


Figure 1.15. Structures ridées étudiées par Zhang et al. avec (a) le procédé de fabrication, (b-d) les images MEB en surface de la structure et (e) les spectres Raman du R6G à 10^{-11} mol.L⁻¹ sur différentes zones.¹⁵¹

- Couches nanoporeuses avec rides : Les couches minces nanoporeuses possédant des rides en surface ont été étudiées par Zhang et al. (**Figure 1.15**).¹⁵¹ Ils ont tout d'abord transféré une membrane nanoporeuse d'or sur un substrat en polymère. Ils ont ensuite chauffé l'échantillon afin d'induire une rétraction du polymère permettant ainsi de former des rides dans la structure d'or nanoporeux (**Figure 1.15a**). Dans cette étude, trois tailles de nanopores ont été choisies : 12 nm (**Figure 1.15b**), 26 nm

(Figure 1.15c) et 38 nm (Figure 1.15d) ainsi que trois molécules sondes (R6G, CV et adénine). Les meilleures performances de ces structures correspondent à un facteur d'exaltation supérieur à 10^9 et à une limite de détection autour de 10^{-10} mol.L⁻¹ pour la molécule de R6G (Figure 1.15e).^{151,152}

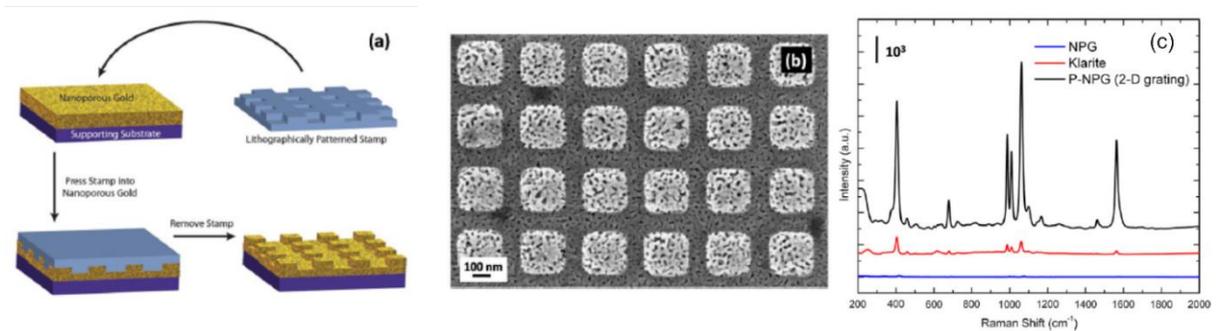


Figure 1.16. Structure nanoporeuse imprimée de motifs nanométriques étudiée par Jiao et al. avec (a) le procédé de fabrication, (b) image MEB de la structure et (c) le spectre Raman du benzène thiol à 10^{-3} mol.L⁻¹ pour une couche mince nanoporeuse sans motif (bleu), un substrat commercial (rouge) et une couche mince nanoporeuse avec motifs (noir).¹⁵³

- Couches nanoporeuses constitués de motifs nanométriques : Les couches minces nanoporeuses avec des motifs nanométriques imprimés ont été étudiées par Jiao et al. (Figure 1.16).¹⁵³ Après avoir créé la couche mince nanoporeuse, un motif est imprimé sur la couche par emboutissage (Figure 1.16a). Cette approche permet de réaliser des îlots cubiques nanoporeux régulièrement distribués sur la surface de substrat qui est également nanoporeux (Figure 1.16b). La périodicité des îlots est modifiée pour obtenir le meilleur facteur d'amplification de l'effet SERS pour la détection de la molécule de benzène thiol. La structure la plus performante donne un facteur d'amplification de 10^7 et possède des meilleures performances que des substrats SERS industriels (Klarite®) et qu'une couche mince nanoporeuse sans motif (Figure 1.16c).¹⁵³ Cette technologie a fait l'objet d'un dépôt de brevet.¹⁵⁴

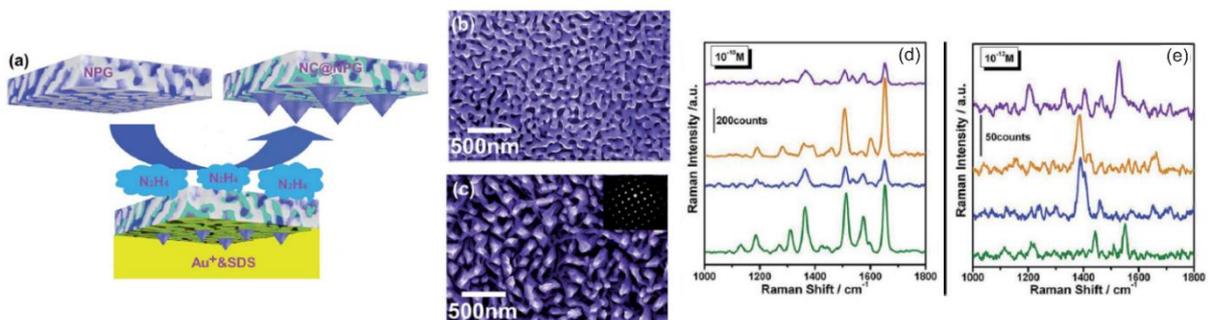


Figure 1.17. Structure des couches minces d'or nanoporeuses avec des nanocones développée par Zhang et al. (a) procédé de fabrication ; (b et c) images MEB (b) avant et (c) après la création de nanocones. Spectres Raman du R6G à (d) 10^{-10} mol.L⁻¹ et (e) 10^{-12} mol.L⁻¹ réalisés sur différentes zones.¹⁵⁵

- Couches nanoporeuses contenant de nanocones : Les couches minces nanoporeuses avec des nanocones sur la surface ont été développées par Zhang et al. (**Figure 1.17**).¹⁵⁵ Afin de créer ces nanocones, une couche mince d'or nanoporeux a été plongée dans un bain réactif (**Figure 1.17a**). Des nanocones ont été formés à la surface de la couche mince nanoporeuse de manière quasi-périodique et sur de grande surface (**Figure 1.17c**). Cette structure modulable conduit à un facteur d'amplification du signal de 10^9 et à une limite de détection du R6G de 10^{-12} mol.L⁻¹ (**Figure 1.17d et e**).¹⁵⁵

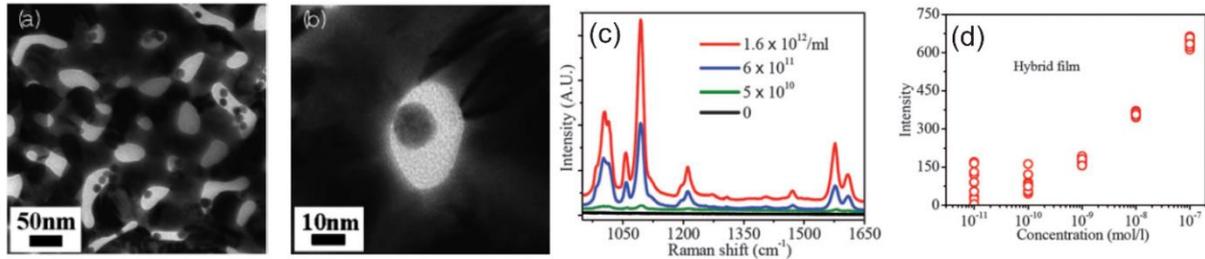


Figure 1.18. Images MET à (a) faible et (b) fort grandissement des nanoparticules d'or dans la structure nanoporeuse d'or développée par Qian et al. (c) Spectre Raman du 4-mercaptopyridine pour différentes concentrations et (d) l'évolution de l'intensité du pic en fonction de la concentration.¹⁵⁶

- Couches nanoporeuses imprégnées par de nanocolloïdes : Les couches minces nanoporeuses avec des nanoparticules d'or ont été étudiées par Qian et al. (**Figure 1.18**). Une couche mince d'or nanoporeux est tout d'abord immergée dans une solution contenant la molécule sonde. Après séchage, cet échantillon est ensuite plongé dans une solution colloïdale d'or (**Figure 1.18a et b**).¹⁵⁶ Cette structure possède un facteur d'amplification de 10^{13} (**Figure 1.18c**) avec une limite de détection du 4-mercaptopyridine de 10^{-11} mol.L⁻¹ (**Figure 1.18d**).¹⁵⁶

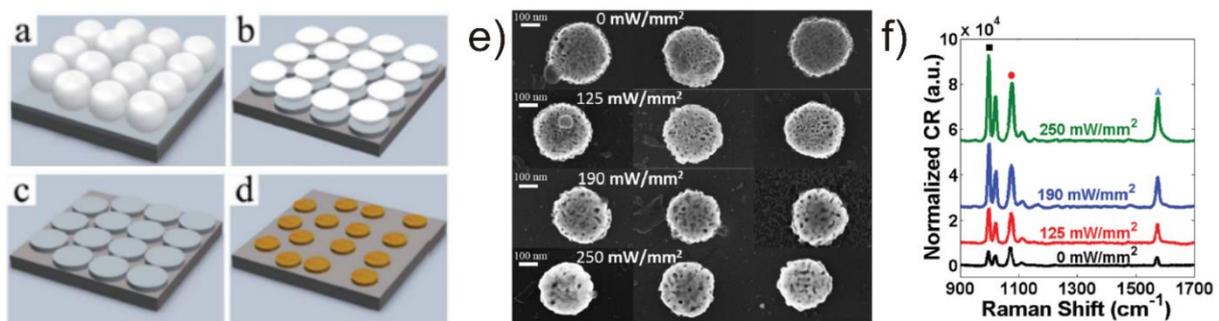


Figure 1.19. (a-d) Procédé de création des nanodisques nanoporeux développés par Qi et al. (e) Morphologie des nanodisques nanoporeux après recuit par laser à différentes puissances avec (f) le signal Raman du benzèthiol à 5×10^{-3} mol.L⁻¹.^{157,158}

- Nanodisques nanoporeux : Une autre structure en couche mince très étudiée est l'architecture en nanodisques nanoporeux (**Figure 1.19**).^{157,159,160} Le procédé de synthèse a été proposé par l'équipe de Qi et al. Afin de créer ces structures, l'alliage est déposé sur un substrat. Cette étape est suivie par

un dépôt de nanobilles de polystyrène sur cette surface pour former un masque physique (**Figure 1.19a**). Grâce à une gravure par pulvérisation, la forme circulaire des nanobilles est transférée sur la couche mince d'alliage (**Figure 1.19b-c**). Enfin, les nanodisques d'alliage sont désalliés dans une solution d'acide nitrique pour obtenir une structure nanoporeuse (**Figure 1.19d**).¹⁵⁹ L'équipe de Zhao et al. a proposé un procédé similaire permettant de modifier la taille des nanopores (de 6 à 15 nm) et le diamètre des nanodisques (entre 281 et 300 nm) avec un recuit par faisceau laser à différentes puissances (**Figure 1.19e**).¹⁵⁷ Arnob et al. ont étudié l'effet SERS de ces structures et ont démontré que le facteur d'amplification atteint ses valeurs maximale pour des disques avec des diamètres les plus faibles obtenus par cette méthode (281 nm) et une porosité la plus importante (15 nm).¹⁵⁸ Un facteur d'amplification maximum de 10^8 a été obtenu pour cette morphologie (**Figure 1.19f**).^{158,159} Cette technologie a fait l'objet d'un dépôt de brevet.¹⁶¹

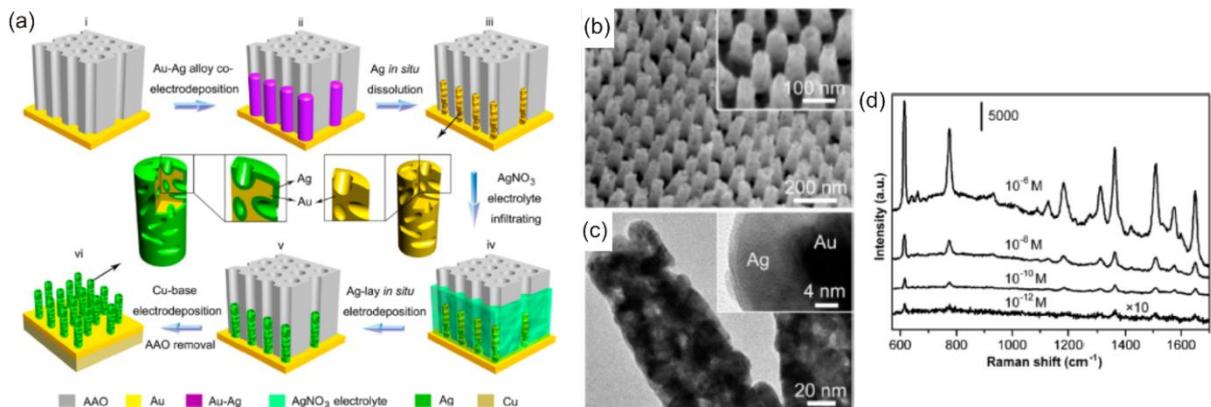


Figure 1.20. Structure en nanopiliers développée par Chen et al. (a) Procédé de fabrication. (b) Image MEB des nanopiliers nanoporeux. (c) Image MET d'un nanopilier. (d) Evolution du spectre Raman de la structure en fonction de la concentration de R6G.¹⁶²

- Structures cylindriques nanoporeuses : Chen et al. ont reporté la création de plateformes de détection de polluants par effet SERS constituées de nanopiliers d'or nanoporeux avec une coquille en argent (**Figure 1.20**).¹⁶² Pour fabriquer leur dispositif, ils ont tout d'abord déposé un alliage d'Au-Ag par électro-dépôt à travers une membrane en alumine. La structure a été désalliée afin d'obtenir des nanopiliers d'or nanoporeux. Ensuite, un électrolyte a été ajouté afin de réaliser l'électro-dépôt d'argent sur la structure (**Figure 1.20a-c**). Grâce à cette morphologie originale une limite de détection du R6G de 10^{-12} mol.L⁻¹ a été atteinte (**Figure 1.20d**). De plus, la possibilité de détecter des polluants comme les polychlorobiphényles (PCB ou « pyralène ») avec une limite de détection de 10^{-7} mol.L⁻¹ pour le PCB77 et 10^{-11} mol.L⁻¹ pour le PCB3 + R6G a été démontrée.¹⁶² Les structures cœur-coquille d'or/argent ont également été analysées par d'autres groupes sous forme de couches minces pour la détection de R6G et du benzènedithiol.¹⁶³

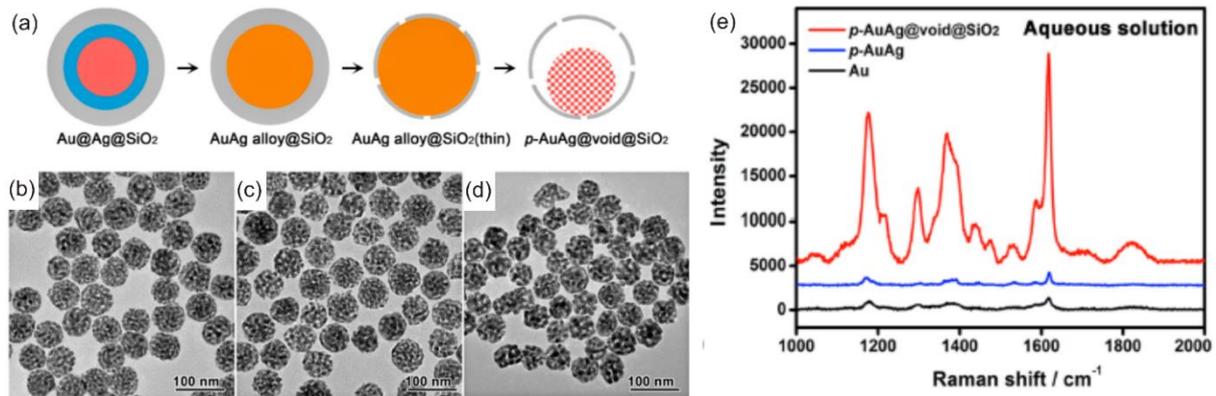


Figure 1.21. Structure en cœur/coquille nanoporeuse avec (a) le procédé de synthèse, (b-d) les images MET en fonction de la taille des nanopores : (b) 63, (c) 61, (d) et 51 nm. (e) Spectres Raman de la molécule de CV à 10^{-6} mol.L $^{-1}$ pour des particules nanoporeuses en solution avec une taille de nanopores de 51 nm.¹⁶⁴

• Nanosphères nanoporeuses : Des structures en nanosphères nanoporeuses d'or avec une coquille de SiO₂ ont été étudiées par Liu et al. (Figure 1.21).¹⁶⁴ Afin de créer ces structures, ils ont tout d'abord synthétisé des nanoparticules d'or, d'argent et de SiO₂. Un recuit de ce mélange de nanoparticules leur a permis de former des nanoparticules d'alliage Au-Ag enrobées par du SiO₂. Ils ont montré que l'utilisation du procédé de désalliage dans une solution d'acide nitrique permet de transformer l'alliage formant le cœur des nanoparticules en or nanoporeux (Figure 1.21a). Leur procédé permet de synthétiser des nanoparticules avec des nanopores et des nanoligaments de différentes tailles (Figure 1.21b-d). En terme de détection par effet SERS, leurs meilleures particules permettent d'atteindre un facteur d'amplification de 10^7 (Figure 1.21e).¹⁶⁴

1.5. Résumé et conclusions

Nous avons vu au travers de ce chapitre la grande richesse de la littérature sur le procédé de désalliage pour la création des métaux nanoporeux. Le plus souvent, ce sont des alliages binaires synthétisés par fusion qui étaient étudiés. Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés plus spécifiquement aux couches minces d'alliage déposées par PVD et à l'étude de l'influence de paramètres de dépôt tels que la température et la rotation du substrat sur le désalliage et la morphologie finale des structures nanoporeuses. Nous avons observé dans cette étude que les couches minces d'au nanoporeux sont les plus étudiées c'est pourquoi dans le **Chapitre 3** nous présenterons comment la morphologie des couches minces d'alliage Au-Cu déposées par PVD peut influencer le désalliage. Les couches minces d'alliage Ag-Al déposées par PVD possèdent un comportement différent lors du désalliage par rapport à l'au-Cu, c'est pourquoi nous nous sommes également intéressés à ce système binaire. Nous étudierons aussi les possibilités d'obtenir une structure nanoporeuse avec un empilement de nanocouches d'or et de cuivre pur.

Ensuite, nous avons vu qu'il est possible de générer des nanoobjets nanoporeux (structures cylindriques, nanodisques, nanocones...). Dans le **Chapitre 4**, nous nous intéresserons à l'étude des structures en nanofils nanoporeux ayant une longueur de plusieurs centimètres et bien ordonnés à la surface d'un substrat.

Comme nous avons également montré dans ce chapitre, les matériaux nanoporeux sont beaucoup étudiés pour leur propriété d'exaltation du signal par effet SERS. Nous nous sommes donc intéressés, dans le **Chapitre 5**, à l'évaluation des couches pour des applications de capteur à effet SERS en nous focalisant sur l'or nanoporeux qui semble le matériau le plus prometteur. Enfin, à notre connaissance aucune étude n'a reporté l'utilisation des structures nanoporeuses obtenues par désalliage pour la réalisation d'électrode conductrice flexible transparente (FTCE). Nous nous sommes donc également intéressés à ce point spécifique. L'état de l'art et les résultats concernant cet aspect applicatif seront développés spécifiquement dans le **Chapitre 5**.

Avant d'aborder ces différentes études, dans le prochain chapitre nous allons présenter en détail le procédé PVD que nous avons utilisé dans ces travaux ainsi que les différents protocoles qui nous ont permis de réaliser les dépôts d'alliage métallique.

Chapitre 2 : Procédés de dépôt et techniques de caractérisation des matériaux nanoporeux

La création des matériaux nanoporeux nécessite une étape préalable de dépôt de couches minces d'alliage avec une composition contrôlée. Les procédés de PVD se sont avérés être des techniques très intéressantes pour ce genre de problématiques. Dans cette thèse, les couches minces ont été déposées par co-pulvérisation cathodique magnétron. Dans une première partie, le principe de base de cette technique de dépôt est décrit. Ensuite, nous présentons les conditions d'utilisation de cette technique avec laquelle les dépôts d'alliage or-cuivre (Au-Cu) ainsi qu'argent-aluminium (Ag-Al) sont effectués. Plus précisément, nous abordons en détail les approches suivies pour déposer les couches minces et empilements qui sont utilisés pour réaliser les couches nanoporeuse dont l'étude est présentée au **Chapitre 3**. Nous décrivons également l'approche employée pour fabriquer des réseaux planaires de nanofils d'Au-Cu qui seront utilisés pour réaliser des nanofils nanoporeux, étude présentée dans le **Chapitre 4**. Par la suite, nous détaillons succinctement les différentes techniques d'analyses utilisées pour la caractérisation des échantillons nanoporeux.

Chapitre 2 : Procédés de dépôt et techniques de caractérisation des matériaux nanoporeux	39
2.1. La pulvérisation cathodique magnétron	41
2.1.1. Pulvérisation cathodique	41
2.1.2. Technologie magnétron	42
2.1.3. Croissance de couches minces par pulvérisation	43
2.2. Présentation et fonctionnement du dispositif expérimental	44
2.2.1. Dispositif expérimental	44
2.2.2. Etalonnage des vitesses de dépôt	45
2.3. Protocole de dépôt	47
2.3.1. Différents types de substrat	47
2.3.2. Protocole général de dépôt	48
2.3.3. Dépôt de couches minces	49
2.3.4. Dépôt des nanofils d'or-cuivre (Au-Cu)	52
2.4. Techniques d'analyse des matériaux nanoporeux	52
2.4.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)	52
2.4.2. Spectroscopie de dispersion d'énergie de rayons X (EDS)	54
2.4.3. Microscopie électronique à transmission (MET)	55
2.4.4. Spectrométrie d'émission de photo électrons X (XPS)	56
2.4.5. Microscope à force atomique (AFM)	56
2.4.6. Spectroscopie Raman	57
2.4.7. Absorption optique	58
2.4.8. Mesure de résistivité 4 pointes	58
2.4.9. Mesure électrique sous déformation	59
2.5. Conclusion	61

2.1. La pulvérisation cathodique magnétron

Un plasma est un état de la matière correspondant à un gaz partiellement ou totalement ionisé. Les plasmas sont composés d'un mélange d'espèces atomiques ou moléculaires neutres excitées ou ionisées, d'électrons et de photons. Les plasmas sont catégorisés en fonction de la température des électrons en comparaison de la température des ions. Lorsque la température des ions est proche ou équivalente à la température des électrons alors le plasma est dit « chaud ». Les plasmas chauds sont donc très énergétiques et correspondent au plasma des étoiles ou des plasmas créés dans un réacteur à fusion. Les plasmas « froids » quant à eux possèdent une température des ions très faible comparée à la température des électrons. Ils sont créés en appliquant un champ électromagnétique dans un gaz à basse pression (très inférieur à 100 Pa) ou à pression atmosphérique. Ce champ électromagnétique crée alors une atmosphère hors équilibre thermodynamique ou proche de l'équilibre thermodynamique. Dans cette thèse, les dépôts ont été élaborés grâce à la pulvérisation cathodique magnétron. Ce procédé est un procédé de dépôt par plasma froid à basse pression et hors équilibre thermodynamique.

2.1.1. Pulvérisation cathodique

Le procédé de pulvérisation cathodique est basé sur la vaporisation physique (et non thermique) d'atomes d'une cible (ou cathode) suite au bombardement énergétique de particules. Les particules énergétiques sont souvent des ions créés dans un plasma et accélérés par un champ électrique. Dans beaucoup de cas, les ions énergétiques sont issus d'un gaz inerte type argon par exemple (**Figure 2.1**).¹⁶⁵

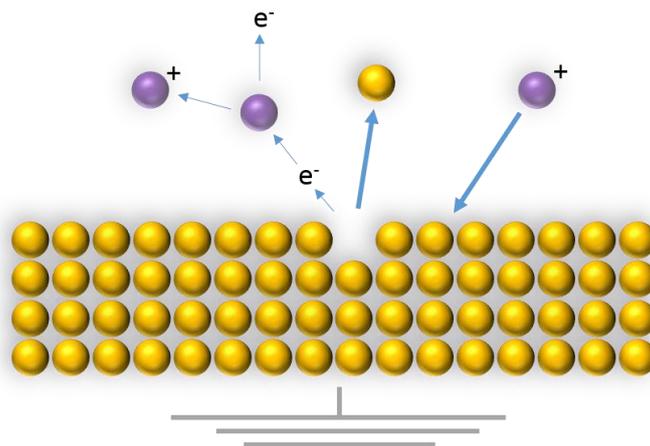


Figure 2.1. Illustration schématique de mécanismes de pulvérisation cathodique.

Deux principaux phénomènes apparaissent lors du bombardement qui se résument par i) l'éjection d'atomes de la cible qui vont ensuite se déposer par condensation sur la surface d'un substrat à revêtir et ii) la création d'électrons secondaires qui vont aider à l'entretien de la décharge plasma.

Dans certain cas, il est possible de rajouter un gaz réactif dans l'enceinte afin de le faire réagir avec le matériau déposé ; on parle alors de pulvérisation cathodique réactive. Dans ce cas le dépôt dépendra de la nature de la cible pulvérisée mais aussi du gaz réactif introduit lors du dépôt. En utilisant un mélange de gaz argon/oxygène par exemple, on peut synthétiser des couches d'oxydes métalliques avec des compositions et morphologies contrôlées.

2.1.2. Technologie magnétron

La cathode magnétron utilisée dans cette technologie sur laquelle est fixée la cible contient un assemblage d'aimants permanents qui engendre la création d'un champ magnétique proche de la cathode (Figure 2.2).

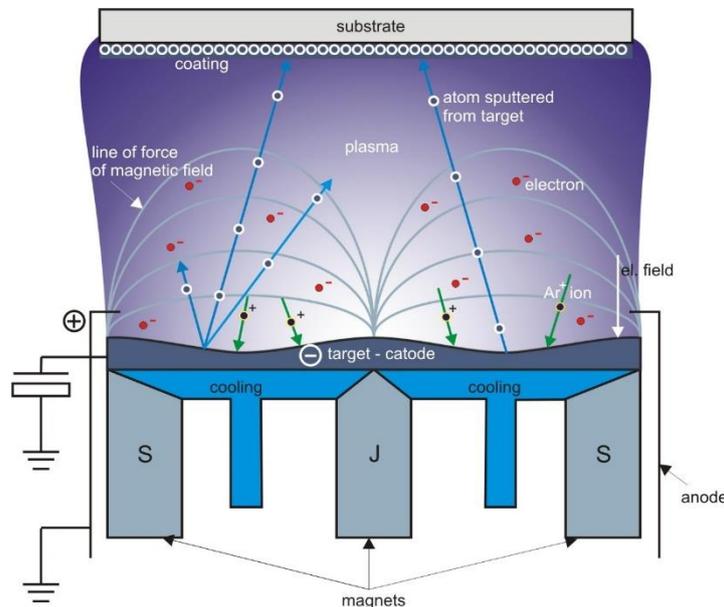


Figure 2.2 Schéma illustratif de la pulvérisation cathodique magnétron.¹⁶⁶

Les lignes de champ émergent d'un pôle de l'aimant, et dessinent un arc joignant le deuxième pôle de l'aimant. Le confinement des électrons proches de la cible dans les lignes de champ magnétique parallèles à la surface de la cible a pour effet de créer un plasma plus dense. Les collisions des électrons vont être donc plus importantes avec le gaz inerte dans ces zones. La pulvérisation de la cible sera donc plus importante à cet endroit ce qui rend l'érosion non homogène donnant lieu à ce que l'on appelle la formation d'un "race-track". Le 'race-track' est la zone d'une cible érodée fortement par la pulvérisation. La géométrie de cette zone évolue donc lors de l'utilisation et peut engendrer une modification de la vitesse de dépôt par exemple ou encore se traduit par une instabilité de la décharge.^{165,167}

Si toutes les lignes de champ qui émanent du pôle nord sont collectées par le pôle sud de l'aimant, le magnétron est dit équilibré. Dans ce cas le plasma reste confiné dans la zone proche de la

surface de la cible. Dans le cas inverse où toutes les lignes de champ émergentes d'un pôle de l'aimant ne joignent pas le deuxième pôle, le magnétron est dit déséquilibré. Dans une telle configuration, certaines lignes de champ sont dirigées vers le substrat permettant ainsi un bombardement du film en croissance plus important que dans le cas d'un magnétron équilibré.

Dans notre étude nous allons utiliser une technologie magnétron avec un magnétron équilibré.

2.1.3. Croissance de couches minces par pulvérisation

Après avoir décrit l'interaction entre le plasma et la cible engendrant la création d'un flux d'espèces, nous allons étudier maintenant l'interaction entre les espèces pulvérisées et la surface de substrat à revêtir par un film mince.

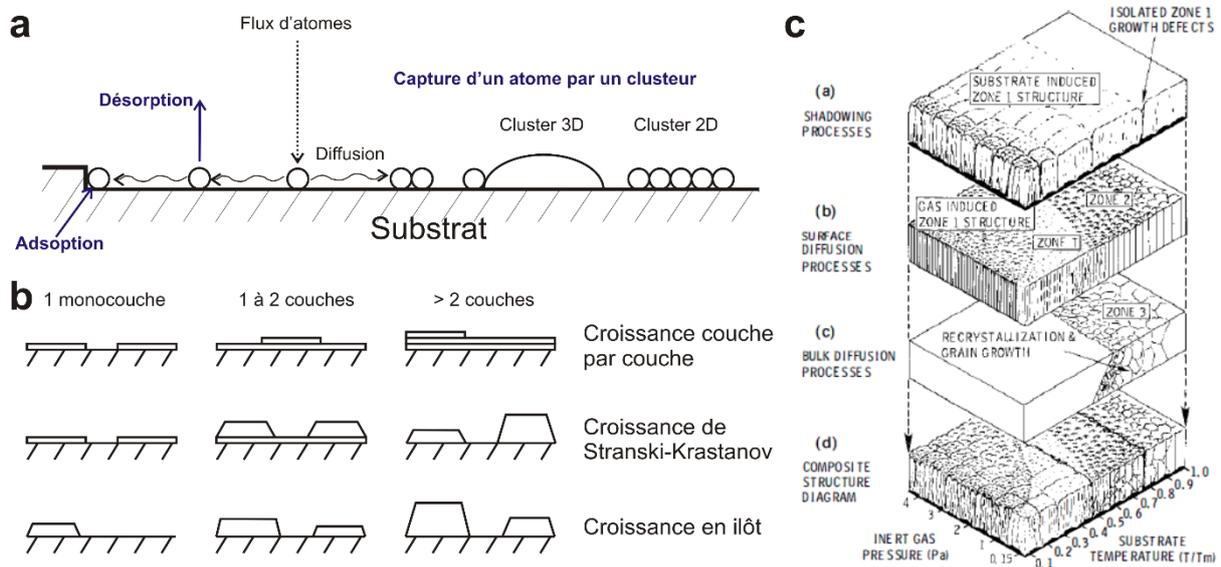


Figure 2.3. (a) Schéma explicatif de l'interaction entre les atomes provenant de la cible et la surface du substrat.¹⁶⁸ (b) Schéma des différents types de croissance après un dépôt d'une monocouche, de 1 à 2 couches et après plus de 2 couches d'atomes.¹⁶⁸ (c) Schéma du diagramme de Thornton montrant l'influence de la température et de la pression sur la croissance des couches minces par PVD avec l'influence de chaque phénomène sur la structure finale.²⁹

Dans le cas d'une décharge DC à basse pression, la plupart des espèces pulvérisées qui atteignent le substrat se trouve sous forme d'atomes neutres avec une énergie de l'ordre de la dizaine d'eV.¹⁶⁹ La diffusion en surface du substrat de ces adatoms dépend des interactions avec la surface du matériau, ainsi que de la température du substrat à laquelle le dépôt est effectué (Figure 2.3a). Par exemple, chaque défaut ou chaque variation de cristallographie de la surface du substrat agit comme un potentiel site d'accroche ; l'adatome en surface doit avoir une énergie suffisante pour dépasser la barrière de potentiel et continuer à diffuser. Occasionnellement, ils peuvent dépasser cette barrière et parfois avoir assez d'énergie pour s'évaporer. Au cours de sa diffusion en surface, un adatome peut se lier avec un deuxième adatome permettant ainsi de former un dimère. La vitesse de diffusion du dimère est réduite en comparaison de celle d'un adatome seul. Plus le flux d'espèces sur la surface est

important, plus les agrégats formés grossissent jusqu'à éventuellement former des îlots. Ces îlots continuent de croître par coalescence avec d'autres îlots voisins afin de former un film continu. Trois modes de croissance sont reportées dans la littérature et résumées sur la **Figure 2.3b**. En fonction de la température du substrat, du flux et de nombreux autres paramètres (énergie des espèces, défauts en surface de substrat, pression de dépôt, etc...), chaque îlot peut conserver son orientation initiale et le film formé est un film polycristalin ou amorphe. A plus haute température, les cristaux se réorganisent pour adopter l'orientation cristalline la plus stable thermodynamiquement ; ce phénomène donne une croissance à orientation préférentielle ou même épitaxiée dans certains cas très spécifiques. L'influence des paramètres et en particulier l'influence de la température et la pression sur la structure du dépôt est décrite dans le diagramme de Thornton (**Figure 2.3c**).^{29,167}

2.2. Présentation et fonctionnement du dispositif expérimental

2.2.1. Dispositif expérimental

L'enceinte utilisée pour la réalisation de nos dépôts est une enceinte industrielle fabriquée par la société Alliance concept (**Figure 2.4a**).

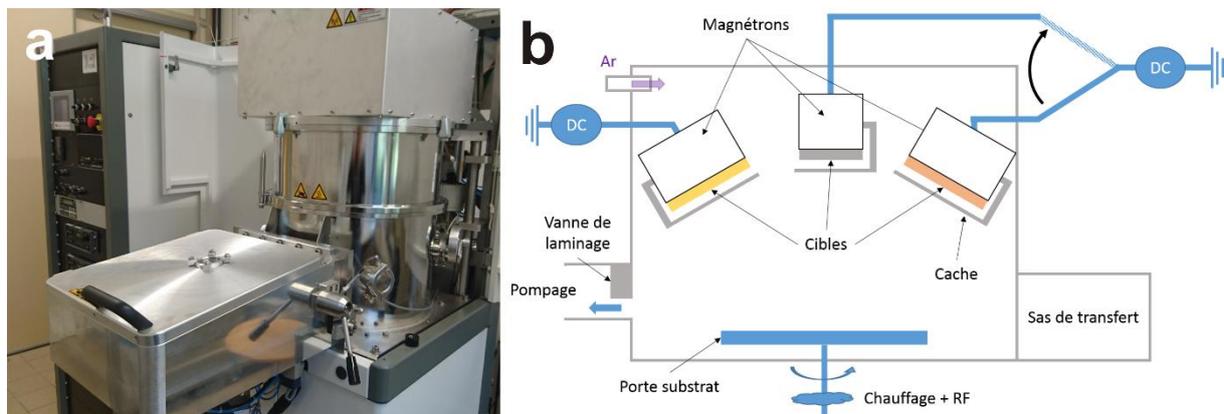


Figure 2.4. (a) Photo et (b) représentation schématique du réacteur AC450 utilisé pour les dépôts par pulvérisation magnétron.

L'enceinte est constituée d'un sas primaire afin d'effectuer le transfert des échantillons dans la chambre de dépôt. La chambre de dépôt possède une pompe turbo moléculaire permettant d'atteindre une pression résiduelle de 10^{-5} Pa. Le réacteur est composé de deux cathodes magnétron sur lesquelles il est possible de fixer des cibles de 3 pouces. Ces deux cathodes sont en géométrie cofocale ayant un angle de 30° par rapport à la normale du porte-substrat. Les cibles positionnées sur les cathodes se trouvent à une distance de 130 mm du substrat. Une autre cathode magnétron peut recevoir des cibles de deux pouces de diamètre en configuration de type plan par rapport au porte-substrat (surface de la cible parallèle à la surface du porte-substrat) et à une distance de 73 mm du porte-substrat. Le réacteur possède deux générateurs en courant continu (Advanced Energy MDX Série 500). Un premier

générateur permet de polariser soit une cible de 3 pouces ou la cible de 2 pouces et un deuxième générateur polarise la seconde cible de 3 pouces (**Figure 2.4b**). La puissance délivrée est ajustée directement sur le générateur. La puissance maximale appliquée sur les cibles de 3 pouces est de 300 W et de 150 W sur la cible de 2 pouces. Un suivi de l'intensité et de la tension peut être réalisé en temps réel afin de suivre l'évolution de l'usure de la cible. Chaque magnétron possède un cache qui protège le substrat du flux de matière émis par la cible, utilisée entre autre lors de l'étape de nettoyage préalable des cibles. L'enceinte possède 3 lignes de gaz : oxygène, azote et argon. Dans notre cas, nous avons seulement utilisé l'argon. Le flux d'argon est piloté électroniquement par un débitmètre afin d'obtenir une régulation entre 1 et 99 centimètre cube par minute (sccm). Ensuite, la pression dans l'enceinte est régulée par une vanne de laminage pendant le dépôt. Le porte substrat rend possible une rotation de l'échantillon pendant le dépôt à une vitesse allant jusqu'à 20 tours/min. Le porte substrat peut également être chauffé pendant le dépôt jusqu'à 600 °C par l'intermédiaire d'un thermostat (Eurotherm 2408) ; il est connecté à un générateur radiofréquence (Advanced Energy – Dressler Cesar RF Power generator) par l'intermédiaire d'une boîte d'accord afin de créer un plasma à la surface de l'échantillon et de le polariser. La tension de bias peut être ajustée entre 0 et 300 V. Dans notre cas, la polarisation radiofréquence du substrat en plasma d'argon nous a permis d'effectuer des décapages ioniques sous bombardement d'ions argon de la surface des dépôts de chrome afin de graver la couche d'oxyde de chrome en surface. La polarisation négative du substrat accélère les ions du plasma et engendre un nettoyage par bombardement ionique de l'échantillon.

2.2.2. Etalonnage des vitesses de dépôt

Lors de nos études, nous avons utilisé quatre cibles de 3 pouces (76,2 mm) de diamètre (or, cuivre, argent, aluminium) et une cible de chrome de 2 pouces (50,8 mm) de diamètre de chez Kurt J Lesker. La pureté des cibles est de 99,99 %. Les cibles d'or et de cuivre ont servi aux dépôts des alliages Au-Cu et aux dépôts des empilements lamellaires Au/Cu, celles d'argent et d'aluminium ont servi aux dépôts d'alliage Ag-Al ; enfin la cible de chrome a servi à réaliser des couches d'adhésions pour les couches d'Au-Cu. Pour les cibles des métaux les moins nobles de nos alliages (e.g. cuivre et aluminium), nous avons utilisé la puissance maximale pour nos dépôts (i.e. 300 W). La mesure de la vitesse de dépôt du cuivre et de l'aluminium pour une puissance appliquée de 300 W donne 60 nm/min et 30 nm/min, respectivement. Pour les cibles d'or et d'argent, la vitesse de dépôt a été mesurée en fonction de la puissance appliquée à la cible (**Figure 2.5**).

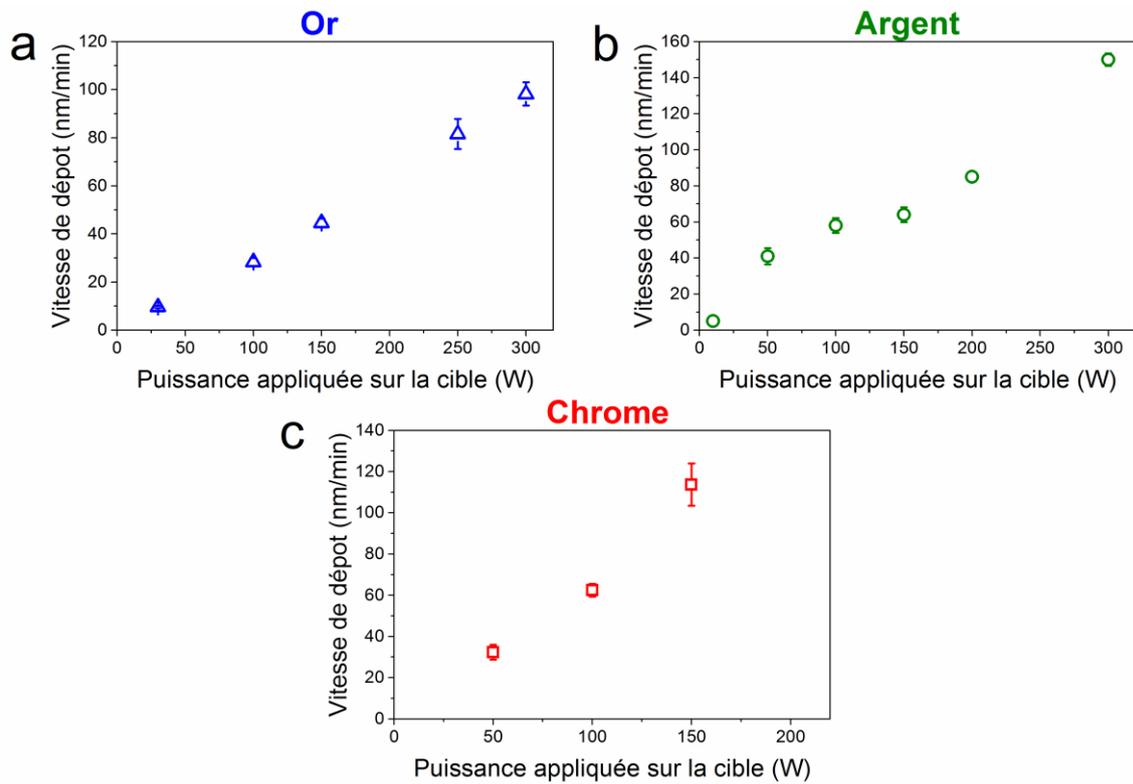


Figure 2.5. Courbe d'étalonnage de la vitesse de dépôt en fonction de la puissance appliquée sur la cible : (a) cible d'or et (b) cible d'argent de 3 pouces et (c) cible de chrome de 2 pouces.

Nous remarquons que la vitesse de dépôt n'est pas totalement linéaire en fonction de la puissance appliquée. Ensuite un étalonnage en composition des alliages or-cuivre et argent-aluminium a été effectué grâce à l'analyse par spectroscopie de dispersion d'énergie de rayons X (EDS) pour des dépôts élaborés avec différentes puissances appliquées sur la cible d'or et d'argent. (Figure 2.6). La puissance appliquée sur la cible de cuivre pour le dépôt d'alliage Au-Cu et la puissance appliquée sur la cible d'aluminium pour le dépôt d'alliage Ag-Al a été fixée à 300 W. Les dépôts ont été réalisés pendant 5 min.

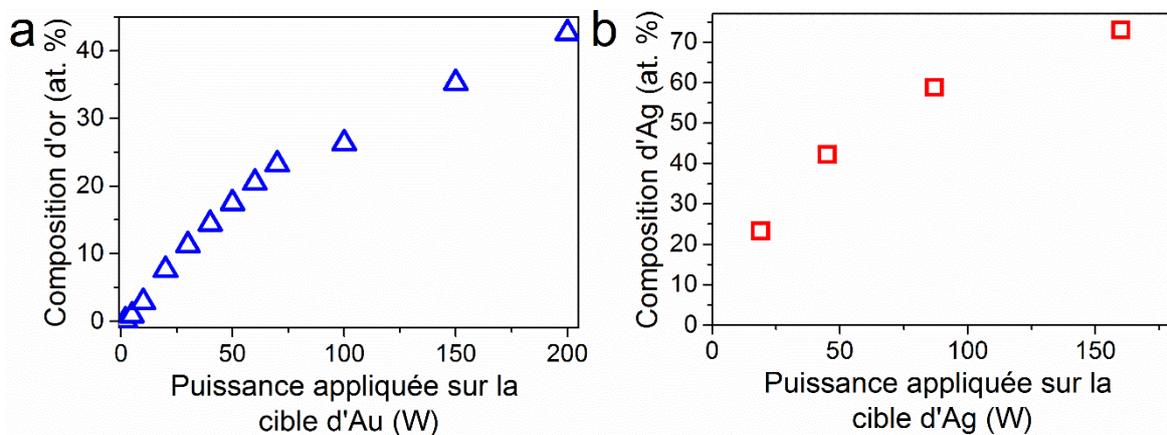


Figure 2.6. Concentration atomique mesurée par EDS des couches minces d'alliage (a) or-cuivre et (b) argent-aluminium en fonction de la puissance appliquée sur la cible du matériau le plus noble. La puissance appliquée sur les cibles de cuivre et d'aluminium est fixée à 300 W.

Nous observons que la composition du dépôt n'est pas linéaire en fonction de la puissance appliquée sur la cible. Cette évolution de la composition est directement liée à la non linéarité de la vitesse de dépôt des matériaux nobles purs présentée précédemment (**Figure 2.5**). Nous avons donc sélectionné nos compositions en fonction de ces résultats :

- Pour les couches minces d' Au-Cu, les puissances de 50, 70 et 120 W ont été sélectionnées pour la synthèse de couches minces avec une composition de 17, 23 et 34 at.% d'or afin de reproduire les compositions obtenues lors des travaux précédant cette thèse.
- Pour les nanofils d' Au-Cu, les puissances de 30, 50, 70 et 100 W ont été choisies ; cela a permis de synthétiser de nanofils avec une composition de 11, 17, 23 et 26 at.% d'or.
- Pour les couches ultraminces d' Au-Cu, les puissances de 30, 50 et 70 W ont été sélectionnées afin d'élaborer des couches ultraminces avec une composition de 11, 17 et 23 at.% d'or.
- Pour le système Ag-Al, les puissances de 23, 45 et 60 W ont été sélectionnées pour obtenir des couches minces contenant 23, 40 et 50 at.% d'argent.

2.3. Protocole de dépôt

2.3.1. Différents types de substrat

Pour les dépôts réalisés dans ce travail de thèse, nous avons utilisé cinq sortes de substrat en fonction du type de structure (couches minces, nanofils ou couches ultraminces) désiré :

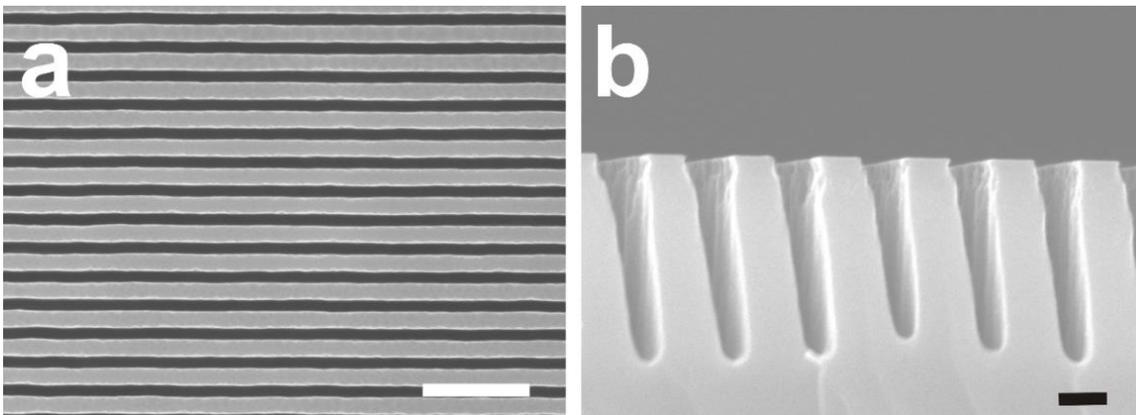


Figure 2.7. Substrat 'template' utilisé pour la création de nanofils par effet d'ombrage. Image par microscopie électronique à balayage (MEB) de (a) la surface et (b) la coupe du substrat. Echelle blanche : 1 µm ; échelle noire : 200 nm.

- Des substrats de silicium monocristallin (100) de 2 cm x 2 cm ont été utilisés pour les dépôts de couches minces à température ambiante.
- Des substrats « template » de silicium d'environ 1 cm x 1 cm possédant un réseau de lignes avec une périodicité de 250 nm et un rapport d'aspect d'environ 4 (250 nm en largeur, 1000 nm en profondeur) (**Figure 2.7**). Ils nous ont permis la création de nanofils par un dépôt

direct grâce à l'effet d'ombrage qui conduit à un dépôt préférentiel sur le sommet des lignes. Ces substrats ont été réalisés au Stevens Institute of Technology dans l'équipe du Professeur C.-H. Choi par lithographie par interférométrie laser suivie d'une étape de gravure ionique réactive profonde. Le procédé de fabrication a été reporté dans la littérature.¹⁷⁰

- Des substrats en silicium recouverts de 500 nm d'oxyde thermique (SiO_2) ont été utilisés pour les dépôts de couches minces en température allant de 130 à 570 °C. L'oxyde en surface crée une barrière de diffusion qui empêche les atomes de silicium de migrer dans la couche mince pendant le dépôt.
- Des substrats de polyéthylène téréphtalate (PET) ont été utilisés pour la réalisation des coupes des couches minces pour les analyses par MET.
- Pour les dépôts de couches ultraminces, des substrats en verre de différentes tailles ont été utilisés:
 - 24 x 40 mm² avec une épaisseur de 0,17 mm (ref. 11348503 de Fisher Scientific)
 - 100 x 100 mm² avec une épaisseur de 1 mm.

Ces substrats possèdent une très faible adhérence avec l'or. Cette propriété est essentielle pour pouvoir décoller les membranes nanomaillées d'or de substrat pour l'étape de transfert sur substrat flexible. Ce procédé sera décrit en détail dans le *Chapitre 5*.

2.3.2. Protocole général de dépôt

Tous les dépôts ont été effectués suivant le protocole décrit ci-dessous :

- Le substrat est placé sur un porte échantillon dans le sas d'introduction.
- Un pompage primaire est utilisé afin d'attendre une pression de 6 Pa environ ; le substrat est ensuite transféré dans la chambre de dépôt.
- Un second pompage permet de descendre à une pression résiduelle de l'enceinte inférieure à 4×10^{-4} Pa.
- L'argon est injecté dans l'enceinte avec un débit de 50 sccm pour toutes les conditions de décharge. La pression de l'enceinte est ensuite réglée par une vanne de laminage.
- Les générateurs sont ensuite allumés pour initier les décharges plasma avec une puissance et une pression définies. Cette opération est effectuée avec les caches fermés pour éviter de commencer un dépôt sur les substrats.
- Avant tous les dépôts, un temps de nettoyage de 5 à 10 min est opéré sur la cible dans les conditions de dépôt (flux de gaz, pression et puissance appliquée à la cible) pour éliminer l'oxyde présent à la surface (cas de cible de cuivre ou chrome par exemple). Le temps de nettoyage est adapté en fonction des conditions car il correspond à la durée observée de stabilisation de la tension et de l'intensité de la décharge magnétron.

- Puis les caches sont ouverts et le dépôt peut commencer.
- Après un temps fixé par l'utilisateur, les décharges magnétrons sont éteintes, le flux d'argon est coupé et la vanne de laminage passe en position ouverte.
- Un pompage du sas de transfert est ensuite opéré afin de pouvoir transférer et récupérer l'échantillon. Lors des dépôts en température, nous avons attendu que le porte échantillon soit redescendu à une température de 40 °C environ avant de sortir les échantillons.

2.3.3. Dépôt de couches minces

2.3.3.1. Dépôt de couche d'adhésion

Pour les couches minces d'alliage or-cuivre ainsi que les couches lamellaires or-cuivre, un protocole a été mis en place afin de déposer une couche d'adhésion en chrome qui évite la délamination des couches lors de la gravure dans la solution d'acide.

Le dépôt de chrome est effectué sur un substrat de silicium. Il est élaboré avec une cible parallèle à la surface de l'échantillon (configuration de type plan, à une pression de 0,5 Pa et sans rotation du porte-substrat. Le temps de dépôt est fixé à 2 min afin de créer une couche de 200 nm.

Suite à cette étape, le substrat revêtu par la couche de chrome est sorti de l'enceinte, puis réintroduit afin de réaliser le dépôt avec les cibles en configuration cofocale. Cette étape est nécessaire pour changer de porte-substrat afin d'adapter celui-ci à cette nouvelle configuration. Lors de la remise à l'air, le chrome s'oxyde en surface. Afin d'éliminer l'oxyde de contamination formé en surface suite à cette étape de transfert, une étape de nettoyage de la surface de la couche de chrome est effectuée en utilisant un plasma radiofréquence pour polariser le substrat. La pression pendant cette étape de nettoyage est fixée à 2 Pa tandis que la vitesse de rotation est fixée à 5 tours/min. La tension de polarisation moyenne appliquée au porte-substrat est égale à - 200 V. Cette condition correspond à une puissance RF appliquée sur le porte-substrat d'environ 85 W. Ce traitement dure 10 min afin d'éliminer la couche d'oxyde de chrome. L'épaisseur gravée de chrome est de 100 nm environ.

Après cette étape de nettoyage de la surface de la couche de chrome, une couche d'Or d'environ 50 nm est ensuite déposée. Cette fine couche d'Or possède deux rôles importants : i) elle assure l'adhésion entre la couche de chrome et celle d'Or-Cu déposée par la suite et ii) elle joue le rôle d'une couche de protection pour la couche d'adhésion en chrome contre la solution acide. Le dépôt de cette couche s'opère à une pression de décharge de 0,5 Pa.

2.3.3.2. Dépôt de couches minces d'alliage or-cuivre (Au-Cu)

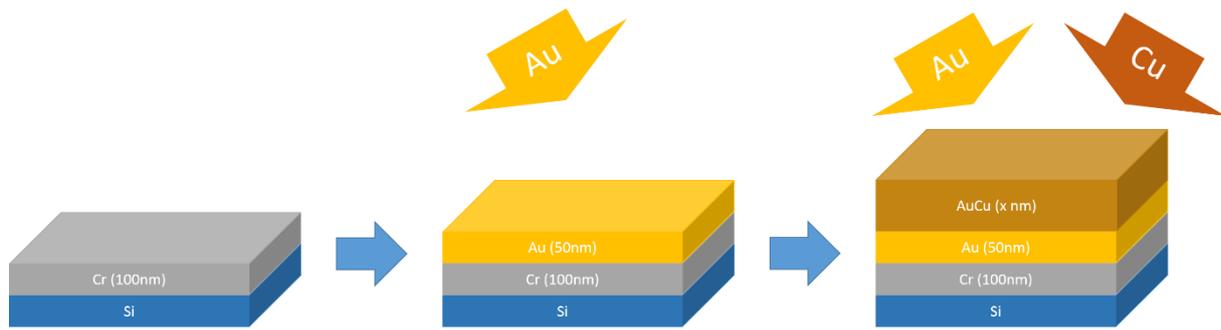


Figure 2.8. Schéma du procédé de dépôt d'une couche mince homogène d'alliage or-cuivre.

Les dépôts des couches d'Au-Cu ont été réalisés en utilisant un plasma d'argon pur pour pulvériser les cibles d'or et de cuivre en configuration cofocale (**Figure 2.8**). Pour une meilleure homogénéité du dépôt sur la surface de substrat, une rotation de 5 tours/min a été imposée pendant tous les dépôts.

Pour contrôler la composition des films, la puissance appliquée sur la cible de cuivre a été fixée à 300 W tandis que la puissance sur la cible d'or a été modifiée. Trois puissances ont été sélectionnées (50, 70 et 120 W) permettant la synthèse de couches minces avec une composition de 17, 23 et 34 at.% d'or, respectivement. Pour pouvoir comparer les échantillons, l'épaisseur a été fixée à 500 nm avec un temps de dépôt de 7 min, 6 min 45 s et 6 min 30 s pour 17, 23 et 34 at.% d'or, respectivement. Aucun chauffage intentionnel n'a été appliqué pendant les dépôts.

Afin de modifier la morphologie des couches déposées, trois températures ont été sélectionnées : température ambiante, 190 et 580 °C. Pour ces conditions, le taux d'or a été fixé à 17 at.% et le temps de dépôt à 7 min. Ces couches minces ont été utilisées dans le **Chapitre 3** pour la réalisation de couches minces d'or nanoporeux.

2.3.3.3. Dépôt de couches minces d'alliage argent-aluminium (Ag-Al)

Les couches minces d'Ag-Al sont déposées à partir d'une cible d'argent et d'une cible d'aluminium en position cofocale en utilisant un plasma d'argon pur. Le dépôt préalable d'une couche d'adhésion de chrome n'est pas nécessaire dans le cas du système Ag-Al. Pour permettre un dépôt homogène, une rotation de 5 tours/min est imposée.

Pour contrôler la composition des films, la puissance appliquée sur la cible d'aluminium est fixée à 300 W tandis que celle appliquée sur la cible d'argent est modifiée. Trois puissances sont sélectionnées (23, 45 et 60 W) pour obtenir des couches minces contenant 23, 40 et 50 at.% d'argent, respectivement. Pour pouvoir comparer les échantillons, l'épaisseur pour ces différentes conditions est fixée à 500 nm avec un temps de dépôt de 15, 12 et 8,5 min pour 23, 40 et 50 at.% d'argent,

respectivement. De plus, trois températures (température ambiante, 130 et 360 °C) sont sélectionnées pour modifier la morphologie initiale des films ; pour ces conditions le taux d'argent et le temps de dépôt sont respectivement fixés à 23 at.% et 15 min. Tous les dépôts sont effectués à une pression de décharge de 0,5 Pa. Ces couches minces sont utilisées dans le *Chapitre 3* pour la création de couches minces d'argent nanoporeux.

2.3.3.4. Dépôt d'un empilement de lamelles d'or et de cuivre (Au/Cu)

L'empilement de lamelles d'or et de cuivre (**Figure 2.9**) est déposé sur un substrat possédant une couche d'adhésion de chrome décrite dans le paragraphe 2.3.3.1 *Dépôt de couche d'adhésion*. Les dépôts sont réalisés en plasma d'argon avec une cible d'or et de cuivre en position cofocale. Dans cette étude, aucune rotation n'est appliquée au substrat pendant le dépôt.

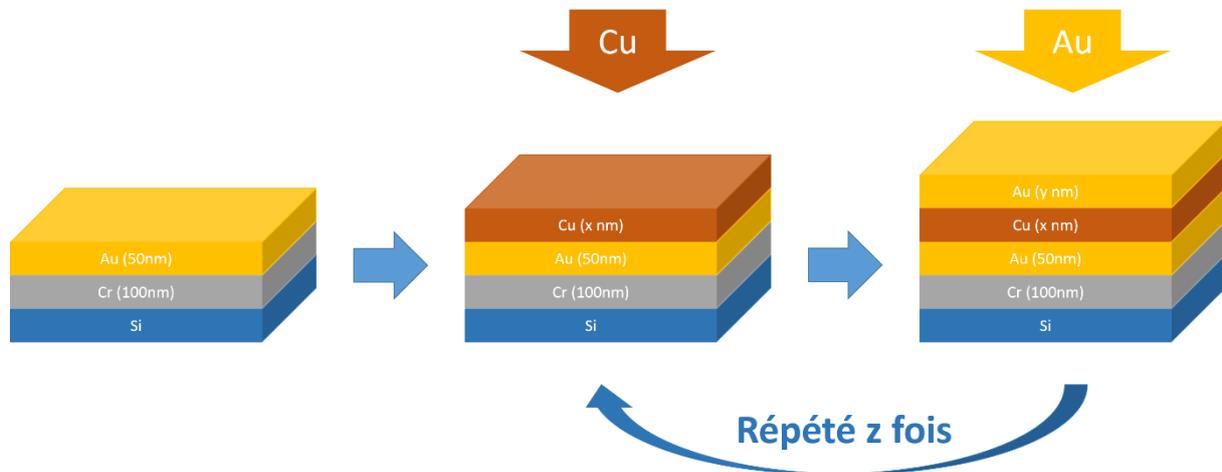


Figure 2.9. Schéma représentant le procédé de dépôt d'empilement de lamelles d'Au/Cu.

Une puissance de 30 W est appliquée à la cible d'or et une puissance de 150 W pour la cible de cuivre. Le procédé est illustré en **Figure 2.9**. Une première lamelle de cuivre pur est déposée suivie par un dépôt d'une lamelle d'au. L'épaisseur des lamelles de cuivre et d'or sont modifiées d'un échantillon à l'autre. Trois différents temps de dépôts de cuivre sont considérés (60, 120 et 180 s) permettant d'ajuster l'épaisseur de la lamelle de cuivre (30, 60 et 90 nm). Le temps de dépôt de la couche d'au est également modifié d'un échantillon à l'autre (10, 50, 120 et 180 s) de façon à obtenir différentes épaisseurs de lamelles d'au (1, 8, 20 et 30 nm). Ces étapes de dépôt sont répétées z fois avec $z = 5$ et 10 pour la croissance de couches minces avec 10 ou 20 lamelles avec des épaisseurs fixes de lamelles d'or et de cuivre. Les dépôts sont effectués à une pression de 0,5 Pa. Ces empilements sont utilisés dans le *Chapitre 3* pour la réalisation de couches minces lamellaires d'or nanoporeux.

2.3.3.5. *Dépôt de couches ultraminces d'alliage or-cuivre (Au-Cu)*

Ces couches servent pour la fabrication des membranes nanomaillées (*cf. Chapitre 5*). Ces couches sont déposées dans les mêmes conditions de synthèse de couches d'Au-Cu que celles décrites dans le paragraphe 2.3.3.2 *Dépôt de couches minces d'alliage or-cuivre (Au-Cu)*. Cependant, tous les dépôts ont été réalisés sur des substrats en verre et sans appliquer de rotation au substrat pendant le dépôt. Des temps de dépôts extrêmement courts (5, 10 et 20 s) ont été choisis afin de déposer des couches ultra-minces. Les dépôts ont été effectués à une pression de 0,5 Pa. Pour contrôler la composition de ces couches ultraminces, la puissance appliquée sur la cible de cuivre a été fixée à 300 W tandis que celle appliquée sur la cible d'or a été modifiée. Trois puissances ont été sélectionnées (30, 50 et 70 W) afin de réaliser des couches ultraminces avec une composition de 11, 17 et 23 at.% d'or, respectivement. De plus, trois temps de dépôt ont été sélectionnés (5, 10 et 20 s) pour la création de couche ultramine de 5, 10 et 20 nm, respectivement.

2.3.4. *Dépôt des nanofils d'or-cuivre (Au-Cu)*

Pour le dépôt des nanofils d'alliage, nous avons utilisé des substrats « template » de silicium. Il s'avère au cours de notre étude que contrairement aux couches d'Au-Cu, ces nanoobjets ne nécessitent pas une couche d'adhésion en chrome. Les mêmes conditions utilisées pour synthétiser les couches minces d'Au-Cu ont été choisies. Pour contrôler la composition des nanofils, la puissance appliquée sur la cible de cuivre a été fixée à 300 W alors que celle appliquée sur la cible d'or a été modifiée. Quatre puissances ont été appliquées sur la cible d'or (30, 50, 70 et 100 W) ce qui permet la croissance des nanofils avec 11, 17, 23 et 26 at.% d'or, respectivement. De plus, trois temps de dépôts ont été sélectionnés (60, 140 et 170 s) permettant la création de nanofils avec un diamètre de 135, 200 et 250 nm (+/- 3 nm), respectivement. Ces nanofils d'alliage Au-Cu ont été utilisés dans le *Chapitre 4* pour la création de nanofils d'or nanoporeux.

2.4. *Techniques d'analyse des matériaux nanoporeux*

2.4.1. *Microscopie électronique à balayage (MEB)*

2.4.1.1. *Procédé général*

La microscopie électronique à balayage permet d'observer le relief de la surface des échantillons à de très petites échelles (souvent inférieures à 5 nm). Le principe de cette technique est basé sur l'interaction entre des électrons émis par une source à haute tension et la topographie de nos échantillons. Les électrons réémis par les échantillons sont récoltés par différents détecteurs en fonction de leur type : électrons secondaires ou électrons rétrodiffusés. La microscopie électronique à balayage est une technique très souvent employée pour l'analyse des couches nanoporeuses.

L'imagerie (par contraste topographique) donne des informations sur la morphologie et la nanoporosité de nos échantillons. Pour l'analyse de nos échantillons, nous avons travaillé avec un microscope électronique de marque JEOL 7600F avec une tension d'accélération de 5 kV.

2.4.1.2. Préparations des échantillons

Des plots en laiton de deux sortes sont utilisés afin de fixer les échantillons : les plots plats et biseautés pour analyser la surface et les coupes, respectivement. Pour les observations en coupe transverse, les échantillons sont clivés avec une pointe diamant puis fixés de façon perpendiculaire au plot sur la partie biseautée à l'aide de la laque d'argent ; dans ce cas, les échantillons peuvent avoir des tailles allant jusqu'à 10 millimètres en largeur et 5 millimètres en longueur.

Lorsque les échantillons sont isolants, une étape de métallisation a été nécessaire. La métallisation est réalisée par pulvérisation cathodique magnétron d'une cible de platine. Les échantillons sont déposés dans une chambre de dépôt. La pression dans l'enceinte est fixée à 5 Pa. Ensuite un plasma d'air est créé en fixant une intensité de 10 mA. Le temps de dépôt est fixé à 30 s afin de déposer une couche de platine de quelques nanomètres à la surface de l'échantillon. Cette couche permet de rendre l'échantillon conducteur et ainsi de diminuer l'effet de charge. Cependant, pour des échantillons nanoporeux avec des tailles de nanopores relativement faibles, l'étape de métallisation est évitée car le platine peut boucher les nanopores rendant impossible leurs observations par MEB.

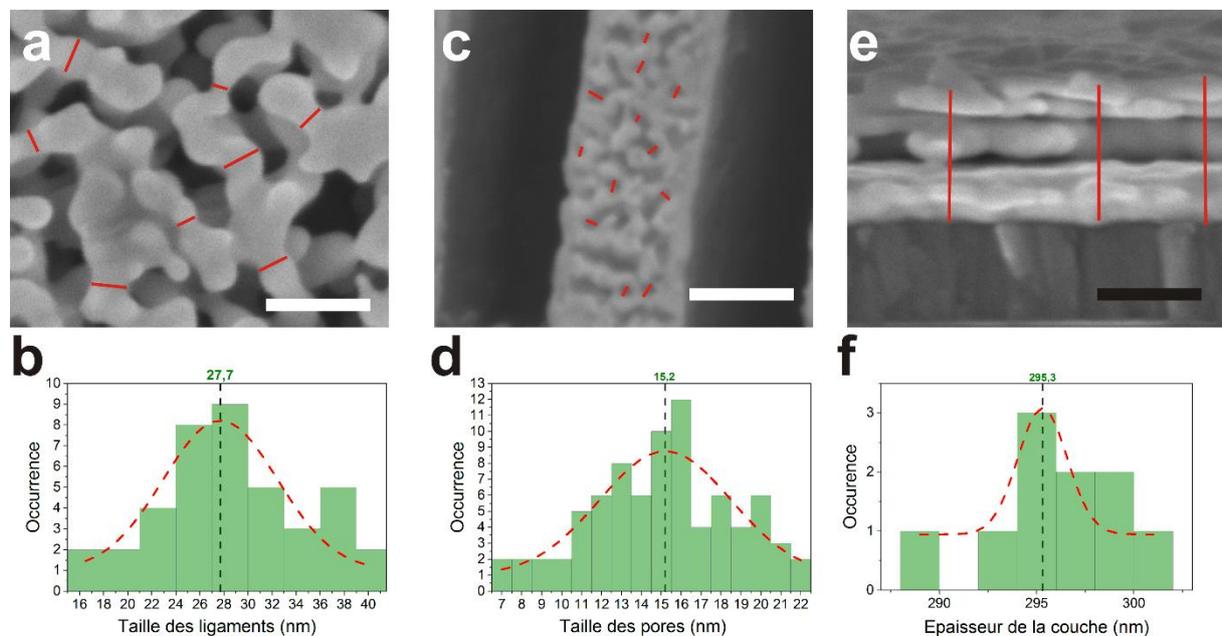


Figure 2.10. Images MEB (a,c) en surface et (e) en coupe d'exemples d'échantillons nanoporeux analysés dans ces travaux de thèse montrant en rouge (a) l'épaisseur des nanoligaments, (c) la taille des nanopores et (e) l'épaisseur de la couche nanoporeuse. Echelle blanche : 100 nm ; échelle noire : 200 nm. Etude statistique de (b) la taille des nanoligaments, (d) la taille des nanopores et (f) l'épaisseur des couches avec leurs valeurs moyennes indiquées en vert et leurs affinements Gaussien en rouge.

2.4.1.3. Analyse statistique

Nous avons utilisé le logiciel Visiometre développé M. Nicolas Stephant à l'IMN afin d'utiliser les images MEB pour extraire la taille des nanopores, l'épaisseur des nanoligaments, le diamètre des nanofils ainsi que les épaisseurs (i.e. couches minces, lamelles) des échantillons. Pour les analyses de la taille des nanopores et des nanoligaments (**Figure 2.10a et c**), un relevé au minimum de 40 mesures a été réalisé manuellement afin d'évaluer la valeur moyenne de ces grandeurs. Le relevé a été effectué sur les images MEB de la surface des échantillons. Les **Figure 2.10b et d** montrent la dispersion des valeurs de la taille des nanoligaments et de la taille des nanopores. Nous observons que la dispersion des données peut être ajustée avec une courbe gaussienne avec un maximum situé à la moyenne de celle-ci. L'écart type a été calculé afin d'obtenir la dispersion des donnée par rapport à la moyenne. Celle-ci a été reportée comme la barre d'erreur sur les graphiques présentés dans ce manuscrit. Pour les diamètres des nanofils et les épaisseurs des couches (**Figure 2.10e**), un relevé de 10 valeurs a été réalisé sur des images MEB en coupe transverse de nos échantillons (**Figure 2.10f**).

2.4.2. Spectroscopie de dispersion d'énergie de rayons X (EDS)

L'analyse par spectroscopie de dispersion d'énergie de rayon X (EDS) est une technique permettant l'analyse chimique d'un échantillon grâce aux photons X issus de la désexcitation des atomes sous un faisceau d'électron. Lors de la collision entre un faisceau très énergétique (électron dans notre cas) et un atome, ce dernier perd un électron des couches de basse énergie. Les électrons des couches de plus haute énergie se désexcitent pour remplacer l'électron éjecté en créant un photon X. Le nombre et l'énergie des photons X émis par l'échantillon sont ensuite mesurés par un spectromètre de dispersion en énergie. Ce détecteur est souvent couplé à un MEB. L'énergie des photons X est caractéristique des éléments.

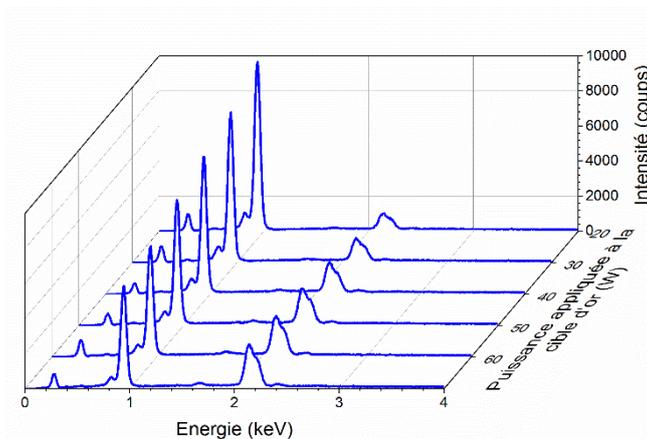


Figure 2.11. Spectres EDS obtenues pour l'étalonnage en composition des couches d'Au-Cu déposées par co-pulvérisation en fonction de la puissance appliquée sur la cible d'or et avec 300 W appliquée sur la cible de cuivre. Les spectres ont été mesurés sur des couches minces de 500 nm avec une tension d'accélération de 15 kV. Le pic à 2,12 keV correspond au pic $M\alpha$ de l'or et le pic à 0,92 keV correspond au pic $L\alpha$ du cuivre.

Pour effectuer les analyses EDS, les échantillons ont été préparés d'une façon similaire que pour l'imagerie MEB. Les échantillons ont été analysés avec un microscope électronique JEOL 5600LV équipée d'un détecteur EDS. Nous avons utilisé une tension d'accélération de 5 kV pour l'analyse des nanofils et une tension d'accélération de 15 kV pour les couches minces. Lorsque la tension d'accélération est importante, la profondeur sondée est également plus importante. Dans le cas des nanofils, peu de différence sur la composition a été observé lorsque la tension d'accélération a été modifiée de 15 à 5 kV. Cependant, le signal provenant du silicium a été largement atténué permettant une exploitation plus aisée des spectres. Nous avons réalisé une série de 5 points par échantillon afin d'obtenir une dispersion de données et de pouvoir calculer l'écart type. L'écart type des données de composition a été dans tous les cas inférieur à 2 at.% pour toutes les analyses. Le temps d'accumulation a été fixé à 30 s. Une évolution des spectres lors de l'étalonnage de la composition de l'alliage Au-Cu déposé en fonction de la puissance appliquée sur la cible d'or est présentée dans la **Figure 2.11**.

2.4.3. Microscopie électronique à transmission (MET)

L'analyse par microscope électronique à transmission (MET) utilise un faisceau d'électron qui traverse un échantillon très fin. Les images sont formées en fonction de l'interaction entre l'échantillon et le faisceau d'électrons transmis. Les électrons sont ensuite focalisés et analysés par une caméra.¹⁷¹ Les analyses MET de nos échantillons ont été réalisées avec un microscope Hitachi H9000NAR. La source d'électrons est un filament en LaB₆. La tension d'accélération des électrons est de 300 kV. La résolution est de 0.18 nm. Les images MET ont été analysées avec le logiciel Gatan Digital Micrograph.

Les échantillons à analyser sont déposés sur une grille MET. Nous avons utilisé des grilles à base de différents matériaux en fonction de l'analyse souhaitée :

- Grille en cuivre ou or avec une membrane en carbone : imagerie.
- Grille en molybdène avec une membrane en carbone : composition chimique par EDS.

Afin d'observer les nanofils, nous avons utilisé la technique de grattage. A l'aide d'une pointe diamant, la surface possédant les nanofils a été grattée afin de récolter des nanofils sur la pointe. Ensuite, une goutte d'éthanol a été déposée sur la grille. Enfin la pointe diamant a été trempée dans la goutte afin de déposer les nanofils sur la surface de la membrane.

Pour réaliser les coupes des couches minces, nous avons utilisé un ultra-microtome. Les échantillons ont été préalablement déposés sur PET pour les empilements. Pour les coupes de nanofils une résine a été utilisée afin de décoller les nanofils de la surface. Ensuite l'échantillon a été découpé en fine tranche de 100 nm par ultra-microtome. Enfin les coupes ont été récupérées sur une grille.

2.4.4. Spectrométrie d'émission de photo électrons X (XPS)

La spectrométrie d'émission de photoélectrons X est une technique permettant d'analyser les photoélectrons issus de l'extrême surface d'un échantillon exposé à un flux de photons X mono-énergétiques. Le courant de photoélectrons émis est ensuite mesuré en fonction de l'énergie cinétique.¹⁷² La spectrométrie de photoélectrons X nous a permis entre autre de réaliser des analyses de composition de nos membranes nanomallées. En effet, due à leur très faible épaisseur, l'XPS a été plus adapté que l'EDS. Les analyses ont été réalisées sur un appareil Axis Nova de la société Kratos avec une source monochromatique de rayons X Al K α (1486,6 eV). Afin d'analyser les spectres, nous avons utilisé le logiciel CasaXPS.

Un des problèmes lors de l'analyse a été l'apparition de charges électriques positives en surface des échantillons non conducteurs. En effet, suite à l'émission des photoélectrons, des charges électriques positives apparaissent en surface et modifient l'énergie cinétique des photoélectrons émis par l'échantillon. Pour éviter ce problème, un neutraliseur a été utilisé. Le neutraliseur est un canon à électron de faible énergie qui élimine les charges positives accumulées à la surface de l'échantillon. Lorsque les échantillons ont été préparés, ils ont été fixés sur une plaque conductrice permettant d'évacuer les charges accumulées sur les échantillons pendant l'analyse. Le neutraliseur intervient donc lorsque l'échantillon est isolant et lorsque les charges ne peuvent pas s'évacuer de l'échantillon. Cependant, si l'échantillon est partiellement isolant (i.e. membrane conductrice sur un substrat de polymère), les charges s'évacuent partiellement et le décalage d'énergie est difficile à contrôler. Il est donc difficile de paramétrer la neutralisation en fonction de l'échantillon. Pour cette raison, tous les échantillons ont été complètement isolés de la plaque par un morceau de polymère pour toutes les analyses afin d'utiliser les mêmes paramètres de neutralisation tout au long de nos analyses.

2.4.5. Microscope à force atomique (AFM)

La topographie de la surface des substrats ainsi que celle des membranes nanomallées a été analysée par la microscopie à force atomique (AFM). Le principe de fonctionnement d'AFM est basé sur la mesure de la force entre la surface de l'échantillon et un fin stylet monté sur un micro-levier appelé « cantilever ». Les forces d'interaction entre la surface et la pointe modifient la déflexion du stylet. Cette mesure de déformation s'effectue grâce à la déviation d'un faisceau laser réfléchi par l'extrémité du stylet. Le stylet balaie la surface de l'échantillon afin d'obtenir l'image AFM. Le microscope à force atomique effectue des images de la topographie des surfaces, sur des matériaux conducteurs (nanomailles) ou isolants (résidu de résine sur les substrats 'template'). Les échantillons ont été placés sur des lames de verre fixées sur la platine mobile. Pour les échantillons avec un substrat en PET, nous avons fixé les bords avec une bande adhésive pour obtenir une surface la plus plane possible.¹⁷³ Pour le traitement des images AFM, nous avons utilisé le logiciel Gwyddion.

2.4.6. Spectroscopie Raman

L'analyse par spectroscopie Raman a été utilisée pour étudier d'exaltation de surface du signal Raman (« Surface Enhanced Raman Scattering » pour l'anglais, effet SERS). La spectroscopie Raman consiste à analyser le décalage en fréquence de la lumière diffusée par un échantillon lors de son exposition à une illumination monochromatique. Ce décalage de lumière diffusée est caractéristique du matériau considéré et correspond aux vibrations des liaisons atomiques. L'effet SERS permet d'intensifier le signal Raman d'une molécule adsorbée en surface de notre matériau en très faible quantité. Cet effet peut être obtenu, en général, grâce à l'utilisation des surfaces rugueuses ou nanostructurées.¹⁷⁴ Les analyses ont été réalisées sur un appareil Renishaw InVia avec les conditions suivantes :

- Longueur d'onde d'excitation : 633 nm,
- Objectif : x50,
- Temps d'acquisition : 10 s,
- Mode de polarisation : circulaire,
- Plage d'analyse : entre 300 et 1800 cm^{-1} ,
- Puissance : 0,1 mW.

Afin de procéder aux analyses SERS, deux molécules sondes ont été considérées et qui seront décrites en détails dans le **Chapitre 5** : la bipyridine et le naphthalène thiols. Pour la préparation des solutions de bipyridine, une quantité de bipyridine solide a été dissoute dans de l'eau ultra-pure afin d'obtenir une solution à 10^{-3} mol.L⁻¹. Ensuite, pour les concentrations plus faibles, une dilution successive des solutions a été effectuée. Pour la molécule de naphthalène thiols, une petite quantité de solution mère liquide a été prélevée puis diluée dans du méthanol ultra-pure (grade pour chromatographie en phase liquide à haute performance ou 'HPLC') afin d'obtenir une solution à 10^{-3} mol.L⁻¹. Ensuite, le même procédé que pour la bipyridine a été utilisée pour obtenir les solutions plus diluées.

Des échantillons avec une taille de 0,5 x 0,5 mm² ont été utilisés pour chaque analyse. Ils ont été préalablement nettoyés dans l'eau ultra-pure ou le méthanol ultra-pure (en fonction de la molécule sonde analysée) pendant 2 min puis sécher sous un flux d'azote. Cette étape a été réalisée afin d'éliminer les impuretés sur la surface juste avant de procéder à la détection de molécule. Les échantillons ont ensuite été immergés dans la solution pendant 24 h. Ils ont été séchés avec un flux d'azote avant d'être analysés. Les analyses ont été réalisées, au plus tard, 6 h après la sortie des échantillons de la solution afin d'éviter la dégradation des molécules.

2.4.7. Absorption optique

L'absorption optique a été effectuée avec un spectromètre Perkin Elmer équipé d'un module d'analyse en transmission lambda 650. Un balayage entre 350 et 850 nm avec un pas de 2 nm a été imposé pour toutes nos mesures. Un film vierge de PET, de PDMS ou une lame de verre a été utilisé en fonction du substrat pour réaliser notre blanc et ainsi obtenir la transparence de nos membranes seules.

2.4.8. Mesure de résistivité 4 points

La résistivité des membranes nanomaillées a été mesurée en utilisant la méthode des 4 pointes. Grâce à cette méthode de mesure, il est possible de s'affranchir de la résistance des contacts électriques. On peut donc obtenir une mesure directe de la résistance par carré de la couche et connaissant son épaisseur en déduire sa résistivité électrique.

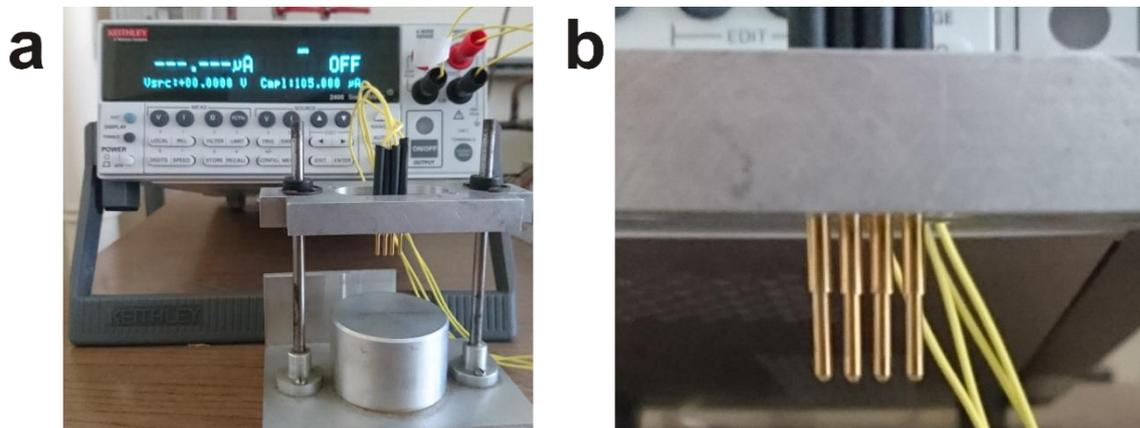


Figure 2.12. (a) Dispositif utilisé pour la mesure de la résistance de nos échantillons. (b) Photo montrant les pointes.

Les systèmes d'analyse 4 points conventionnels ne peuvent pas être utilisés sur nos échantillons. En effet, dans la plupart des systèmes 4 points, le rayon de courbure des pointes est très faible. Dans notre cas, ce rayon très faible peut endommager nos membranes. Nous avons donc développé un dispositif au sein du laboratoire présenté en **Figure 2.12a**. Nous avons utilisé un système composé de 4 pointes sur ressort ayant un rayon de courbure important (0,85 mm) (**Figure 2.12b**) avec un revêtement en or (fabricant Eweelectronics). La distance entre chaque pointe est fixée à 2 mm. Un courant constant I est injecté entre les deux pointes extérieures du dispositif puis la tension V est mesurée entre les deux pointes intérieures du dispositif. Ces deux mesures sont effectuées par un multimètre Keithley. Le logiciel, développé sous Matlab, pilote directement la plage de courant injecté et renvoie une mesure directe de la résistance par carré en calculant le rapport V/I grâce à la relation (2.1) et (2.2) :

$$R_{\square} = \frac{V}{I} \times \frac{1}{K} \quad (2.1)$$

La résistivité, sous réserve de connaître l'épaisseur de la couche, est ensuite déduite de la relation :

$$\frac{\rho}{e} \times K = \frac{V}{I} \quad (2.2)$$

Avec ρ la résistivité, e l'épaisseur de l'échantillon et K un coefficient sans dimension caractéristique de la géométrie. Le dispositif a été étalonné avant chaque série d'expérience par un étalon d'ITO ayant une résistance de $50 \Omega \cdot \square^{-1}$. Le courant appliqué a été fixé à $100 \mu\text{A}$ pour tous nos échantillons.

2.4.9. Mesure électrique sous déformation

La mesure sous déformation des couches nanomaillées d'or a été réalisée avec un banc de courbure entièrement développé au sein du laboratoire au cours du stage de E. Kamba et M. Gicquel que j'ai supervisé. Le banc est présenté sur la **Figure 2.13a**.

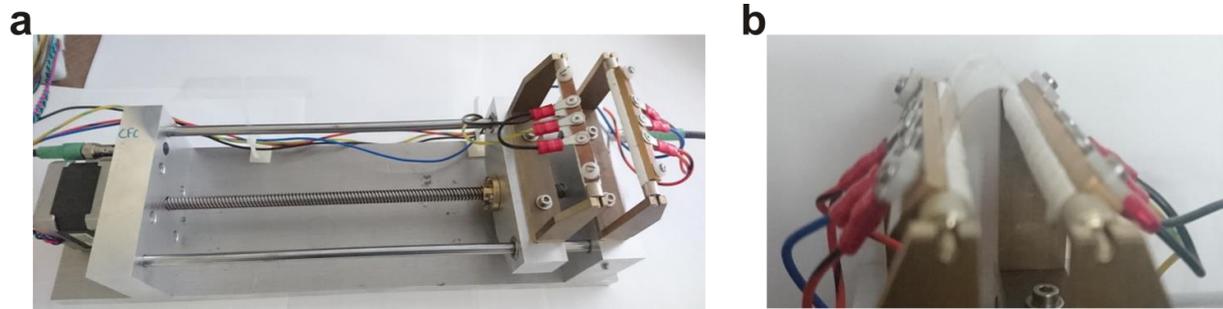


Figure 2.13. (a) Photo du banc utilisé pour les mesures électriques en courbure. (b) Un zoom sur les pivots utilisés afin de fixer nos échantillons.

Le principe du banc est basé sur l'utilisation d'un moteur pas à pas équipé d'une vis sans fin qui entraîne un chariot. Deux supports de pivot, dont un est placé sur le chariot (mobile) et un autre sur le montant fixe du banc, sont utilisés afin de fixer l'échantillon à tester. Les pivots (**Figure 2.13b**) sont constitués d'une partie supérieure conductrice (or) contre laquelle est fixée notre membrane conductrice et une partie inférieure isolante (téflon). Ces pivots permettent la rotation de la partie connectique sans appliquer de déformation supplémentaire sur l'échantillon. L'interface permet de piloter des mesures de résistance point par point ou de réaliser des cycles en prenant une mesure lorsque l'échantillon est à plat donc pour une déformation ϵ nulle et lorsque l'échantillon est à la position pour laquelle la déformation est maximum ($\epsilon = \epsilon_{\text{max}}$). La déformation maximale est déduite des équations suivantes :

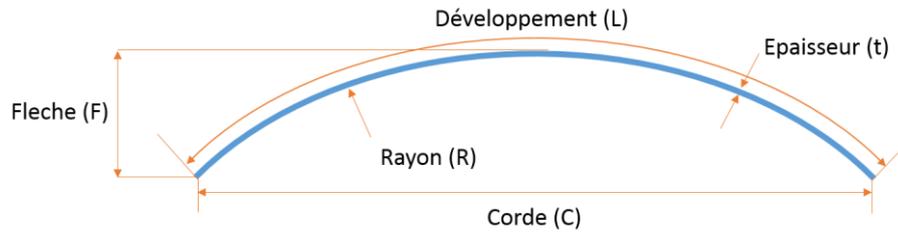


Figure 2.14. Schéma d'un échantillon soumis à une contrainte de courbure

Développement :
$$L = \alpha R \quad (2.3)$$

avec α l'angle de courbure

Corde :
$$C = 2R \cdot \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right) \quad (2.4)$$

Flèche :
$$F = R \cdot \left[1 - \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right)\right] \quad (2.5)$$

Rayon :
$$R = \frac{C^2}{8F} + \frac{F}{2} \quad (2.6)$$

Déformation :
$$\varepsilon = \frac{t}{2R} \quad (2.7)$$

Dans le cas où la déformation est maximale, le rayon est minimal. Dans notre système le rayon minimal s'exprime par la relation :

$$R_{min} = \frac{L}{\pi} \quad (2.8)$$

Et donc :
$$\varepsilon_{max} = \frac{t \times \pi}{2 \times L} \quad (2.9)$$

Donc en connaissant l'épaisseur de l'échantillon ainsi que sa longueur (correspondant à la distance de travail), le logiciel calcule la déformation maximale applicable à la couche mince et en déduit le déplacement à accomplir pour atteindre cette valeur.

Les tests ont été effectués suivant le protocole ci-dessous :

- Premièrement, le banc est initialisé afin d'étalonner le moteur. La partie mobile se déplace jusqu'en butée contre la partie fixe afin de fixer la distance à 0. Lors de l'initialisation, une distance de travail est définie afin de fixer l'échantillon dans les mords des pivots.
- Lorsque l'échantillon est fixé, une vérification de la conductivité des échantillons est réalisée afin de ne pas lancer de cycle alors que l'échantillon est isolant. Ce test est effectué en envoyant un courant de 100 μ A.
- L'utilisateur rentre alors l'épaisseur de l'échantillon puis le logiciel calcule la déformation maximale grâce à la valeur de la distance de travail renseignée précédemment.

- Ensuite, l'intensité et la limite en tension sont saisies sur le logiciel. Pour les nanomailles, l'intensité est fixée à 100 μA et la limite en tension à 2 V afin de ne pas détruire les structures par effet Joule. Puis le nombre de cycles ou le nombre de points par cycle sont fixés.
- Enfin, l'analyse est lancée. Un suivi en temps réel est réalisé par le logiciel. A la fin de l'acquisition, un fichier Excel est créé avec les valeurs d'intensité, de tension et de résistance pour chaque points et/ou cycles.

2.5. Conclusion

En conclusion, nous avons montré dans ce chapitre que le réacteur de dépôt par copulvérisation cathodique magnétron est parfaitement bien adapté pour réaliser l'ensemble des couches, multicouches et nanofils d'alliage métallique Au-Cu ou Ag-Al souhaités pour cette étude avec des épaisseurs et des compositions que l'on peut bien contrôler. De plus la température de dépôt peut aussi être modifiée et ce paramètre fait partie des paramètres intéressants dont l'effet sur le désalliage doit être étudié.

Les principales techniques présentées dans ce chapitre nous donnent les informations essentielles sur l'épaisseur, la composition des couches, et les caractéristiques morphologiques essentielles des couches nanoporeuses c'est-à-dire leur taille moyenne de nanopore et de nanoligament. A ces points s'ajoutent les méthodes qui conduiront à une évaluation des performances des couches comme capteur à effet SERS (Raman) et conducteur flexible transparent (mesure 4 pointes et absorption optique).

L'étude du désalliage des couches, multicouces et nanofils est développée en détail dans les prochains chapitres.

Chapitre 3. Mécanismes de formation des couches minces métalliques nanoporeuses

La synthèse de couches minces métalliques nanoporeuses par désalliage est abordée dans ce chapitre. Un des objectifs est d'étudier les mécanismes fondamentaux de la formation des couches métalliques nanoporeuses par désalliage en fonction des différentes morphologies et des compositions de couches. Ces travaux de thèse font suite aux travaux de l'équipe PCM de l'IMN, auxquels j'ai participé, sur la réalisation de couches minces d'or nanoporeux par désalliage.¹⁷⁵ Ces travaux ont concerné l'influence du taux d'or et du temps de désalliage sur la morphologie finale des couches minces d'or nanoporeux.

Dans un premier temps, un résumé de ces travaux est présenté dans ce chapitre pour situer le contexte et la démarche adoptée dans le cadre de ce travail. Ensuite, une étude approfondie visant à explorer l'effet des conditions de dépôt de couches minces d'or-cuivre (Au-Cu) sur la formation de couches minces d'or nanoporeux est présentée. Plus précisément, nous explorons comment la température et la vitesse de rotation des substrats, appliqués pendant le dépôt des couches, modifient la porosité du matériau. En plus du système Au-Cu, le système argent-aluminium (Ag-Al), qui a un comportement différent en terme de gravure chimique, est également considéré. Cette étude est suivie par des expériences très spécifiques appliquées à des couches constituées d'un empilement de lamelles d'or et de cuivre pur. Ces expériences visent à apporter de nouveaux éléments de compréhension des mécanismes de formation de métaux nanoporeux par gravure sélective.

Chapitre 3. Mécanismes de formation des couches minces métalliques nanoporeuses	63
3.1. Contexte de l'étude.....	65
3.2. Système binaire or-cuivre (Au-Cu)	66
3.2.1. Influence de la température de dépôt.....	66
3.2.2. Influence de la vitesse de rotation du substrat	69
3.2.3. Scénario proposé pour le désalliage des couches minces	71
3.3. Système binaire argent-aluminium (Ag-Al)	73
3.3.1. Influence de la composition initiale de l'alliage.....	74
3.3.2. Influence de la température du substrat	77
3.4. Création de couches lamellaires d'or nanoporeux.....	80
3.4.1. Caractérisation des échantillons avant gravure	81
3.4.2. Influence du temps de gravure	82
3.4.3. Influence de l'épaisseur de la lamelle d'or.....	84
3.4.4. Influence de l'épaisseur de la lamelle de cuivre.....	85
3.4.5. Mécanisme de formation de couches lamellaire d'or nanoporeux	87
3.5. Résumé et conclusions	88

3.1. Contexte de l'étude

De nombreuses études ont été reportées, dans la littérature, sur le désalliage par corrosion libre des alliages métalliques dans des solutions d'acide concentrées.^{32,100,176} Préalablement à ce travail de thèse, des travaux avaient été réalisés dans l'équipe PCM de l'IMN visant à étudier l'impact de la composition des couches minces d'or-cuivre (Au-Cu) déposées par co-pulvérisation magnétron sur le procédé de désalliage.¹⁷⁵ Le procédé, schématisé sur la **Figure 3.1**, est fondé sur l'immersion des couches d'Au-Cu dans une solution concentrée d'acide nitrique à 16 mol.L⁻¹ à température ambiante.

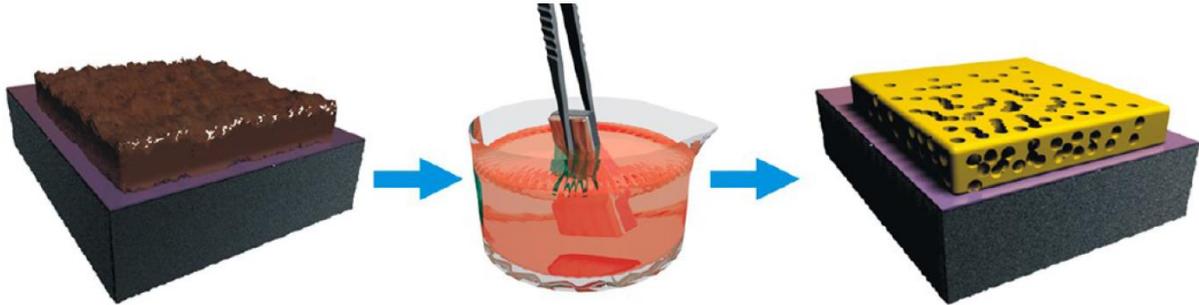


Figure 3.1. Schéma du procédé de désalliage par corrosion libre dans l'acide concentré. L'alliage est trempé dans une solution corrosive afin d'obtenir une structure nanoporeuse.

Lorsque l'on place du cuivre dans de l'acide nitrique, le cuivre s'oxyde en Cu²⁺ et le HNO₃ se réduit en NO₂⁻. La dissolution du cuivre dans la solution acide ainsi que la diffusion d'or en surface de l'alliage pendant la gravure permet d'obtenir des couches minces d'or nanoporeuses. Lorsque le temps de désalliage désiré est atteint, les échantillons sont retirés de la solution acide puis sont immergés dans de l'eau distillée afin de stopper la réaction. Durant cette étude, des couches d'Au-Cu avec trois concentrations atomiques d'or (i.e. 16, 24 et 32 at.%) ont été considérées. L'épaisseur initiale des couches d'Au-Cu déposées par pulvérisation magnétron a été fixée à 500 nm et différents temps de désalliage entre 0,5 et 300 min ont été considérés.

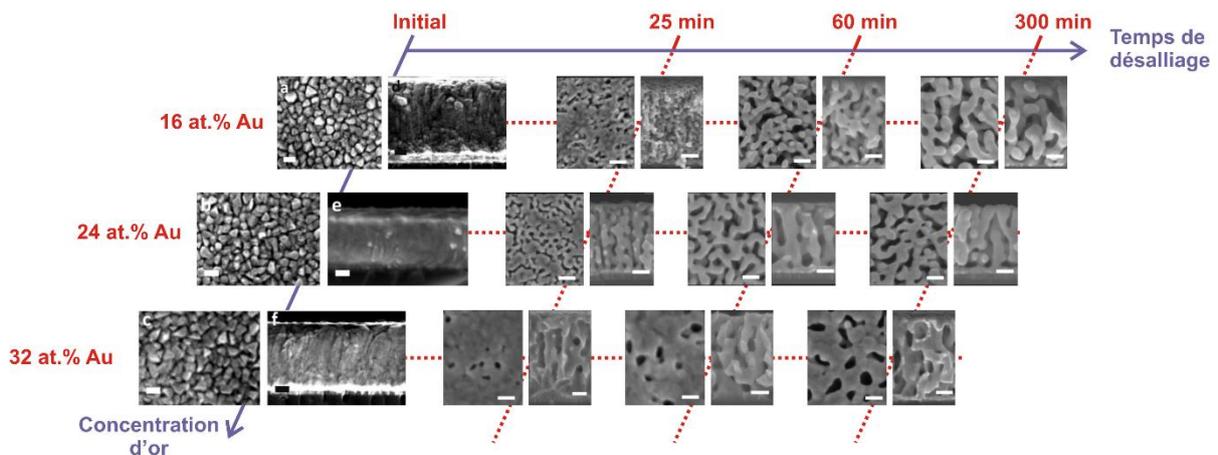


Figure 3.2. Schéma représentatif des différentes morphologies obtenues en fonction du temps de désalliage et de la composition en or de l'alliage Au-Cu. Les images ont été réalisées par MEB de la surface et de la coupe. Echelle : 100 nm. Ce schéma est tiré de l'étude précédant ce travail de thèse.¹⁷⁵

L'évolution de la morphologie du film, pour différentes compositions d'or dans l'alliage, a été suivie en fonction du temps de désalliage en utilisant la microscopie électronique à balayage (**Figure 3.2**). Pour toutes les conditions, la taille des nanopores devient de plus en plus importante lorsque le temps de désalliage augmente. Durant ces travaux, l'équipe a mis en avant que la vitesse de dissolution du cuivre pendant le procédé de désalliage diminue lorsque le taux d'or dans l'alliage initial augmente. En ajustant le temps de désalliage ainsi que le taux d'or initial, il est possible de modifier la taille des nanopores entre 10 et 75 nm.¹⁷⁵

Suite à ces travaux préalables, dans le cadre de cette thèse, il m'a été confié la mission d'étudier en détail l'impact des paramètres de dépôt (i.e. température et vitesse de rotation) de couches d'alliage sur la génération de nanoporosité par désalliage. Outre le système Au-Cu, l'étude a été élargie au système Ag-Al. Enfin, les possibilités de création de couches minces lamellaire d'or nanoporeux à partir d'empilements de lamelles d'or et de cuivre pur ont été examinées.

3.2. Système binaire or-cuivre (Au-Cu)

3.2.1. Influence de la température de dépôt

Dans un premier temps, nous étudions l'influence de la température de dépôt sur la morphologie des couches Au-Cu ainsi que l'influence de cette morphologie sur la formation d'or nanoporeux par désalliage. Ces dépôts ont été effectués en fixant la vitesse de rotation du porte substrat pendant le dépôt à 5 tours/min. Nous avons choisi de réaliser les dépôts à trois températures différentes : température ambiante, 190 °C (0,2 T_f , avec T_f la température de fusion de l'alliage Au-Cu) et 570 °C (0,6 T_f).^{177,178} Les puissances appliquées sur les cibles ont été fixées à 50 W pour la cible d'or et 300 W pour la cible de cuivre afin de déposer des couches avec un taux d'or de 17 at.%. Cette concentration d'or a été choisie en se basant sur l'étude préalable pour deux raisons principales : i) la concentration de cuivre est supérieure à la concentration critique permettant d'éviter le phénomène de passivation de surface par l'or discuté en détail dans le *Chapitre 1*, ii) elle permet de comparer directement la morphologie après désalliage à celle obtenue dans l'étude préalable pour le dépôt à température ambiante. Le désalliage a été réalisé dans une solution d'acide nitrique concentré (16 mol.L⁻¹).

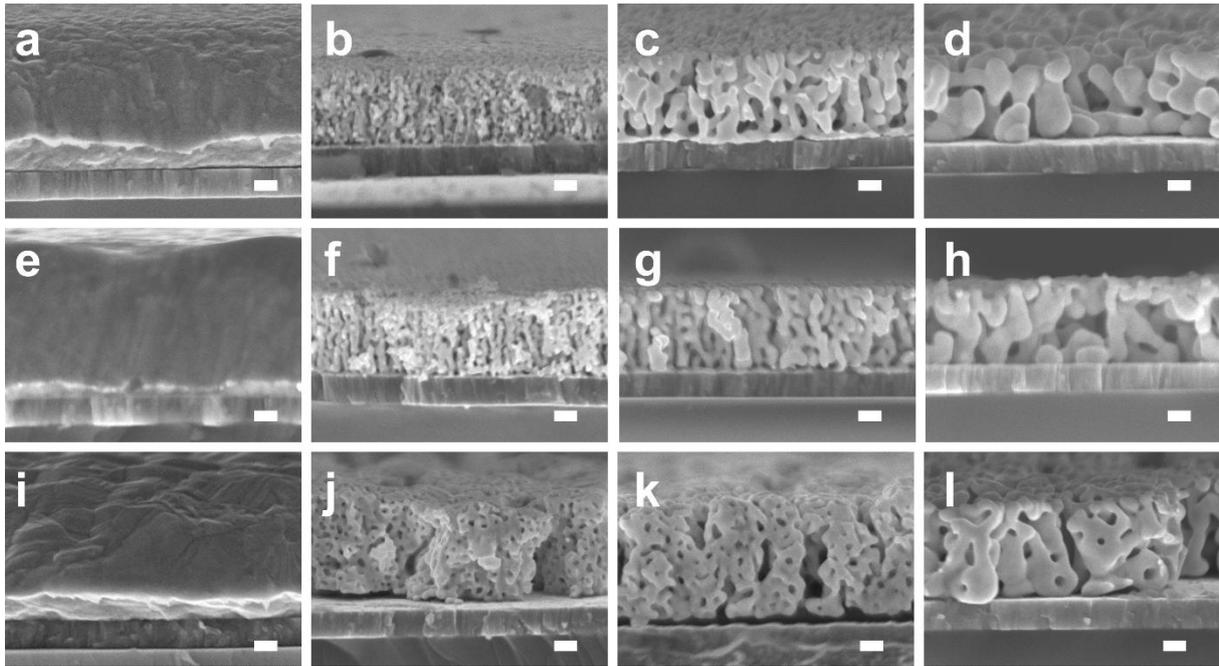


Figure 3.3. Images MEB en coupe montrant la morphologie des couches minces d'alliages Au-Cu avec 17 at.% d'or initial : (a, e, i) avant désalliage, (b, f, j) après 5 min, (c, g, k) après 1 h et (d, h, l) après 5 h de désalliage dans une solution d'acide nitrique à 16 mol.L⁻¹. Les couches minces ont été déposées à (a-d) température ambiante, (e-h) à 190 °C et (i-l) 570 °C avec une rotation de 5 tours/minute. Echelle : 100 nm.

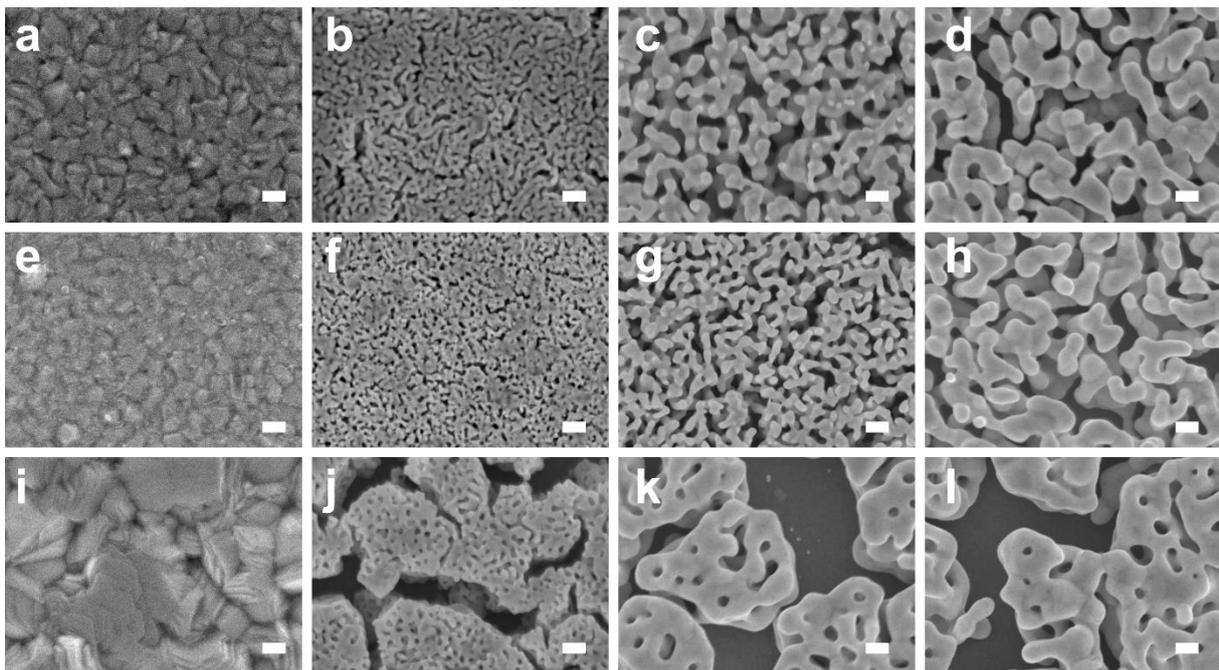


Figure 3.4. Images MEB de la surface montrant la morphologie des couches minces d'alliages Au-Cu avec 17 at.% d'or initial : (a, e, i) avant désalliage, (b, f, j) après 5 min, (c, g, k) après 1 h et (d, h, l) après 5 h de désalliage dans une solution d'acide nitrique à 16 mol.L⁻¹. Les couches minces ont été déposées à (a-d) température ambiante, (e-h) à 190 °C et (i-l) 570 °C avec une rotation de 5 tours/minute. Echelle : 100 nm.

Les couches minces d'alliage Au-Cu déposées sans chauffage ont une morphologie colonnaire (**Figure 3.3a**). Les grains observés en surface de ces couches correspondent aux sommets des colonnes (**Figure 3.4a**). Après 5 min de désalliage, la morphologie colonnaire devient difficilement identifiable

(**Figure 3.3b** et **Figure 3.4b**) et les grains en surface, représentant les sommets des colonnes, ont disparu laissant place à une structure nanoporeuse avec une faible taille de nanopores. Lorsque le temps de désalliage atteint 1 h, la morphologie colonnaire disparaît complètement (**Figure 3.3c**) et les nanopores en surface (**Figure 3.4c**) commencent à coalescer pour former des nanoligaments interconnectés. Nous pouvons remarquer que les nanoligaments sont orientés d'une façon préférentielle perpendiculairement à la surface du substrat. Contrairement au matériau massif, la structure colonnaire spécifique initiale de ces couches peut être à l'origine de cette orientation préférentielle des nanoligaments. Enfin pour un désalliage de 5 h, une augmentation de la taille des nanoligaments est visible sur l'image en coupe (**Figure 3.3d**) et sur la surface (**Figure 3.4d**). Ces résultats sont cohérents avec les observations MEB des couches minces d'au-Cu déposées à température ambiante et désalliées pour différents temps obtenus dans l'étude précédant ces travaux de thèse (voir paragraphe précédent).¹⁷⁵ Lorsque la température du substrat est augmentée à 190°C (0,2 T_f), la morphologie initiale du film (**Figure 3.3e** et **Figure 3.4e**) ne diffère que très peu de celle des couches déposées sans chauffage. Après 5 min de désalliage, nous pouvons noter un changement de morphologie (**Figure 3.3f**) avec l'apparition d'une faible taille de nanopores en surface (**Figure 3.4f**). Après 1 h de désalliage, de petits nanoligaments sont obtenus (**Figure 3.3g** et **3.4g**). Pour un temps de désalliage de 5 h, un épaissement des nanoligaments peut être remarqué (**Figure 3.3h** et **3.4h**). Pour les couches déposées à 570°C (0,6 T_f), nous pouvons identifier la présence de gros grains aussi bien à travers la couche (**Figure 3.3i**) qu'en surface du film (**Figure 3.4i**). Cette morphologie, reportée dans le diagramme de Thornton,¹⁷⁸ est attribuée à la diffusion en volume des espèces constituant les couches (or et cuivre) qui déclenche un processus de recristallisation du film.¹⁷⁹ Lorsque cette structure est désalliée pendant 5 min, une faible mais homogène taille de nanopores est observée à travers le film (**Figure 3.3j**). En surface (**Figure 3.4j**), le film présente de larges fissures. Ces fissures sont attribuées aux intenses contraintes de tension induites par la dissolution du cuivre.^{39,85} En effet, lorsque le cuivre est extrait de l'alliage, le volume du matériau baisse considérablement ; étant donné que le film est fixé au substrat, il ne peut pas se déplacer pour accommoder ce changement de volume ce qui provoque l'apparition de contraintes mécaniques en tension au sein du matériau.^{35,72,73} Les fissures se forment aux points les plus fragiles qui correspondent aux joints des grains. Lorsque le film est désallié pendant 1 h, la taille des nanopores ainsi que celle des nanoligaments augmente (**Figure 3.3k** et **Figure 3.4k**). En parallèle, les fissures deviennent de plus en plus importantes jusqu'à donner lieu à la formation d'îlots d'or nanoporeux. Les frontières de ces îlots sont définies par les fissures observées précédemment et induites par les contraintes mécaniques de tension. Pour 5 h de désalliage (**Figure 3.3l** et **Figure 3.4l**), la taille des nanopores et la taille des nanoligaments semblent devenir constante.

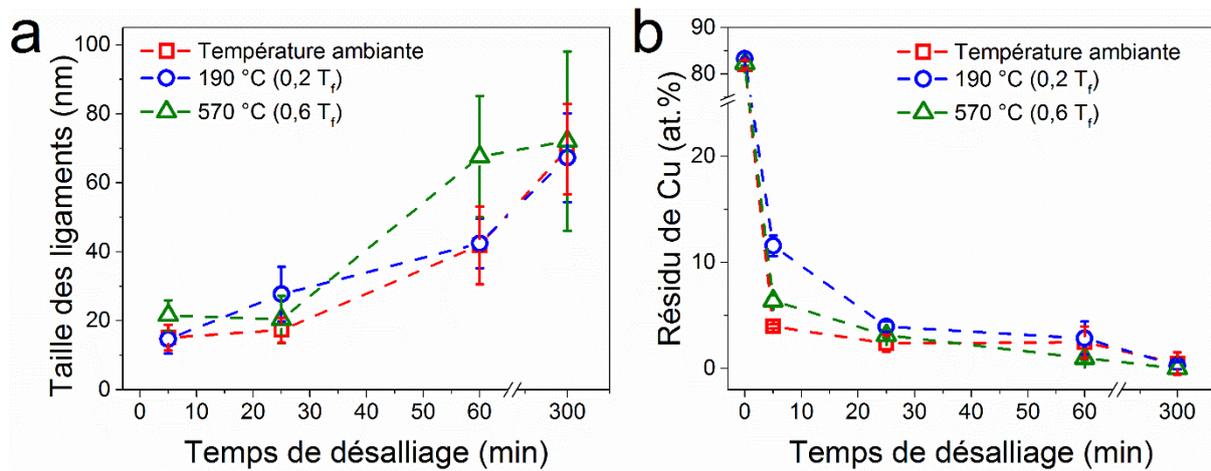


Figure 3.5 Evolution de (a) la taille de nanoligaments et (b) du résidu de cuivre en fonction du temps de désalliage pour des couches minces d'alliage Au-Cu à différentes températures de dépôt : température ambiante, 190 °C et 570 °C. L'écart type pour les valeurs de résidu de cuivre est de 0,8 at.%.

L'évolution de la taille des nanoligaments et du résidu de cuivre en fonction du temps de désalliage est présentée dans la **Figure 3.5**. Dans cette étude, nous avons préféré relever la taille des nanoligaments car les nanopores sont difficilement discernables en surface (cf. **Chapitre 2**). Nous pouvons remarquer que pour toutes les températures de dépôts, l'épaisseur des nanoligaments augmente d'une façon similaire d'environ 15 à 75 nm en augmentant le temps de désalliage de 5 min à 5 h. Cet épaississement des nanoligaments résulte de la diffusion des atomes d'or en surface accompagnée par la coalescence des nanoligaments induit par les contraintes de tension. Le phénomène de coalescence des nanoligaments est dû à plusieurs mécanismes développés en détail dans le **Chapitre 1** comme la diffusion par pinch-off⁹²⁻⁹⁴ ou par l'effondrement des nanopores.^{100,180} Ce phénomène tend à former des structures mécaniquement plus stables.¹⁸¹ Le taux de résidu de cuivre dans les échantillons déposés à différentes températures diminue en fonction du temps de désalliage pour toutes les conditions d'environ 84 at.% à moins de 5 at.% après 5 h de désalliage.

3.2.2. Influence de la vitesse de rotation du substrat

Lors du désalliage des couches minces d' Au-Cu réalisé dans les travaux précédants cette thèse, nous avons remarqué une structure en multicouche après un désalliage de 5 min dans l'acide nitrique (**Figure 3.6a**). La rotation du substrat pendant le dépôt des couches d' Au-Cu est à l'origine de cette structure en multicouche. C'est pourquoi, la vitesse de rotation du substrat pendant le dépôt de couches d' Au-Cu est donc considérée dans ce travail comme un paramètre permettant de modifier la morphologie des couches après désalliage. Pour cette étude, la concentration initiale d'or dans les couches d' Au-Cu a été fixée à 23 at.%. Des couches minces ont été déposées avec différentes vitesses de rotation (5 ; 2,5 ; 1 et 0 tours par minute) tout en fixant le temps de dépôt à 5 min. Ces échantillons ont été ensuite immergés pendant 5 min dans une solution d'acide nitrique à 16 mol.L⁻¹.

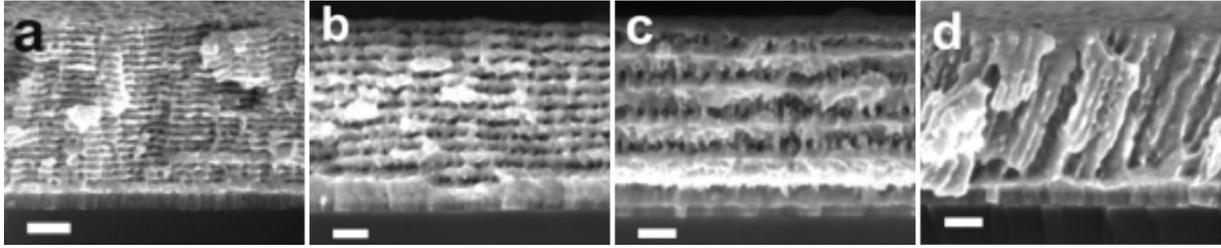


Figure 3.6. Images MEB des couches minces d’Au-Cu avec une composition initiale de 23 at.% d’or après désalliage de 5 min. Pour tous les échantillons, le temps de dépôt a été fixé à 5 min et la vitesse de rotation a été modifiée : (a) 5 tours/min, (b) 2,5 tours/min, (c) 1 tour/ min, et (d) 0 tour/ min. Echelle : 100 nm.

Comme nous pouvons l’observer sur les images MEB (**Figure 3.6**), la morphologie de ces couches minces désalliées pendant 5 min évolue en fonction de la vitesse de rotation. Le nombre de nanocouches formées diminue quand la vitesse de rotation diminue. La diminution du nombre de nanocouches est accompagnée par une augmentation de l’épaisseur individuelle de celle-ci. De plus, sur le film déposé en mode statique (i.e. sans rotation), nous n’observons pas la structure en multicouche (**Figure 3.6d**). La rotation est donc à l’origine de cette structure multicouche après désalliage. Afin d’approfondir cet effet, nous avons donc décidé de réaliser une étude structurale des couches déposées avant désalliage par STEM-EDS (pour l’anglais : scanning transmission electron microscopy-energy dispersive X-ray spectroscopy). Cette analyse a été effectuée en collaboration avec le Dr. L. Molina Luna du Technische Universität Darmstadt.

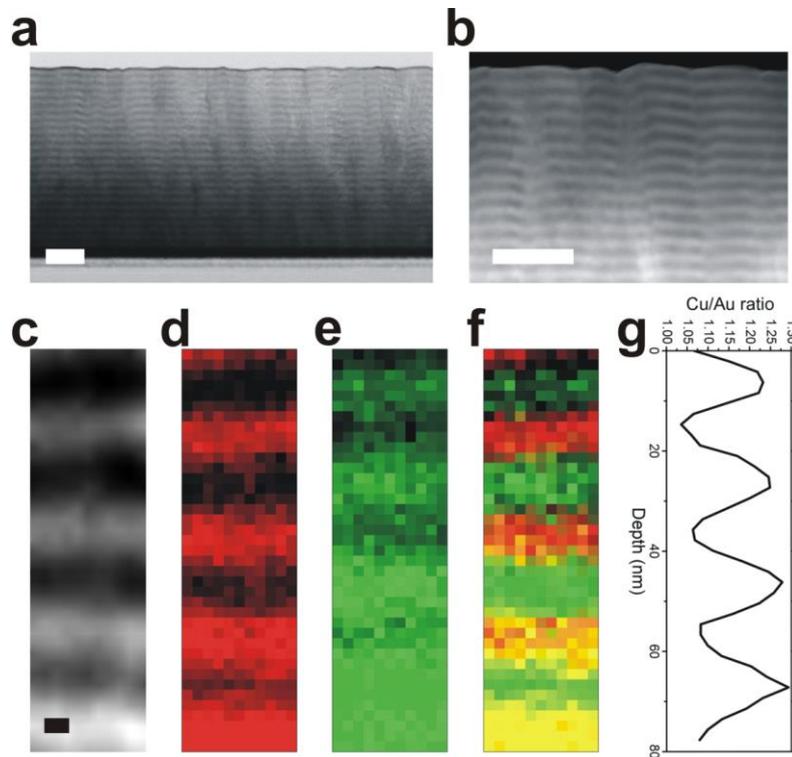


Figure 3.7. Images STEM en (a) champ clair et (b) HAADF de la couche mince Au-Cu après dépôt pour 24 at.% d’or déposée à 5 tours/min. (c) Images HAADF à fort grandissement montrant les zones analysées par STEM-EDS. (d) Cartographie EDS dynamique colorée pour l’Au-M correspondant à 2-2.3 keV. (e) Cartographie EDS dynamique colorée pour le Cu-K correspondant à 7.9-8.1 keV. (f) Image EDS dynamique en RGB de la superposition de l’Au-M et du Cu-K. (g) Ratio Cu/Au correspondant au scan en ligne de la cartographie EDS. Echelle blanche : 100 nm et échelle noire : 5 nm.

Sur les images STEM en coupe réalisées sur une couche déposée à une vitesse de 5 tours/min n'ayant pas subi de désalliage, nous observons une structure en multicouche à contraste alterné avec une périodicité de 20 nm (**Figure 3.7a**). Les images en HAADF-STEM (Pour l'anglais : High Angle Annular Dark Field-STEM) (**Figure 3.7b**), qui est une technique très sensible à la variation de composition, montre une différence de composition chimique entre les nanocouches claires et sombres : les nanocouches sombres doivent être pauvres en or (i.e., riches en cuivre), et les nanocouches claires sont riches en or (i.e., pauvres en cuivre). Cette variation de composition est confirmée (**Figure 3.7c**) par cartographie STEM-EDS (**Figure 3.7d-f**). Le ratio cuivre/or varie entre 1 et 1,2 en allant d'une nanocouche claire vers une nanocouche sombre. Autrement dit, une nanocouche claire contient 20 % plus d'or qu'une nanocouche sombre. L'origine de cette structure en multicouche est attribuée à la rotation du substrat pendant le dépôt par co-pulvérisation. La présence d'une relation entre le nombre de nanocouches et la vitesse de rotation appliquée au substrat pendant le dépôt confirme cette hypothèse. En considérant un temps de dépôt constant de 5 min et une vitesse de rotation de 5 tours/min, le nombre de rotation est estimé à 25 tours. Si chaque rotation permet la création de deux nanocouches, une nanocouche claire riche en or (correspond à une position de substrat proche de la cible d'or) et une nanocouche sombre riche en cuivre (correspond à une position de substrat proche de la cible de cuivre), il devrait y avoir au total 50 nanocouches formées. Cette valeur est identique à celle déduite des images STEM du film d'or cuivre après dépôt (**Figure 3.7**). Cela confirme que la structure en multicouche observée provient bien de la rotation appliquée au substrat pendant le dépôt.

3.2.3. Scénario proposé pour le désalliage des couches minces

Après avoir détaillé l'influence des différents paramètres de dépôt (température et rotation) sur le désalliage des couches minces Au-Cu, nous allons maintenant proposer un scénario expliquant les mécanismes se déroulant pendant le processus de désalliage des couches minces. Nous avons tout d'abord analysé plus en détail la surface des couches minces avant désalliage.

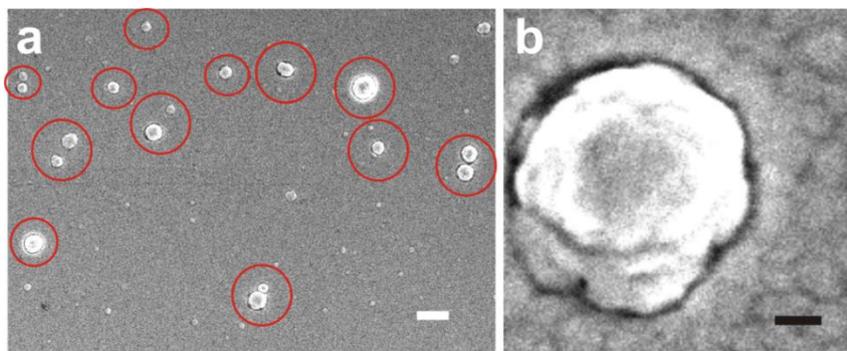


Figure 3.8. Analyse par MEB d'un échantillon d'Au-Cu avant gravure avec 23 at.% d'or déposé avec une rotation de 5 tours/min à (a) faible grandissement de la surface et (b) fort grandissement sur un défaut. Les cercles rouges montrent des défauts observés à la surface. Echelle blanche : 1 μm . Echelle noire : 100 nm.

Pour les couches minces avec une concentration d'or initial de 23 at.% et possédant une structure en multicouche à l'état initial, nous remarquons une grande densité de défauts dispersés à la surface de la couche (zones encadrées en rouge sur la **(Figure 3.8a)**). Lorsque nous examinons ces défauts à plus fort grossissement, nous pouvons conclure que leurs sommets sont circulaires (**Figure 3.8b)**).

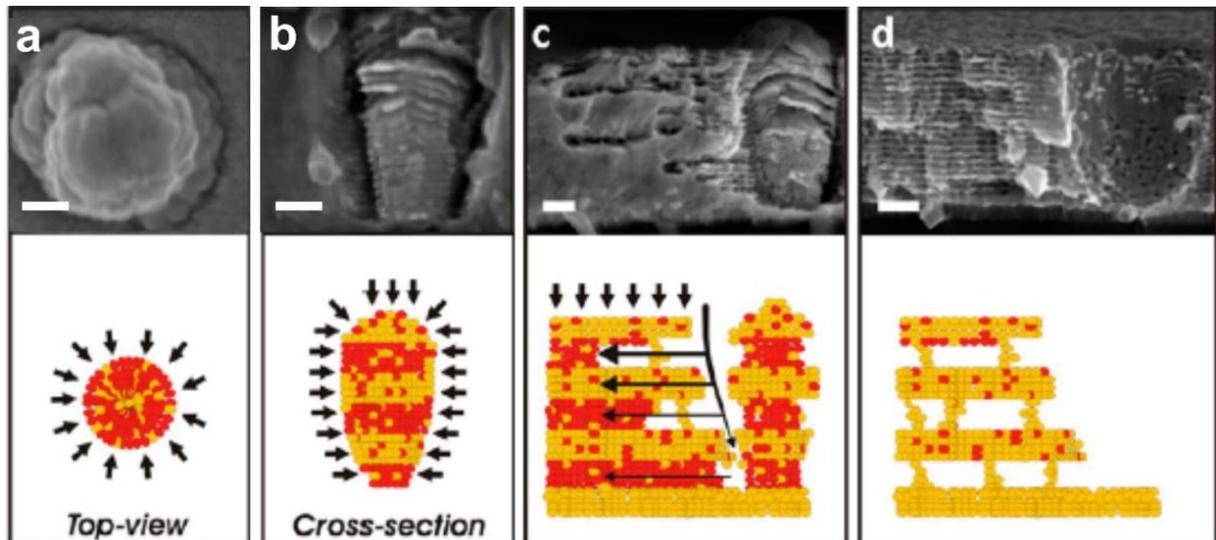


Figure 3.9. Images MEB et schéma correspondant illustrant le mécanisme de gravure latérale qui se déroule près d'une colonne pour différents temps de désalliage : (a, b) 0,5 min, (c) 1 min et (d) 5 min. Le taux initial d'or dans la couche mince initiale d'Au-Cu est de 24 at.% d'or. Les flèches noires utilisées dans le schéma montrent les chemins de propagation de l'acide nitrique, alors que les couleurs rouge et jaune représentent le cuivre et l'or, respectivement. Echelle : 100 nm.

Pour des couches minces désalliées pendant 0,5 min dans l'acide nitrique, nous remarquons la présence des mêmes défauts à la surface de l'échantillon (**Figure 3.9a**) qui peuvent être décrits comme des colonnes séparées du reste du film (**Figure 3.9b**). Nous constatons que la gravure s'effectue à l'interface de ces colonnes avec le reste de la couche. Nous observons aussi une structure nanoporeuse en multicouche qui apparaît après 0,5 min de désalliage. Nous interprétons ces résultats de la manière suivante : la large distance entre les colonnes et le film joue un rôle important comme canal permettant à l'acide nitrique de diffuser rapidement dans la couche. Nous observons également un désalliage rapide de la colonne. Nous pouvons expliquer ce phénomène par le fait que la colonne soit entièrement entourée par la solution d'acide nitrique (**Figure 3.9b**) qui doit, sans doute, amplifier la vitesse de dissolution du cuivre en comparaison à une couche mince. Ceci expliquerait pourquoi le procédé de gravure des colonnes est plus rapide que la gravure du reste du film.

Pour 1 min de désalliage, la propagation de l'acide nitrique se déroule à travers les canaux présents autour des colonnes (**Figure 3.9c**). Nous pouvons remarquer que la gravure latérale est plus rapide à la surface du film et devient de plus en plus lente lorsque l'on se rapproche de l'interface entre le film et le substrat. Cet effet est lié à la géométrie des canaux plus larges vers la surface du film et qui rétrécissent en s'approchant vers l'interface avec le substrat. Lorsque le temps de désalliage atteint 5 min, la structure en multicouches est observée dans toute la couche autour des colonnes

(**Figure 3.9d**). Nous pouvons également remarquer que les colonnes ne sont plus présentes ; cette disparition brusque des colonnes peut être expliquée par leurs délaminations pendant le processus de désalliage ou pendant le clivage de l'échantillon avant l'analyse MEB. Nous avons donc proposé un scénario de désalliage permettant d'expliquer la formation de structure en multicouche en fonction des observations réalisées dans cette partie.

3.3. Système binaire argent-aluminium (Ag-Al)

Après avoir étudié le désalliage du système binaire Au-Cu, nous allons nous intéresser à l'étude du système argent-aluminium (Ag-Al). Très peu d'études ont été reportées dans la littérature sur le développement de la porosité avec cet alliage. Nous allons étudier l'influence des paramètres de dépôt par co-pulvérisation, i.e. la composition de l'alliage et la température de dépôt, sur la morphologie initiale des couches ainsi que sur le processus de désalliage. Cette étude a été réalisée dans le cadre du stage de W. Txia Cha Heu que j'ai encadré. Le procédé de gravure par corrosion libre a été utilisé dans le cadre de ce travail. Le même protocole utilisé dans le cas du système Au-Cu a été adopté. Le désalliage par corrosion libre dans une solution d'acide a été réalisé en immergeant les échantillons d'alliage Ag-Al dans une solution d'acide chlorhydrique (HCl) à 0,5 mol.L⁻¹. Le choix de la concentration a été effectué après des tests de désalliage à d'autres concentrations :

- i) Pour des concentrations plus importantes en HCl (i.e. 5 mol.L⁻¹), une délamination des couches minces a été observée ;
- ii) Pour des concentrations plus faibles d'HCl (i.e. 0,1 mol.L⁻¹), une cinétique trop lente a été remarquée.

Lorsque l'aluminium est exposé à l'HCl, il s'oxyde en Al³⁺ et l'HCl est réduit en Cl⁻. Cette dissolution préférentielle d'Al permet de former des couches d'argent nanoporeux. Lors de la dissolution de l'aluminium, la surface est directement passivée par une couche de chlorure d'argent (AgCl). En fait, les ions chlorure (Cl⁻) présents dans la solution tendent à réagir avec les atomes d'argent en surface afin de former une fine couche de passivation d'AgCl.^{182,183} Si la concentration en HCl est trop importante, cette couche d'AgCl peut être dissoute sous forme d'[AgCl₂]⁻ ; dans ce cas la fine couche de passivation d'AgCl est donc totalement gravée ce qui ne permet pas de préserver l'argent contre l'attaque chimique rendant impossible l'obtention de couches d'Ag nanoporeux.¹⁸²

3.3.1. Influence de la composition initiale de l'alliage

Dans un premier temps, nous avons étudié l'impact de la composition initiale des couches minces d'Ag-Al sur le procédé de désalliage. Pour cette étude, aucun chauffage intentionnel n'a été appliqué pendant le dépôt des couches. Des couches minces avec trois compositions d'argent ont été déposées en choisissant d'une façon appropriée les puissances appliquées sur les cibles afin d'obtenir des compositions de 23, 40 et 50 at.% d'argent dans l'alliage initial.

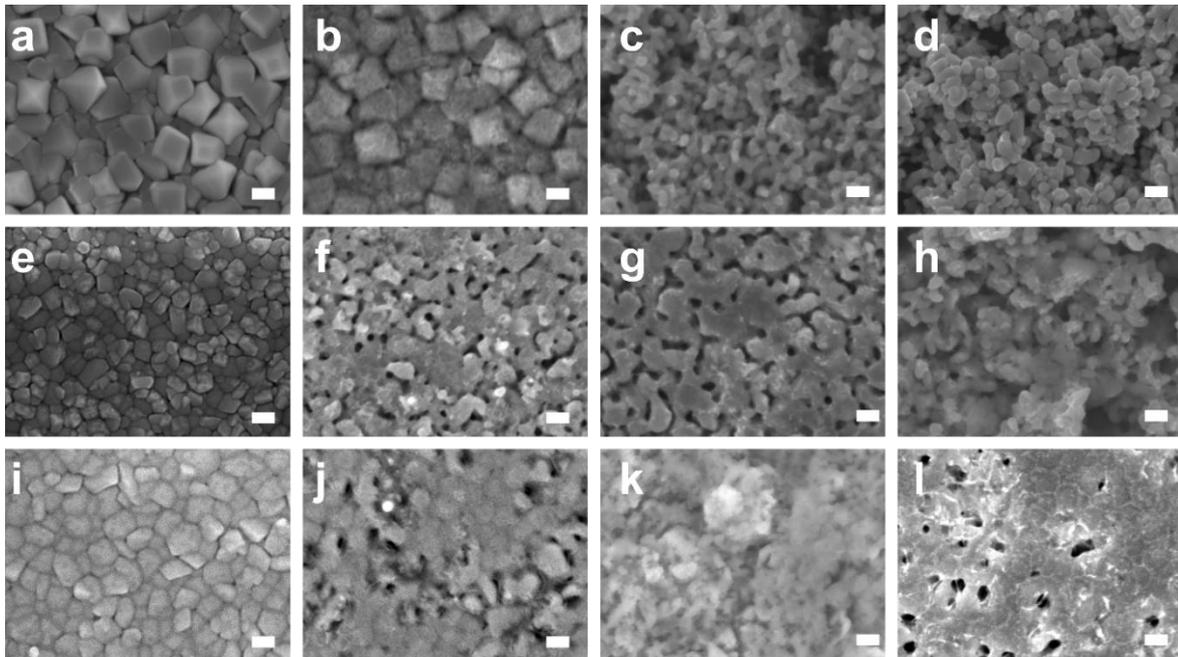


Figure 3.10. Images MEB montrant l'évolution de la morphologie de surface des films minces d'Ag-Al pour différents taux d'argent avec une rotation de 5 tours/min et pour différents temps de désalliage par corrosion libre dans l'HCl à 0,5 mol.L⁻¹. Trois compositions initiales d'argent ont été choisies : (a-d) 23 at.%, (e-h) 40 at.%, et (i-l) 50 at.%. La première colonne correspond aux images MEB obtenues sur les couches minces après dépôt (avant désalliage). La seconde (h, f, et j), la troisième (c, g, et k), et la quatrième (d, h, et l) colonne correspondent à un désalliage pendant 5, 10 et 20 min, respectivement. Echelle : 100 nm.

L'observation de la surface de l'échantillon contenant initialement 23 at.% d'Ag avant désalliage montre une couche composée de nanocubes (**Figure 3.10a**). Après un désalliage de 5 min, des nanopores apparaissent sur la surface de ces nanocubes (**Figure 3.10b**). En augmentant le temps du traitement à 10 min, les grains de forme cubique ont disparu laissant place à une surface nanoporeuse (**Figure 3.10c**). Pour un désalliage de 20 min, la transformation de la couche est complète laissant entrevoir les nanoligaments de la membrane métallique d'argent (**Figure 3.10d**).

Initialement, l'échantillon de 40 at.% d'Ag montre une surface constituée de grains bien définis (**Figure 3.10e**). Un désalliage de 5 min forme des nanopores localisés au niveau des joints de grains (**Figure 3.10f**). La couche compacte qui couvre quelques régions à la surface de nos échantillons est attribuée à la précipitation d'AgCl formée à la surface pendant le procédé de désalliage. Une augmentation de la durée de traitement à 10 min abouti à la formation d'un film nanoporeux (**Figure**

3.10g). Après 20 min de désalliage, la **Figure 3.10h** dévoile la structure spongieuse de l'échantillon constitué de nanoligaments.

L'échantillon de 50 at.% d'Ag met en évidence une structure granulaire plus dense (**Figure 3.10i**). Un désalliage de 5 et 10 min révèle la formation de nanopores (**Figure 3.10j**) et de nanoligaments (**Figure 3.10k**). Cependant un traitement de 20 min montre la formation d'une couche de passivation contenant quelques nanopores (**Figure 3.10l**).

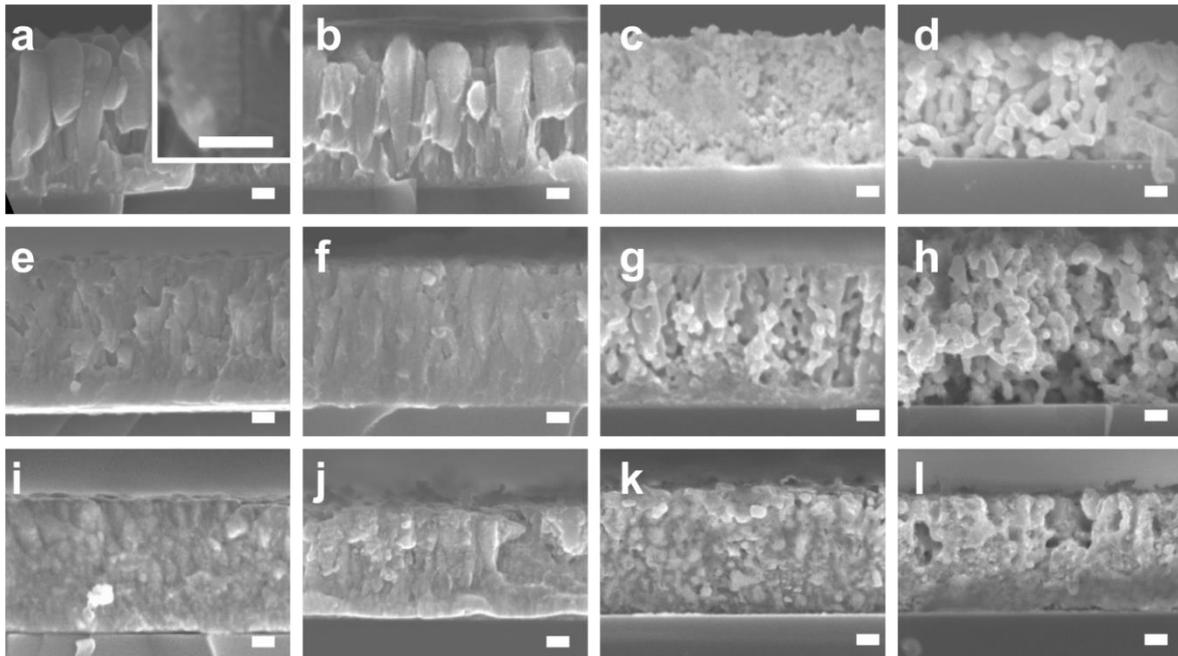


Figure 3.11. Images MEB en coupe des couches minces d'Ag-Al avec une rotation de 5 tours/min : après dépôt (a, e et i) après 5 min (b, f et j), 10 min (c, g, et k), et 20 min (d, h et l) de désalliage par corrosion libre dans une solution d'HCl à 0,5 mol.L⁻¹. Des films avec trois compositions initiales ont été sélectionnés : 23 at. % (a-d), 40 at.% (e-h), et 50 at.% (i-l).

L'agrandissement dans l'image (a) montre la structure multicouche des colonnes. Echelle : 100 nm.

Afin d'observer sous un nouvel angle la morphologie des échantillons Ag-Al, des images MEB en coupe ont été effectuées (**Figure 3.11**). Sans traitement, l'échantillon contenant 23 at.% Ag montre une couche composée de colonnes dont la partie supérieure pointue est en adéquation avec la **Figure 3.10a**. De plus, une structure en multicouche est observée. Cette structure a été étudiée en détail dans le paragraphe précédent dans le cas de l'alliage Au-Cu. Elle est attribuée à la rotation du substrat pendant le dépôt. Nous pouvons constater que cinq minutes de désalliage ne suffisent pas à changer radicalement la morphologie de ces couches (**Figure 3.11b**). Après 10 min de traitement (**Figure 3.11c**), la morphologie colonnaire de la couche évolue et laisse apparaître une structure nanoporeuse. Les nanoligaments constituant la couche s'épaississent lors du désalliage de 20 min (**Figure 3.11d**).¹⁸⁴

Initialement (**Figure 3.11e**) et après 5 min de désalliage (**Figure 3.11f**), l'échantillon contenant un taux initial d'aluminium de 40 at.% dévoile une structure plus désordonnée et plus dense que la précédente. Après 10 min de traitement, la couche a été totalement gravée laissant apparaître des nanopores et des nanoligaments (**Figure 3.11g**). La taille des nanoligaments devient plus importante

avec l'augmentation du temps de désalliage (**Figure 3.11h**). L'échantillon contenant 50 at.% Ag présente une morphologie granulaire (**Figure 3.11i**). Un désalliage de 5 min montre que la gravure s'effectue initialement en surface de l'échantillon (**Figure 3.11j**) pour ensuite attaquer en profondeur couche par couche le matériau (**Figure 3.11k**). Après 20 min de traitement, la **Figure 3.11l** met en évidence le phénomène de passivation qui rend difficile la gravure en profondeur (**Figure 3.10l**).

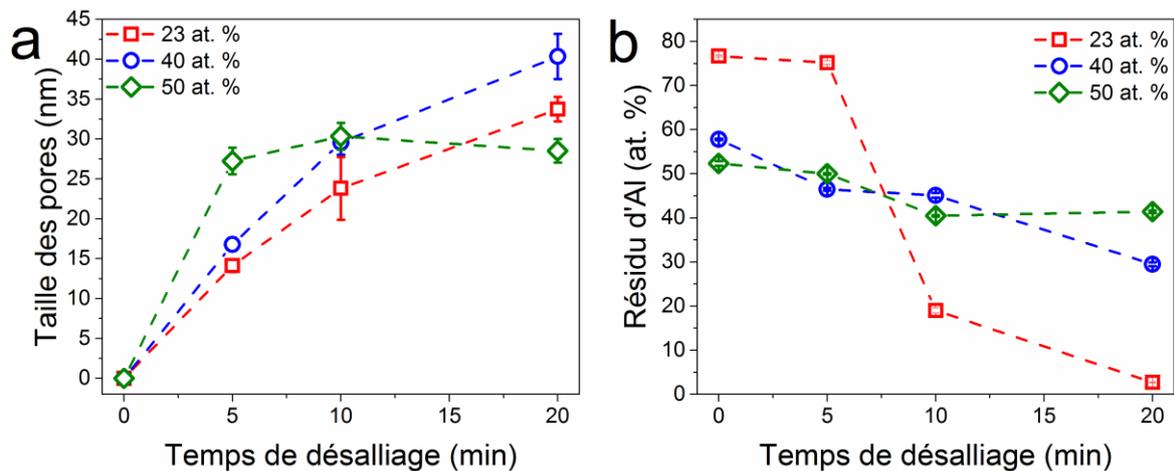


Figure 3.12. Evolution de la taille des nanopores (a) et du résidu d'aluminium (b) en fonction du temps de désalliage pour différents taux d'argent : (carré rouge) 23 at.%, (cercle bleu) 40 at.%, et (losange vert) 50 at.%. La taille des nanopores a été déterminée à partir de l'image MEB de la surface des échantillons tandis que le résidu d'aluminium a été évalué par EDS. L'écart type en EDS est d'environ 1,1 at.%.

Pour évaluer la taille des nanopores, une analyse statistique a été réalisée sur les images MEB de la surface des échantillons (**Figure 3.12**). La taille des nanopores reportée correspond à celle induite par le désalliage et ne prend pas en compte la porosité observée entre les colonnes à l'état initial. Pour les échantillons avec 23 at.% d'argent initial, le résidu d'aluminium reste stable (environ 76 at.%) pendant les 5 premières minutes de désalliage. Une baisse importante du résidu d'aluminium à 19 at.% après 10 min de désalliage est ensuite observée. Après 20 min de désalliage, le résidu d'aluminium devient négligeable (environ 2 at.%). Le comportement stable observé pendant les 5 premières minutes de désalliage est attribué à la présence de la couche de passivation d'argent formée pendant les premières minutes de désalliage qui empêche la diffusion de l'acide à travers la couche d'alliage. La subite baisse du résidu d'aluminium est due à la destruction de cette couche de passivation permettant d'accélérer la diffusion de l'acide dans la couche ce qui induit une dissolution rapide de l'aluminium. Conformément à la littérature, il est attendu que la destruction de la couche de passivation se produit après différents temps de gravure en fonction du taux d'argent dans la couche mince ; elle se produit plus tôt pour les échantillons avec peu d'argent à l'état initial et augmente avec l'augmentation du taux d'argent.¹⁸⁵ Nous pouvons observer que la taille des nanopores augmente de façon linéaire de 14 à 34 nm lorsque le temps de désalliage augmente (**Figure 3.12**). Une évolution similaire est observée pour les échantillons avec 40 at.% d'argent. Dans ce cas, la plus grande taille de nanopores atteinte est de 40 nm. Pour les échantillons avec 50 at.% d'argent initial, la taille des

nanopores augmente jusqu'à 27 nm après 5 min de désalliage et devient constante après 20 min de désalliage. Ce phénomène peut être attribué à la passivation de la surface par l'AgCl discutée précédemment. Il est important de noter ici que la taille des nanopores est limitée à celle observée à la surface des échantillons. Pour les couches minces avec 40 at.% d'argent initial, le résidu d'aluminium diminue de 60 à 30 at.% lorsque le temps de désalliage passe à 20 min. Comparé aux conditions précédentes, le résidu d'aluminium dans la couche mince est trois fois supérieur ce qui indique que la dissolution de l'aluminium devient plus difficile lorsque le taux d'argent initial augmente ; ce phénomène est cohérent avec l'évolution morphologique observée précédemment, et est attribuée dans notre cas à la passivation de la surface par l'AgCl.¹⁸² Le procédé de désalliage devient donc plus lent lorsque le taux d'argent initial augmente à 50 at.% à cause du phénomène de passivation qui devient plus significatif. Dans ce cas, un désalliage de 20 min n'est pas suffisant pour retirer la majorité de l'aluminium du film (environ 40 at.% d'aluminium reste présent dans la couche).

3.3.2. Influence de la température du substrat

Après avoir modifié le taux d'argent, nous allons étudier l'influence de la température de dépôt de l'alliage Ag-Al sur la morphologie des couches. L'impact de la morphologie des couches d'Ag-Al sur le procédé de désalliage a été également exploré. Les températures considérées sont similaires à celles utilisées dans le cas du système Au-Cu afin de pouvoir comparer les résultats obtenus sur ces deux systèmes binaires. Pour cette étude, les puissances appliquées sur les cibles ont été fixées à des valeurs constantes permettant d'obtenir des couches avec une concentration de 23 at.% d'argent.^{178,186} Deux températures ont été sélectionnées : 130 et 360°C correspondant respectivement à 0,2 et 0,6 fois la température de fusion (T_f) de l'alliage Ag-Al à 23 at.% d'argent.¹⁷⁹

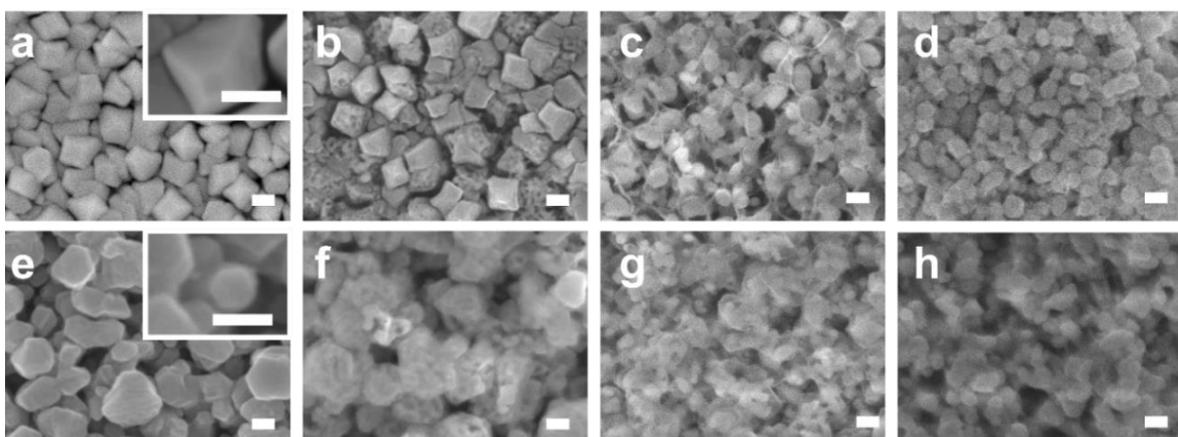


Figure 3.13. Images MEB de la surface montrant l'évolution de la morphologie des couches minces d'alliage Ag-Al avec 23 at.% d'argent déposées à différentes températures et avec une vitesse de rotation de 5 tours/min en fonction du temps de désalliage par corrosion libre dans l'acide chlorhydrique à 0,5 mol.L⁻¹. Température de dépôt : (a-d) 130 °C ou (e-h) 360 °C. La première colonne (a, e) correspond aux images MEB des couches minces après croissance (avant désalliage). La seconde (b, f), la troisième (c, g) et la quatrième (d et h) colonne correspond à un temps de désalliage de 5, 10 et 20 min, respectivement. Echelle : 100 nm.

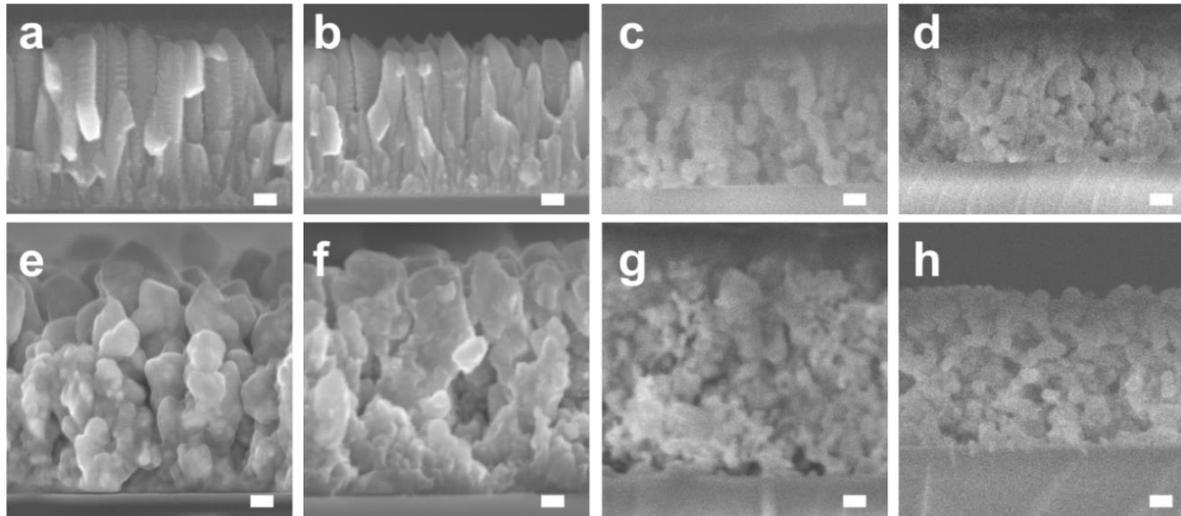


Figure 3.14. Images MEB en coupe des couches minces d'alliage Ag-Al avec 23 at.% d'argent initial avec une rotation de 5 tours/min : avant désalliage (a, e) et après désalliage par corrosion libre dans une solution d'acide chlorhydrique à 0,5 mol.L⁻¹ : (b, f) 5 min, (c, g) 10 min et (d, h) 20 min. Les films ont été déposés à : (a-d) 130 °C et (e-h) 360 °C. Echelle : 100 nm.

Les images MEB de la surface (**Figure 3.13**) et en coupe-transverse (**Figure 3.14**) de ces couches illustrent l'évolution en fonction du temps de désalliage. L'échantillon élaboré à 130 °C montre une structure colonnaire identique à un échantillon synthétisé sans chauffage (**Figure 3.13a** et **Figure 3.14a**). Un désalliage de 5 min aboutit à la formation de nanopores sur les colonnes (**Figure 3.13b** et **Figure 3.14b**). Après 10 min de traitement, la forme des colonnes et des grains n'est plus décelable. La couche est entièrement constituée de nanoligaments et de nanopores (**Figure 3.13c** et **Figure 3.14c**) qui s'accroissent avec le temps de gravure (**Figure 3.13d** et **Figure 3.14d**). La structure ligamentaire obtenue après 20 min de désalliage est différente de celle obtenue pour les couches minces d'au-Cu désalliées. En effet, la structure nanoporeuse d'or obtenue après désalliage d'au-Cu possède une structure homogène nanoporeuse. En surface, nous distinguons aisément les nanopores et les nanoligaments interconnectés. Pour l'alliage d'Ag-Al, la structure semble ligamentaire quand nous l'observons en coupe mais aucun réseau de nanoligaments interconnectés n'est visible en surface alors que c'est le cas pour l'or ; nous observons seulement les sommets des nanoligaments qui émergent. Cela peut être dû à la formation d'AgCl en surface qui passive la structure pendant la gravure et donc fige la structure ligamentaire créée lors des premiers instants de désalliage.¹⁸²

Une couche réalisée à 360 °C dévoile une structure colonnaire (**Figure 3.13e**) constituée de grains octaédriques et sphériques (**Figure 3.14e**). Même si le temps de dépôt reste constant pour toutes les conditions, l'épaisseur du film est deux fois plus importante (900 nm) par rapport à celle des films déposés à température ambiante (500 nm) ; la largeur moyenne des colonnes dans ce cas est d'environ 140 nm. Nous remarquons que la distance entre les colonnes est plus importante que pour les conditions précédentes. Cette observation n'est pas cohérente avec la description de l'évolution des morphologies des films données dans le diagramme de Thornton. Lorsque la température de dépôt

augmente, les morphologies devraient devenir plus denses comme observé dans l'étude sur l'alliage Au-Cu.¹⁸⁷

Afin de comprendre les mécanismes à l'origine du changement d'épaisseur lorsque la température augmente, des analyses complémentaires doivent être réalisées. Ces analyses n'ont pas pu être réalisées pendant ces travaux de thèse par manque de temps. Cependant nous pouvons émettre l'hypothèse suivante : la différence de morphologie entre les deux systèmes binaires, peut être due à la croissance anormale des grains d'aluminium et de ces alliages lors du dépôt.^{187,188} La croissance anormale des grains correspond à la croissance rapide de certains grains par rapport aux autres conduisant à une croissance de couches minces avec une distribution de taille de grains bimodale.^{187,189,190} Les grains de plus grande taille peuvent donc masquer la croissance des petits grains.¹⁹¹ Cet effet est probablement amplifié par l'incidence oblique du flux des espèces combinées à la rotation du substrat pendant le dépôt. En effet, lorsque le dépôt est réalisé en géométrie cofocale, un effet d'ombrage apparaît pendant le dépôt. De plus, il a été démontré dans les travaux de thèse de L. Donero que la rotation du substrat avait une influence sur l'épaisseur du dépôt lorsque la température du substrat est modifiée.¹⁹² Cette augmentation d'épaisseur a été attribuée au fait qu'un métal pulvérisé qui arrive sur une surface en rotation avec un angle oblique engendre une grande distance entre les colonnes.¹⁹³ Ceci conduit à des films peu denses avec des morphologies inhabituelles.¹⁹¹

Si nous nous intéressons maintenant au désalliage de ces films, après un traitement de 5 min, aucune gravure n'est observable (**Figure 3.13f** et **Figure 3.14f**). Un traitement de 10 min donne un caractère nanoporeux au film qui s'accroît après 20 min de désalliage (**Figure 3.13g-h** et **Figure 3.14g-h**).

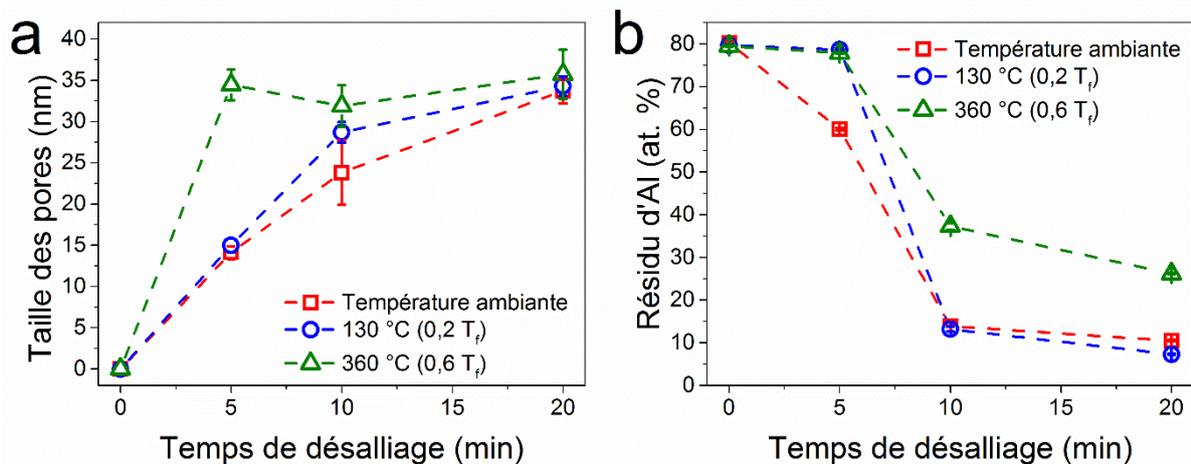


Figure 3.15. Evolution de (a) la taille de nanopores et (b) du résidu d'aluminium en fonction du temps de désalliage pour des couches minces d'alliage Ag-Al à différentes températures de dépôt : température ambiante, 130°C et 360°C. L'écart type pour les valeurs de résidu d'aluminium est de 1,1 at.%.

Afin d'évaluer la taille des nanopores, une étude statistique basée sur les images MEB de la surface est réalisée et représentée sur la **Figure 3.15a**. La taille des nanopores reportée correspond à

celle induite par le désalliage et ne prend pas en compte la porosité observée entre les colonnes à l'état initial. La taille des nanopores augmente avec la durée de désalliage passant de 15 à 30 nm après un traitement de 20 min. Pendant ce temps, le taux d'aluminium diminue de 75 à 10 at.%. Le chauffage durant le dépôt produit une légère dilatation des nanopores après quelques minutes de désalliage, mais généralement, quelque soit la température de dépôt les courbes sont similaires. Cette tendance révèle la faible influence de la température de dépôt vis-à-vis de la formation des nanopores dans le cas du système Ag-Al. Nous pouvons constater que la taille des nanopores est indépendante de la morphologie initiale des couches.

De manière générale, un désalliage donne lieu à la formation d'un réseau nanoporeux. Selon la composition chimique initiale des échantillons, la morphologie varie et le désalliage se déroule différemment. La structure colonnaire des échantillons autorise l'acide à s'introduire au sein de la couche via les défauts comme décrit précédemment pour l'alliage Au-Cu. Pour l'alliage Ag-Al, plus le taux d'aluminium est élevé et plus la structure des couches déposées devient dense. Par conséquent, la diffusion de l'acide à l'intérieur du matériau devient difficile menant à un désalliage incomplet. Dans la littérature, Qiu et al. ont noté qu'un taux d'aluminium supérieur à 40 at. % provoquait un désalliage incomplet de l'échantillon.¹⁴²

3.4. Création de couches lamellaires d'or nanoporeux

Dans cette partie, nous allons étudier s'il est possible de réaliser des couches lamellaires d'or nanoporeux à partir d'un empilement de lamelles alternées d'or pur et de cuivre pur (**Figure 3.16**). Dans cette étude, nous étudierons les effets de l'épaisseur des lamelles d'or et de cuivre sur la morphologie finale obtenue après gravure préférentielle des lamelles de cuivre.

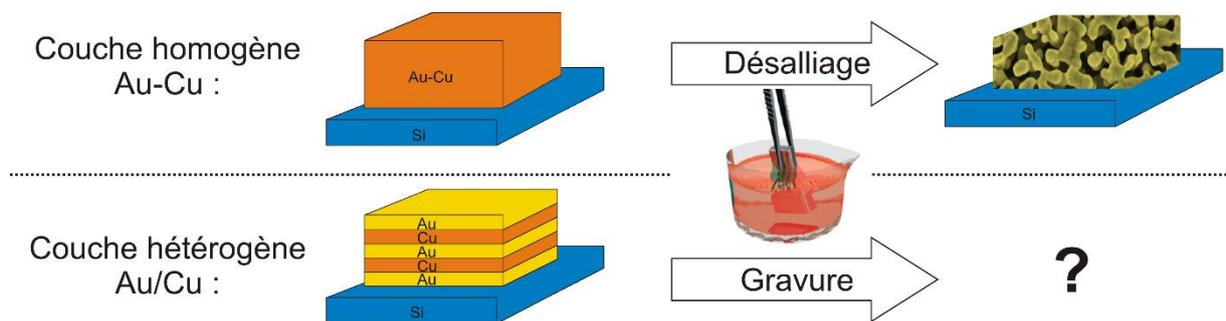


Figure 3.16. Schéma exposant la problématique développée dans cette section. (En haut) Désalliage d'une couche mince homogène d'alliage Au-Cu conduisant à la formation d'une couche d'or nanoporeux ; (en bas) Gravure d'une couche hétérogène composée d'un empilement de couche d'Or et de Cu.

3.4.1. Caractérisation des échantillons avant gravure

Dans un premier temps, nous avons caractérisé la morphologie de l'empilement de lamelles avant gravure. Un échantillon avec des lamelles de 8 nm d'or et 30 nm de cuivre a été utilisé avec 5 ou 10 empilements d'Au/Cu en fonction des différentes analyses menées sur ces échantillons.

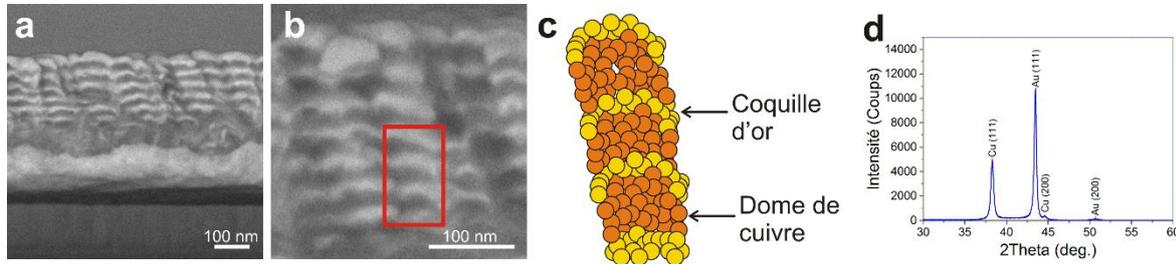


Figure 3.17. Images MEB en mode électrons rétrodiffusés à (a) faible et (b) fort grandissement d'un empilement de lamelles en coupe constituée d'une alternance de 10 couches Au/Cu. (c) Illustration d'une partie de la colonne entourée en rouge sur l'image MEB dans b. Les lamelles d'or ont une épaisseur de 8 nm. Les lamelles de cuivre ont une épaisseur de 30 nm. (d) Analyse DRX correspondant à l'empilement après dépôt.

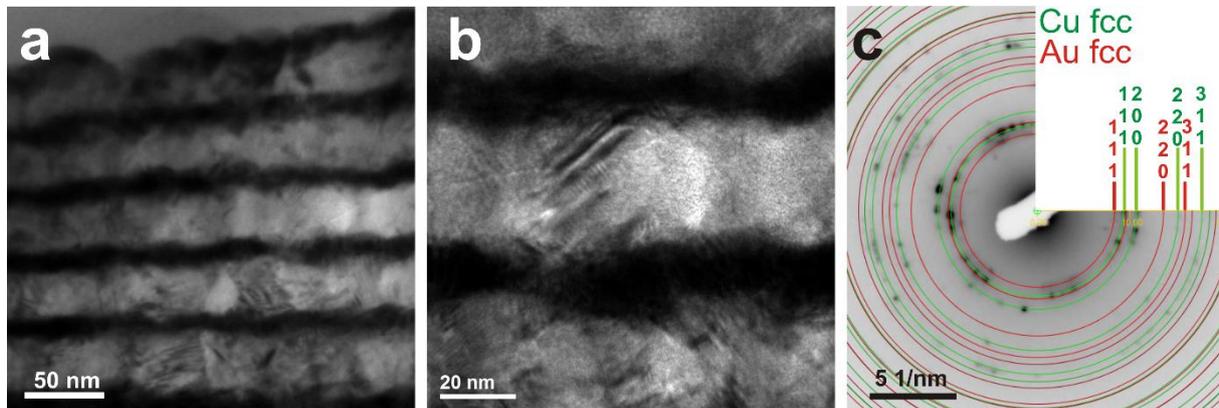


Figure 3.18. Image MET en coupe à (a) faible et (b) haute résolution de la structure lamellaire après dépôt d'un empilement de lamelles d'or de 8 nm et une lamelle de cuivre de 60 nm. (c) Cliché de diffraction électronique réalisé sur l'échantillon et indexation des anneaux de diffraction principaux à partir de la base de données JCPDS.

L'image MEB en coupe transverse en mode d'électrons rétrodiffusés (**Figure 3.17a**) montre clairement la structure lamellaire de cet empilement constitué d'une alternance de lamelles d'or (claire) et de cuivre (sombre). En examinant de plus près cette image en coupe (**Figure 3.17b**), nous pouvons identifier des colonnes qui s'étendent tout le long de l'épaisseur du film. Plus précisément, une colonne peut-être décrite comme étant un pilier constitué d'un empilement de dômes de cuivre couverts par une coquille d'or (**Figure 3.17c**). Dû à sa faible épaisseur en comparaison à celle du cuivre (8 nm d'or contre 30 nm de cuivre), le dépôt d'or en surface recouvre les colonnes et forme une morphologie ondulée qui suit la morphologie colonnaire du cuivre.^{194,195} Sur le diagramme de diffraction des rayons X (DRX) en mode Bragg-Brentano (**Figure 3.17d**) de cet échantillon, nous pouvons identifier des pics qui correspondent uniquement aux phases cristallines cubiques faces centrées de l'or et du cuivre. Nous remarquons que les lamelles d'or ainsi que celles de cuivre possèdent une orientation préférentielle suivant les plans (111). Nous pouvons également constater qu'aucune phase d'alliage Au-Cu (AuCu_3 , AuCu ou Au_2Cu_3) n'est, par conséquent, présente dans le

matériau révélant que la couche est bien constituée d'un empilement de lamelles d'or et de cuivre pur sans qu'il n'y ait de formation de phases cristallines d'alliages Au-Cu en comparaison aux couches d'alliage Au-Cu déposées par co-pulvérisation.¹⁷⁵

Afin de confirmer ces résultats DRX, nous avons effectué une analyse par MET de la coupe transverse de ce même échantillon (**Figure 3.18**). Sur l'image MET à faible grandissement (**Figure 3.18a**), la structure en lamelle est clairement visible mettant en évidence la structure ondulée des lamelles d'au similaire à celle identifiée par MEB. Cette morphologie a également pu être observée pour le dépôt d'empilements d'autres types de matériaux reportés dans la littérature.¹⁹⁶ A plus fort grandissement (**Figure 3.18b**), la structure semble cristallisée. Une analyse par diffraction électronique (**Figure 3.18c**) a été également réalisée sur cet échantillon. Les anneaux observés sur le cliché de diffraction reflètent la nature polycristalline des lamelles. Ils peuvent être associés aux différents plans cristallins de la phase cubique à faces centrées de l'or et du cuivre. Ces analyses confirment l'absence des phases cristallines d'alliages Au-Cu des couches.

3.4.2. Influence du temps de gravure

Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence du temps de gravure sur la morphologie finale des empilements d'au/cu. Cette étude a été réalisée sur des structures constituées de lamelles d'or de 8 nm et de lamelles de cuivre avec des épaisseurs qui varient entre 30 et 90 nm. Toutes les structures ont une évolution relativement similaire en fonction du temps de gravure. Une structure initiale avec 8 nm d'or et 30 nm de cuivre a été choisie pour être présentée dans ce manuscrit. Le temps d'exposition à l'acide nitrique a varié entre 10 s et 5 h (**Figure 3.19**).

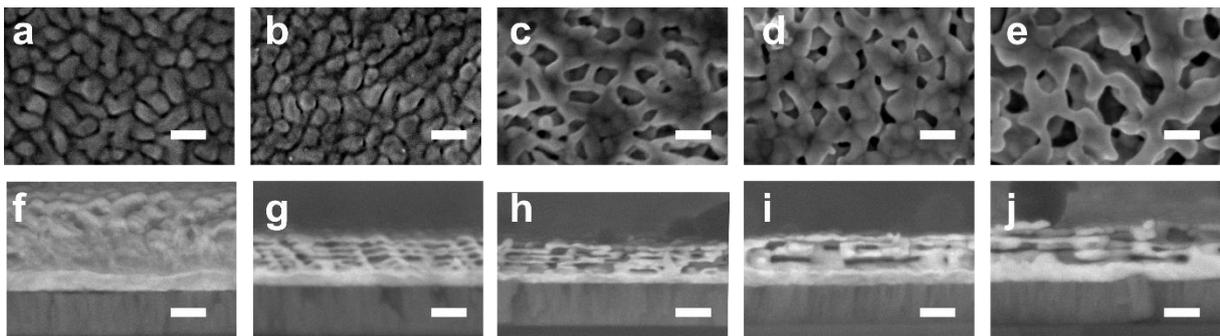


Figure 3.19. Image MEB (a-e) de la surface et (f-j) de la coupe des échantillons avec 8 nm d'or et 30 nm de cuivre (a, f) avant gravure, (b, g) après 10 s, (c, h) 1 h, (d, i) 2 h et (e, j) 5 h de gravure dans l'acide nitrique à 16 mol.L⁻¹.

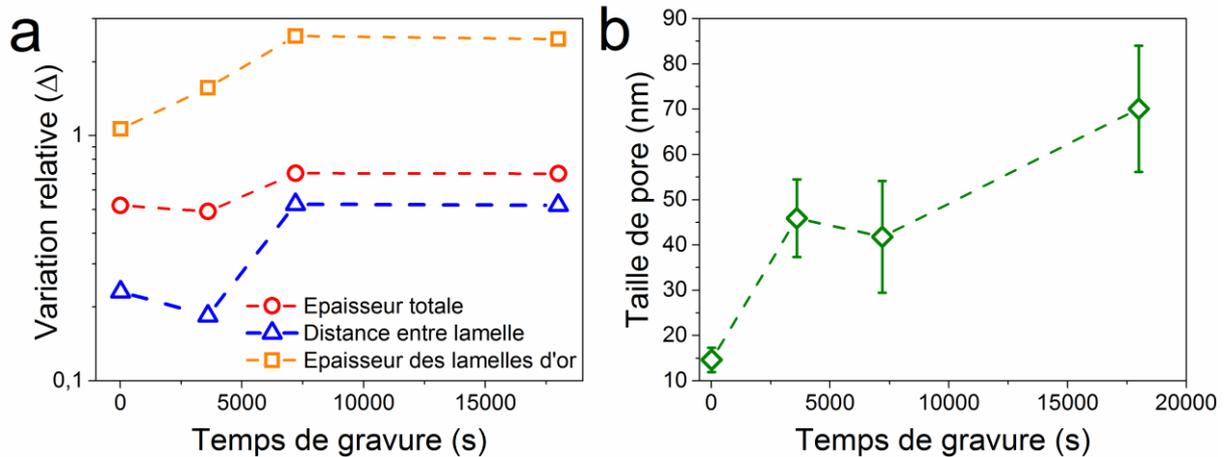


Figure 3.20. (a) Influence du temps de gravure sur la variation relative de la distance entre lamelle, de l'épaisseur de la lamelle d'or et de l'épaisseur globale de la couche. (b) Influence du temps de gravure sur la taille des nanopores. L'échantillon est composé de 8 nm d'or et 30 nm de cuivre initial et gravé dans une solution d'acide nitrique à 16 mol.L⁻¹.

Sur les images MEB en surface (**Figure 3.19a**), nous observons les sommets des colonnes formant la couche (**Figure 3.19f**). Après un temps de gravure de 10 s, aucune nanoporosité n'est observée en surface (**Figure 3.19b**). Cependant, en examinant la coupe transverse de cette couche nous pouvons constater la formation d'une structure lamellaire (**Figure 3.19g**) constituée d'un empilement de lamelles d'or séparées les unes des autres par du vide. Ce vide est généré suite à la gravure sélective de lamelles de cuivre et donne un aspect nanoporeux à travers l'épaisseur de la couche. Contrairement au désalliage d'un alliage homogène présenté dans les sections précédentes, dans ce cas nous pouvons constater que la dissolution des lamelles de cuivre est extrêmement rapide (de l'ordre d'une dizaine de secondes). En effet, le résidu de cuivre dans la couche analysée par EDS est d'environ 1 at.% après 10 s de gravure puis s'annule pour les temps de gravure plus importants. Après 1 h de gravure, la morphologie en surface évolue vers une morphologie nanoporeuse constituée de nanoligaments interconnectés (**Figure 3.19c**). Nous pouvons constater qu'à ce niveau les lamelles d'or ne sont plus parfaitement alignées et continues ce qui indique la présence de lamelles nanoporeuses à travers la couche (**Figure 3.19h**). Après 2 h de gravure, les nanoligaments coalescent et deviennent plus épais (**Figure 3.19d**). La structure lamellaire nanoporeuse reste inchangée à travers la couche, cependant un épaissement des lamelles d'or peut être remarqué (**Figure 3.19i**). Enfin après 5 h de gravure, la taille des nanopores en surface est plus importante comparée aux conditions précédentes (**Figure 3.19e** et **Figure 3.19j**). En effet, la taille des nanopores est de 40 nm après 1 h et 2 h de gravure et augmente jusqu'à 70 nm pour un temps de gravure de 5 h (**Figure 3.20b**).

L'épaisseur des lamelles d'or augmente de 8 nm à 27 nm en augmentant le temps de gravure de 10 s à 2 h. Cette épaisseur reste par la suite constante jusqu'à 5 h de gravure. L'augmentation de l'épaisseur de la lamelle d'or résulte de deux phénomènes : i) l'affaissement des lamelles d'Or suite à la dissolution brusque des lamelles de Cu qui leur sert de support et ii) la coalescence des lamelles d'Or ; ce phénomène est similaire à la coalescence des nanoligaments déroulant pendant le désalliage

des couches d’Au-Cu homogène. Cette coalescence entraîne donc l’augmentation de la taille des nanoligaments et donc une augmentation de la rugosité des lamelles d’or. L’épaisseur totale de la couche baisse de 240 nm jusqu’à 110 nm après 1 h de gravure et augmente par la suite à 170 nm après 2 h de gravure. La distance du vide entre les lamelles reste quasiment constante (12 nm) pour un temps de gravure inférieur à 1 h et elle double de valeur (~24 nm) quand le temps de gravure atteint 2 h. L’augmentation de l’épaisseur entre 1 h et 2 h est donc liée à l’augmentation de la rugosité des lamelles d’or suite à leurs épaissements induits par le phénomène de coalescence discuté précédemment. L’évolution de la variation relative $\Delta(t)$ à un instant t de ces grandeurs est présentée sur la **Figure 3.20a**. La variation relative peut-être calculée suivant l’équation **3.1** :

$$\Delta(t) = \frac{V(t)}{V(0)} \quad (3.1)$$

Dans cette équation générale, $V(t)$ peut représenter soit la distance entre les lamelles, soit l’épaisseur d’une lamelle d’or ou l’épaisseur de la couche totale à un instant t de la gravure tandis que $V(0)$ représente ces mêmes valeurs mais avant gravure.

3.4.3. Influence de l’épaisseur de la lamelle d’or

Dans cette partie, nous allons étudier l’influence de l’épaisseur initiale des lamelles d’or sur la morphologie après une gravure de 5 h dans l’acide nitrique à 16 mol.L^{-1} . Pour cette étude, nous avons fixé l’épaisseur des lamelles de cuivre à 60 nm tandis que quatre épaisseurs de lamelle d’or ont été choisies : 1, 8, 20 et 30 nm.

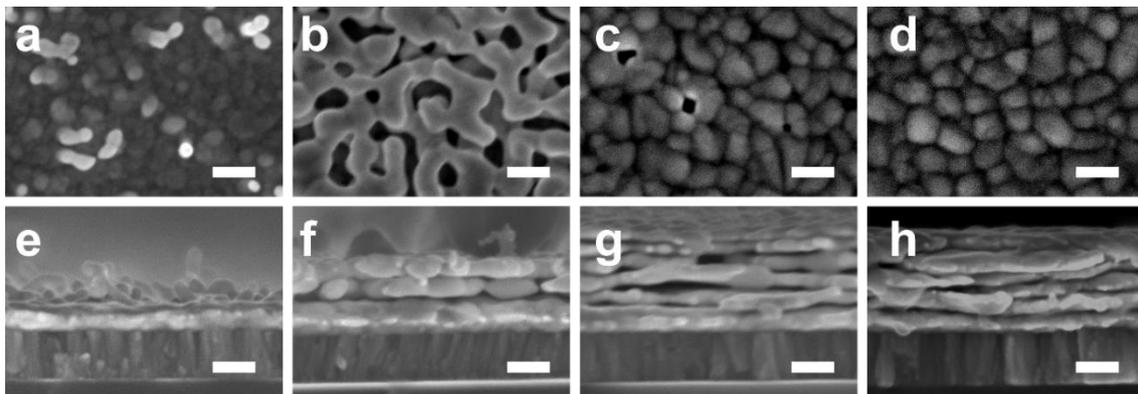


Figure 3.21. Images MEB (a-d) de la surface et (e-h) de la coupe des échantillons gravés pendant 5 h dans l’acide nitrique à 16 mol.L^{-1} avec une épaisseur de la lamelle de cuivre initial de 60 nm et une épaisseur de lamelles d’Or de : (a, e) 1 nm, (b, f) 8 nm, (c, g) 20 nm et (d-h) 30 nm. Echelle : 100 nm.

Pour une épaisseur initiale d’or de 1 nm, des petits nanoligaments sont observés en surface (**Figure 3.21a**) et la structure lamellaire présente avant gravure a complètement disparu (**Figure 3.21e**). Pour une épaisseur d’or de 8 nm (**Figure 3.21b** et **Figure 3.21f**), nous observons une structure lamellaire nanoporeuse. Pour une lamelle d’or de 20 nm, une faible porosité est observée en surface

(Figure 3.21c). Cependant, en coupe transverse (Figure 3.21g), les lamelles d'or sont visibles avec une inter-distance d'environ 36 nm et une épaisseur d'environ 20 nm. Lorsque l'épaisseur de la lamelle d'or atteint une valeur de 30 nm, aucune porosité n'est observée en surface même après 5 h de gravure (Figure 3.21d).

3.4.4. Influence de l'épaisseur de la lamelle de cuivre

Un autre paramètre qui peut être ajusté pendant le dépôt des empilements de lamelles d'Au/Cu par pulvérisation est l'épaisseur de la lamelle de cuivre.

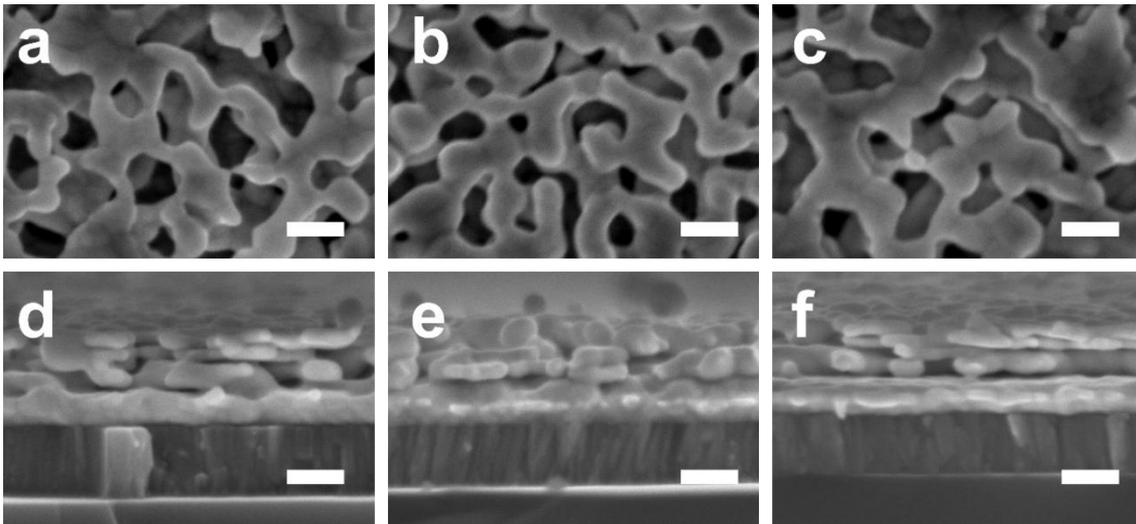


Figure 3.22. Images MEB (a-c) de la surface et (d-f) de la coupe des empilements gravés pendant 5 h dans l'acide nitrique à 16 mol.L^{-1} avec une épaisseur des lamelles d'or initiale de 8 nm et une épaisseur des lamelles de cuivre initiale de (a, d) 30 nm, (b, e) 60 nm et (c, f) 90 nm. Echelle : 100 nm.

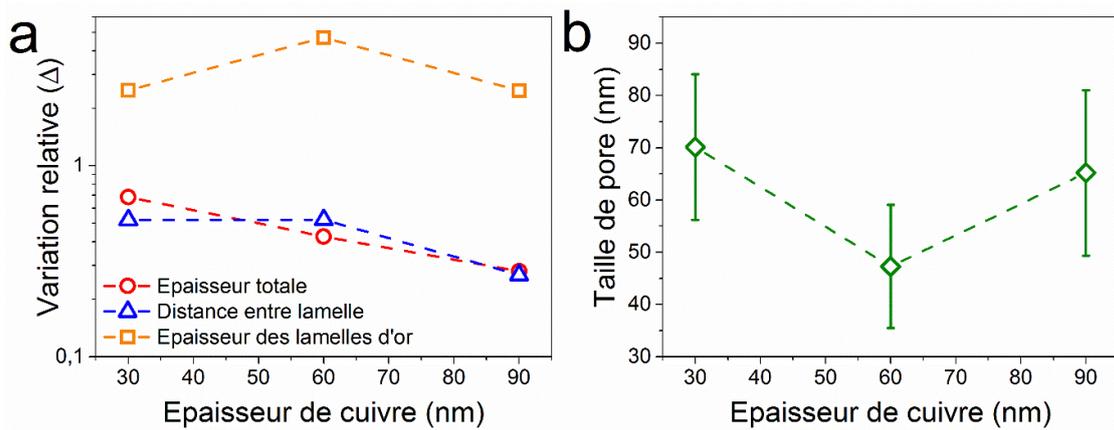


Figure 3.23. (a) Variation relative de l'épaisseur totale de la couche, de la distance entre lamelles, et de l'épaisseur des lamelles d'or en fonction de l'épaisseur de la lamelle de cuivre. (b) Influence de l'épaisseur de la lamelle de cuivre sur la taille des nanopores. L'empilement possède des lamelles d'or initiales de 8 nm. L'empilement a été gravé pendant 5 h dans l'acide nitrique à 16 mol.L^{-1} .

Dans ce paragraphe, nous allons considérer l'influence de l'épaisseur de la lamelle de cuivre sur la formation de couche lamellaire d'or nanoporeux. Pour cette étude, nous avons fixé l'épaisseur des lamelles d'or à 8 nm et nous avons fait varier l'épaisseur de la lamelle de cuivre entre 30 et 90 nm. Ces valeurs ont été choisies suite à une étude préliminaire qui a évalué la valeur maximale de la lamelle de cuivre à 90 nm avant une délamination totale de la structure. Les échantillons ont été gravés pendant 5 h dans une solution d'acide nitrique à 16 mol.L⁻¹. L'influence de l'épaisseur de la lamelle de cuivre sur la morphologie des couches lamellaires d'or nanoporeux a été étudiée par MEB (**Figure 3.22**). Une étude statistique établie sur les images MEB a permis de suivre l'évolution de l'épaisseur totale de la couche, de la distance entre lamelles (**Figure 3.23a**) ainsi que de la taille des nanopores (**Figure 3.23b**). La variation relative a été calculée grâce à l'équation (3.1).

Pour un empilement initial possédant une lamelle de cuivre de 30 nm, nous pouvons observer que la taille des nanopores est assez importante en surface (70 nm) (**Figure 3.22a**) avec des lamelles bien visibles sur la tranche de l'échantillon (**Figure 3.22d**). En augmentant l'épaisseur de la lamelle de cuivre à 60 nm, les nanopores deviennent plus petits (≈ 47 nm) (**Figure 3.22b**). L'épaisseur des lamelles d'or observées en coupe augmente considérablement de 27 à 37 nm entre 30 et 60 nm d'épaisseur de cuivre (**Figure 3.22e**). Cependant, la distance entre lamelles et l'épaisseur totale de la couche reste constante à 22 et 165 nm, respectivement. Pour un échantillon possédant une épaisseur de cuivre de 90 nm, la taille des nanopores augmente jusqu'à 65 nm et la taille des nanoligaments semble également plus importante (**Figure 3.22c**) probablement à cause du phénomène de coalescence.^{176,197} Ce phénomène est lié à l'épaississement des nanoligaments engendré par la diffusion en surface des atomes d'or. De plus, nous observons que seulement quelques lamelles peuvent être observées sur l'image en coupe de l'échantillon (**Figure 3.22f**). Plus l'épaisseur de la lamelle de cuivre est importante et plus la probabilité de délamination des lamelles d'or augmente. Une autre raison permettant d'expliquer cette observation peut être qu'il s'agit de l'affaissement et la coalescence des lamelles d'or les unes sur les autres après gravure tel que discuté dans le paragraphe **3.4.2 Influence du temps de gravure**. Cela explique également en partie l'augmentation de l'épaisseur finale des lamelles d'or après gravure par rapport à leur épaisseur initiale avant gravure.

Les trois conditions d'épaisseur de cuivre couvrent une large gamme de morphologie avec des distances entre lamelles, des tailles de nanopores ainsi que des épaisseurs de lamelles d'or différentes. Cependant, nous pouvons constater que ce paramètre n'influence que très légèrement la morphologie de la structure finale après gravure.

3.4.5. Mécanisme de formation de couches lamellaire d'or nanoporeux

A partir de l'ensemble des résultats et observations obtenus dans cette partie, nous pouvons proposer un scénario permettant d'interpréter les mécanismes de formation des couches lamellaires nanoporeuses (**Figure 3.24**).

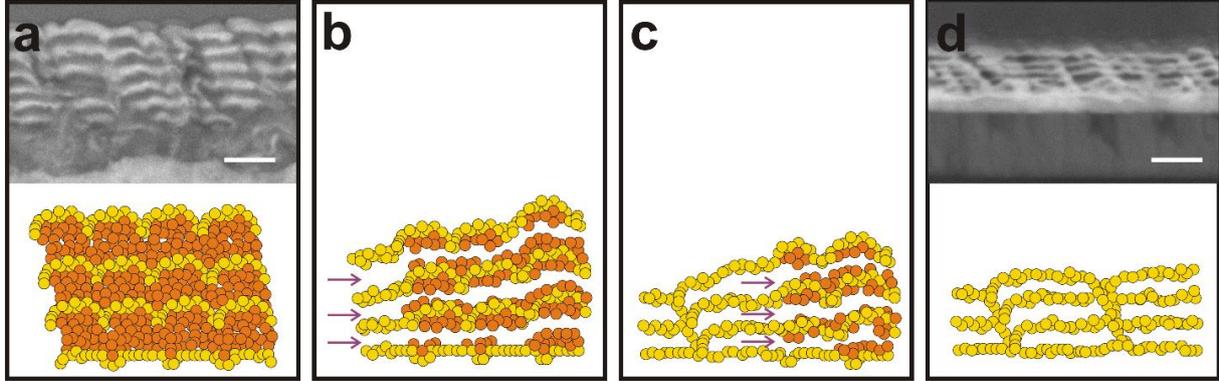


Figure 3.24. Images MEB et schéma explicatif correspondant d'un empilement de lamelles d'or pur et de cuivre pur permettant de réaliser une structure en couches minces lamellaires d'or nanoporeux. (a) Empilement après dépôt avec les sphères jaunes et les sphères rouges correspondant aux atomes d'or et de cuivre, respectivement. (b et c) Gravure des lamelles de cuivre par un flux latéral d'acide nitrique. (d) Affaissement des lamelles d'or les unes sur les autres conduisant à la création d'une structure lamellaire. Echelle : 100 nm.

L'empilement initial des lamelles d'or et de cuivre pur avant gravure est présenté sur la **Figure 3.24a**. Quand cet empilement est immergé dans la solution, l'acide nitrique se propage latéralement dans le plan des lamelles de cuivre.

Dans un premier temps, la lamelle de cuivre va être dissoute sur les flancs de l'échantillon et la gravure va se déplacer des flancs vers le centre de l'échantillon. Le cuivre sera complètement dissout sur les flancs et l'épaisseur de la lamelle de cuivre sera de plus en plus importante lorsque l'on se dirige vers le centre de l'échantillon (**Figure 3.24b**). Lorsque les lamelles de cuivre sont complètement dissoutes, il est possible que les lamelles d'or rentrent en contact et coalescent (**Figure 3.24c**). Cette hypothèse expliquerait en partie l'épaississement des lamelles d'Or et la baisse visible de leurs nombres par rapport à la structure avant gravure. Les flancs des lamelles d'or pourraient donc s'affaisser et coalescer dans cette première étape.

Ensuite le front de gravure (zone dans laquelle la lamelle de cuivre est en contact avec l'acide) va se déplacer vers le centre de l'échantillon. La lamelle de cuivre gravée laissera place à du vide entre les lamelles d'or. En effet, les lamelles d'or, soudées sur les flancs, ne pourront pas se déplacer et donc ne pourront pas s'affaisser les unes sur les autres.

Enfin lorsque la distance entre le front de gravure et la zone de contact entre les lamelles d'or est trop écartée, l'affaissement et la coalescence des lamelles d'or peuvent se produire (**Figure 3.24d**). Du fait de la rugosité des lamelles d'or, favorisée par leurs structures ondulées, l'affaissement et la coalescence des lamelles d'or peuvent apparaître aléatoirement sur l'échantillon.

Nous pouvons proposer l'hypothèse suivante pour expliquer les mécanismes à l'origine de la formation de nanopores en surface des lamelles d'or. La diffusion des atomes d'or à la surface de la lamelle d'or va entraîner la création de nanoligaments épais avec également la création de nanopores. Nous proposons donc plusieurs hypothèses à l'origine de cette diffusion. Elle peut être due à i) une instabilité thermodynamique des lamelles ou ii) à des forces de contrainte de tension dans les lamelles.

- i) Une lamelle de faible épaisseur (< 10 nm) n'est pas stable thermodynamiquement à température ambiante.¹⁹⁸ Lors de la gravure sélective des lamelles cuivre, les lamelles d'or vont donc avoir une épaisseur trop faible pour rester sous forme de lamelle. L'or va tendre à diffuser sur la surface de la lamelle afin de réduire l'énergie de surface de la structure.¹⁹⁹
- ii) L'origine de la diffusion peut être due aux forces de contraintes de tension. Lors de la dissolution des lamelles de cuivre, les lamelles d'or subissent des contraintes de tension.⁹⁶ Les atomes d'or vont diffuser afin de diminuer les forces de tension dans les lamelles.⁹⁷

De plus la solution acide joue un rôle important dans la création des nanopores. En effet, comme dans le cas des couches minces nanoporeuses, les nanoligaments coalescent et s'épaississent lorsque le temps d'immersion dans l'acide augmente même après la dissolution totale de l'élément le moins noble.^{32,67,68}

3.5. Résumé et conclusions

Dans ce chapitre, nous avons étudié le phénomène de désalliage appliqué aux couches minces déposées par co-pulvérisation cathodique magnétron. Nous avons exploré l'influence des paramètres de dépôt sur la morphologie initiale des couches minces d'alliage Au-Cu et Ag-Al. La morphologie initiale des films a été contrôlée grâce à l'ajustement de plusieurs paramètres tels que la composition de l'alliage ou la température. Nous avons ensuite analysé le désalliage de ces couches minces ainsi que les structures nanoporeuses obtenues après différents temps de désalliage. Une grande variété de structures nanoporeuses en couche mince a donc été synthétisée. Nous avons également analysé l'influence de la rotation du substrat pendant le dépôt sur les couches minces nanoporeuses obtenues après un désalliage court (≈ 5 min). Nous avons proposé un scénario permettant d'expliquer l'origine de la structure en multicouche observé dans ces conditions.

Ensuite, une étude concernant la gravure des structures hétérogènes a été réalisée. Nous avons pu mettre en évidence la possibilité de réaliser des couches minces lamellaires d'or nanoporeux obtenues par gravure sélective du cuivre d'un empilement alterné de lamelles de cuivre et d'or pur. L'influence des épaisseurs des lamelles d'Or et de Cu sur la morphologie globale de la couche a été étudiée afin de pouvoir sélectionner les conditions permettant de fabriquer des couches minces lamellaires d'or nanoporeux. Nous avons observé que l'épaisseur de la lamelle d'or initial doit être

située entre 1 et 20 nm pour permettre la création d'une couche mince lamellaire d'or nanoporeux. L'épaisseur de la lamelle de cuivre initial n'a, quant à elle, pas d'effet notable sur la morphologie après gravure. Elle doit cependant être au maximum de 90 nm pour éviter la délamination totale de la structure. Des hypothèses concernant le mécanisme de création de ces structures lamellaires nanoporeuses ont également été proposées. Cependant des analyses supplémentaires doivent être menées afin de comprendre précisément les mécanismes permettant la création des couches minces lamellaires d'or nanoporeux. Par exemple, il pourrait être intéressant d'étudier la morphologie après gravure d'un empilement de lamelles avec des épaisseurs de lamelles de cuivre de l'ordre de grandeur de la lamelle d'or (≈ 10 nm).

Les structures en couches minces d'or nanoporeux ainsi que les couches minces lamellaires d'or nanoporeux obtenues dans ce chapitre seront étudiées pour des applications comme capteur à effet SERS dans le *Chapitre 5*.

Chapitre 4 : Synthèse de nanofils d'or nanoporeux

Nous avons montré dans le chapitre précédent comment synthétiser des couches minces nanoporeuses grâce au dépôt de couches d'alliage métallique par co-pulvérisation cathodique magnétron suivi d'un désalliage par immersion dans une solution acide (i.e. corrosion libre). Nous avons également démontré qu'il est possible d'obtenir des couches nanoporeuses avec différentes morphologies et porosités de manière reproductible en ajustant les paramètres de dépôt de couches d'alliage ainsi que les paramètres de procédé de désalliage.

Nous avons donc choisi de mettre à profit cette étude pour créer des nanofils d'or nanoporeux avec différentes morphologies dans l'objectif de pouvoir exalter les propriétés de ce matériau grâce aussi à une mise en forme sous un réseau de structures unidimensionnel. Dans ce chapitre, nous allons donc introduire et présenter une nouvelle stratégie de fabrication des nanofils d'or nanoporeux développée au cours de ces travaux de thèse. Dans une première partie, nous détaillons le procédé expérimental utilisé pour la synthèse de nanofils d'alliage or-cuivre (Au-Cu) déposés sur une surface nanostructurée utilisée comme 'template'. Nous comparons par la suite le procédé de désalliage appliqué sur ces nanofils par corrosion libre et par électrochimie. Ensuite nous étudions d'une façon plus détaillée l'influence des paramètres de désalliage et de dépôt sur la morphologie et l'organisation des nanofils. Enfin l'obtention d'une nanoporosité plus complexe décrite par la formation des nanopores sous forme annulaire est également mise en avant dans la dernière partie.

Chapitre 4 : Synthèse de nanofils d'or nanoporeux	91
4.1. Mise en contexte.....	93
4.2. Procédé de fabrication des nanofils d'alliage Au-Cu	93
4.3. Désalliage par corrosion libre dans l'acide nitrique	95
4.3.1. Influence du temps de désalliage.....	95
4.3.2. Influence du taux d'or sur l'organisation des nanofils nanoporeux	97
4.3.3. Influence du diamètre sur l'organisation des nanofils nanoporeux	98
4.3.4. Limitations de la technique de désalliage par corrosion libre	98
4.4. Désalliage par électrochimie dans l'acide sulfurique	99
4.4.1. Choix des conditions électrochimiques	100
4.4.2. Influence des conditions de désalliage	101
4.4.3. Influence des paramètres de dépôt	109
4.4.4. Modification de surface des nanofils par contrôle des défauts du substrat	112
4.5. Résumé et conclusions	118

4.1. Mise en contexte

Dans le chapitre précédent, des couches minces nanoporeuses d'environ 500 nm d'épaisseur ont été préparées en employant le procédé de désalliage. Les structures nanoporeuses en trois dimensions sont les plus étudiées dans la littérature avec des épaisseurs variant de quelques centaines de nanomètres à plusieurs microns et jusqu'à des alliages sous forme massive.^{19,200,201} La synthèse de structures nanoporeuses par désalliage sous forme unidimensionnelle, tel que les nanofils ou les nanotubes par exemple, a cependant été peu étudiée. Comparées aux structures en couches minces, les nanostructures unidimensionnelles possèdent une forme anisotrope qui leur confère une surface spécifique assez importante.^{202,203} Comparées aux nanosphères, les nanostructures unidimensionnelles sont plus faciles à manipuler afin d'être intégrées dans des dispositifs électriques.²⁰⁴⁻²⁰⁶

Dans la plupart des cas, les nanofils nanoporeux sont préparés par corrosion libre des nanofils d'alliage binaire déposé par électrodépôt dans des membranes d'alumine nanoporeuses.^{207,208} Cette méthode de synthèse de nanofils d'alliage dite « template », nécessite une étape supplémentaire afin de retirer la membrane d'alumine après la croissance des nanofils ce qui engendre la dispersion des nanofils ainsi formés dans la solution.²⁰⁹⁻²¹¹ Une autre limitation de ce procédé est due à la faible longueur des nanofils nanoporeux obtenus. Cette longueur reste limitée par l'épaisseur de la membrane d'alumine. Il est donc impossible d'atteindre des dimensions macroscopiques (e.g. quelques centimètres). Ces limitations rendent cette technique difficile à mettre en œuvre pour l'utilisation des nanofils nanoporeux dans des dispositifs. Nous allons voir dans le prochain paragraphe une autre méthode développée depuis plusieurs années dans l'équipe PCM de l'IMN. Grâce à cette méthode relativement simple à mettre en œuvre, il est possible de déposer directement des réseaux de nanofils bien organisés directement sur des surfaces préalablement nanostructurées par lithographie.³¹ Ces réseaux de nanofils d'alliage métallique pourront ensuite subir un désalliage afin d'obtenir un réseau de nanofils nanoporeux.

4.2. Procédé de fabrication des nanofils d'alliage Au-Cu

Dans cette partie, nous présentons une nouvelle technique permettant de créer un réseau planaire de nanofils d'or nanoporeux. Cette approche, en deux étapes, est fondée sur la création de nanofils d'alliage Au-Cu par co-pulvérisation magnétron d'une cible d'or et d'une cible de cuivre sur un substrat de silicium 'template', constitué d'un réseau de lignes et de tranchées, suivie par une étape de désalliage dans une solution acide. La synthèse de nanofils d'alliage sur les substrats 'template' a été décrite en détail dans des travaux précédents de l'équipe PCM de l'IMN.^{31,212}

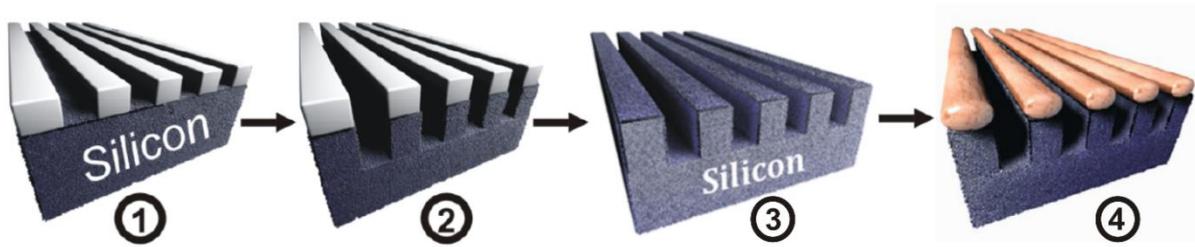


Figure 4.1. Schema du principe de formation d'un réseau de nanofils avec un substrat 'template'.

Les différentes étapes du procédé de création des substrats 'template' et du réseau de nanofils sont illustrées dans la **Figure 4.1**. Premièrement, un film de résine photosensible est déposé par spin-coating sur un substrat de silicium. Ensuite, des motifs sont créés par lithographie d'interférence laser (**Figure 4.1(1)**) ; ce procédé est expliqué en détail dans la littérature.¹⁷⁰ Le silicium est gravé par la suite à travers le masque en résine en plasma de SF_6/O_2 pour créer les motifs en silicium (**Figure 4.1(2)**). Après cette étape, un plasma d'oxygène est appliqué afin de graver le masque en résine qui recouvre les lignes (**Figure 4.1(3)**). On réalise ensuite le dépôt. Brièvement, lors d'un dépôt physique en phase vapeur (PVD) sur une surface plane, les atomes éjectés de la cible se déposent de manière uniforme sur les surfaces exposées au flux de matière. Cependant dans le cas de nos substrats (**Figure 4.1(4)**), le dépôt est favorisé sur les sommets des stries dû à l'effet d'ombrage discuter en détail ailleurs.^{31,212-214}

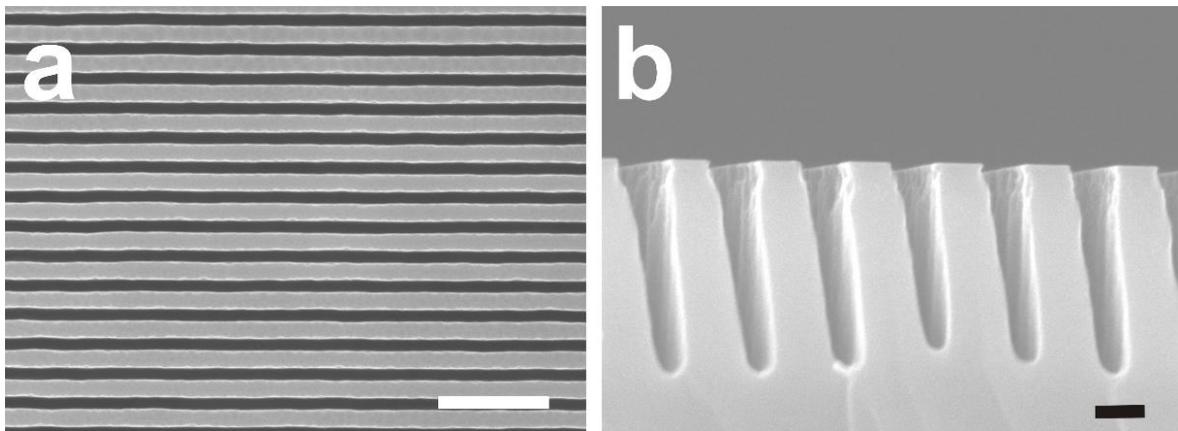


Figure 4.2. Images MEB (a) de la surface et (b) de la coupe d'un substrat 'template' utilisé pour la création des nanofils. Echelle blanche : $1 \mu\text{m}$ et échelle noire : 200 nm .

Deux paramètres sont à prendre en compte pour la création de nanofils sur des substrats striés : i) l'ouverture qui représente la distance entre deux motifs adjacents (**Figure 4.2a**) et ii) la hauteur du motif (**Figure 4.2b**). L'effet d'ombrage peut être exalté en choisissant des structures à fort facteur d'aspect (rapport hauteur de motif sur taille d'ouverture doit être très élevé). Il est important de prendre en compte également la géométrie cofocale des cibles utilisées dans notre procédé de dépôt par pulvérisation qui induit un flux de matière ayant un angle de 30° par rapport à la normale du substrat et donc peut amplifier davantage cet effet d'ombrage. Afin de transformer les nanofils d'alliages en nanofils d'Or nanoporeux, une étape de désalliage est nécessaire. Le désalliage peut être

appliqué par corrosion libre (i.e. simple immersion de l'échantillon dans une solution d'acide nitrique concentrée) ou par électrochimie en utilisant une solution d'acide dilué.

4.3. Désalliage par corrosion libre dans l'acide nitrique

4.3.1. Influence du temps de désalliage

Dans cette partie, l'étude du désalliage par corrosion libre dans l'acide nitrique concentré (16 mol.L⁻¹) des nanofils est présentée. Des nanofils avec une composition initiale de 11 at.% d'au et 200 nm de diamètre sont sélectionnés pour l'étude de l'influence du temps de désalliage.

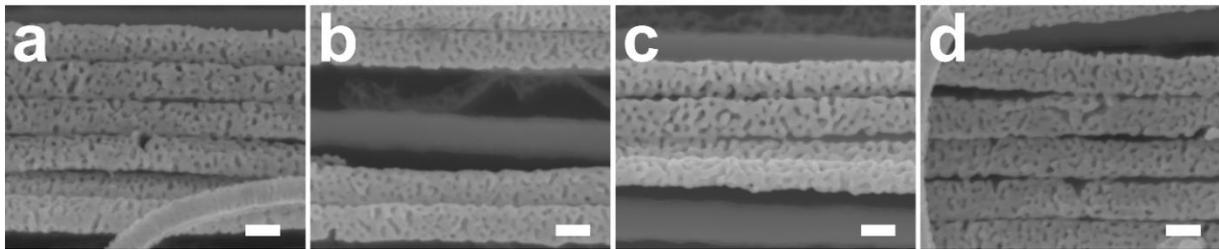


Figure 4.3. Images MEB montrant l'influence du temps de désalliage sur la morphologie des nanofils d'au-cu avec un taux d'or initial de 11 at.% et un diamètre initial de 200 nm et désalliés dans l'acide nitrique à 16 mol.L⁻¹ pendant : (a) 5 s, (b) 10 s, (c) 20 s et (d) 50 s. Echelle : 100 nm.

L'évolution morphologique des nanofils d'au-cu en fonction du temps de désalliage est présentée dans la **Figure 4.3**. Lorsque les nanofils sont désalliés pendant 5 s (**Figure 4.3a**), des nanopores sont observés à la surface des nanofils et une réduction notable de leur diamètre est constatée. La réduction du diamètre des nanofils après désalliage est due à la dissolution de cuivre ainsi qu'aux forces de tension générées pendant le désalliage. Pour des temps de désalliage supérieurs à 5 s, aucun changement morphologique significatif n'est remarqué (**Figure 4.3b-d**). Cela est probablement dû à la vitesse de désalliage dans l'acide nitrique concentré qui semble très rapide.

La taille des nanopores (**Figure 4.4a**), la diminution relative du diamètre des nanofils (**Figure 4.4b**) ainsi que le résidu de cuivre déterminé par EDS (**Figure 4.4c**) sont tracés en fonction du temps de désalliage. La diminution relative δ du diamètre des nanofils est calculée selon la relation suivante :

$$\delta = \frac{d_i - d_f}{d_i} \times 100 \quad (4.1)$$

Avec d_i et d_f représentant le diamètre initial (avant désalliage) et final (après désalliage) des nanofils, respectivement.

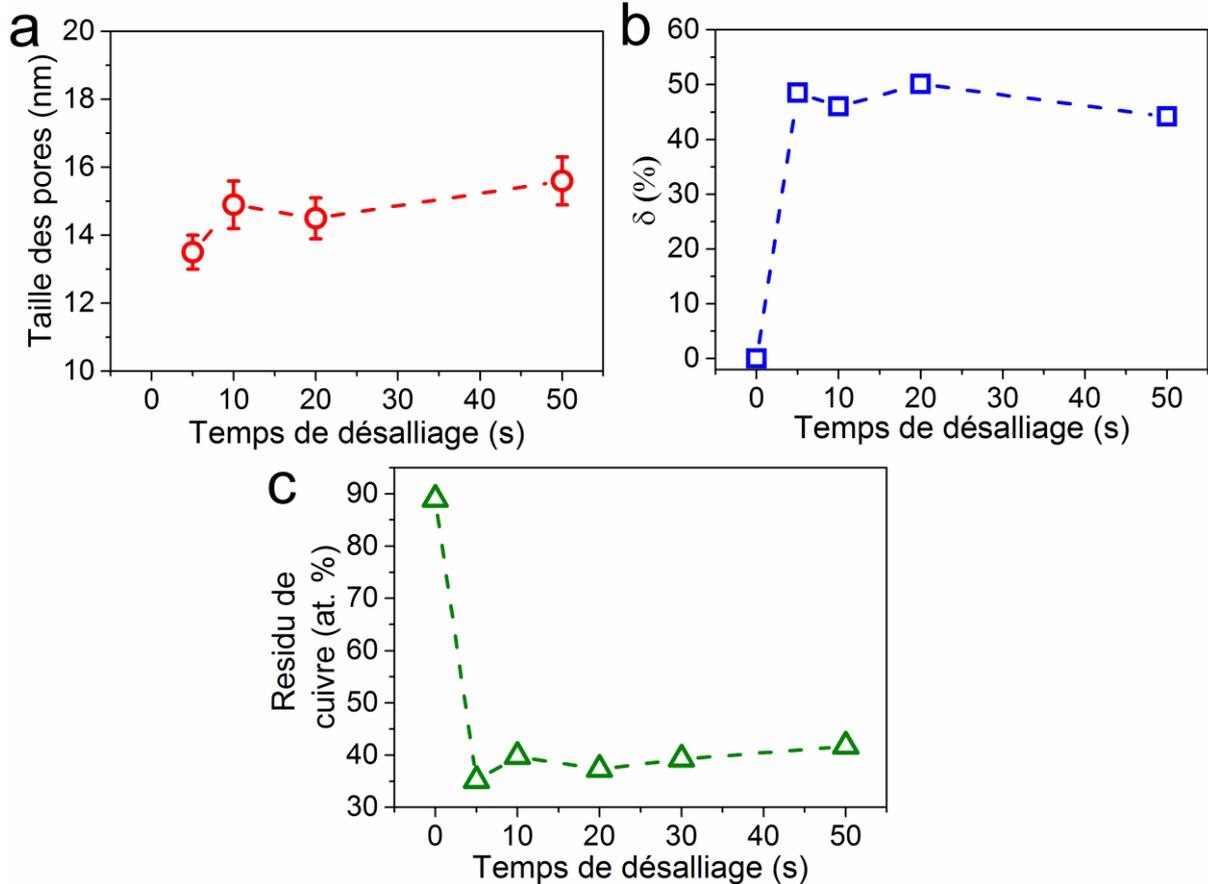


Figure 4.4. Etude statistique (a) de la taille des nanopores (b) de la réduction de diamètre et (c) du résidu de cuivre des nanofils en fonction du temps de désalliage pour des échantillons avec 11 at.% d'or initial et un diamètre initial de 200 nm.

Comme observé précédemment (**Figure 4.3**), la taille des nanopores reste constante à environ 14 nm pour un temps de désalliage entre 5 et 50 s. De plus, le taux résiduel de cuivre dans les nanofils diminue brusquement après 5 s de désalliage et reste stable à environ 40 at.% pour des temps de désalliage allant de 5 à 50 s. Nous pouvons remarquer une baisse importante du diamètre des nanofils lors des 5 premières secondes d'environ 50 % avant de devenir constant même pour des temps de désalliage allant jusqu'à 50 s. En comparaison aux couches minces d'Au-Cu désalliés dans des conditions similaires, la cinétique de désalliage semble beaucoup plus rapide. Dans le cas de couches minces par exemple, un temps de désalliage de 300 s dans l'acide nitrique est nécessaire pour obtenir un résidu de cuivre d'environ 40 at.% et une taille de nanopores de 15 nm. Cette différence peut être attribuée principalement au faible diamètre (200 nm) des nanofils ainsi qu'à leur forme cylindrique permettant une plus grande surface de contact avec la solution d'acide en comparaison à une couche mince.

4.3.2. Influence du taux d'or sur l'organisation des nanofils nanoporeux

Après avoir étudié l'évolution morphologique des nanofils en fonction du temps de désalliage, nous allons maintenant focaliser notre étude sur l'organisation des nanofils sur le substrat. L'objectif étant d'obtenir des nanofils nanoporeux sans fissure ni délamination. Les paramètres du procédé de fabrication sont modulés afin d'atteindre cet objectif. Le temps de désalliage est fixé à 50 s.

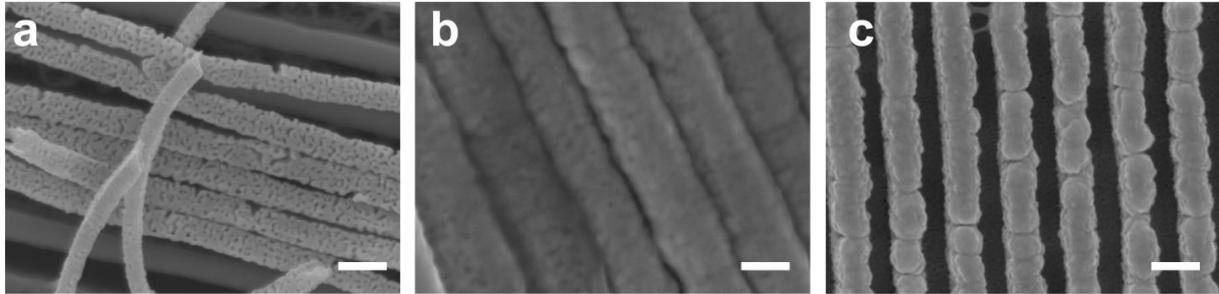


Figure 4.5. Images MEB de la morphologie des nanofils déposés sur un substrat 'template' et désalliés dans l'acide nitrique pendant 50 s pour différentes compositions d'alliage initiales : (a) 11 at.% d'or, (b) 23 at. % d'or et (c) 26 at.% initial pour des diamètres fixes de 150 nm. Echelle : 200 nm.

Pour des nanofils avec un taux d'or initial de 11 at.% et un diamètre de 200 nm, nous pouvons remarquer qu'après un désalliage dans l'acide nitrique pendant 50 s (**Figure 4.5a**) les nanofils se délaminent du substrat. Les fissures et la délamination des nanofils proviennent de la diminution brusque du volume de matière d'environ 30 % provoquée par la dissolution de cuivre pendant le procédé de désalliage.^{201,215} Dans les zones où les nanofils possèdent localement une bonne adhésion au substrat, cette diminution de volume induit des contraintes internes de tension suivant l'axe des nanofils.²¹⁶ Malgré la diffusion atomique d'Au en surface qui a pour effet de diminuer ces contraintes, les nanofils subissent une déformation de type Coble Creep.²¹⁷ Deux solutions sont envisageables afin de diminuer les contraintes internes générées dans le matériau pendant le processus de désalliage : i) augmenter le taux d'or de l'alliage à l'état initial ou ii) réduire le diamètre initial des nanofils.^{217,218}

Dans cette partie, nous nous focalisons sur l'effet du taux d'or initial dans l'alliage sur l'organisation de nanofils. Comme nous pouvons le remarquer sur la **Figure 4.5b**, lorsque le taux d'or atteint 23 at.%, les nanofils d'or nanoporeux se délaminent puis s'agrègent pour former des fagots. Lorsque le taux d'or atteint 26 at.%, bien que les nanofils ne se délaminent pas, aucune porosité n'est observée en surface (**Figure 4.5c**). L'absence de nanopores s'explique par le phénomène de passivation de la surface de nanofils par l'or. Comme discuté dans le *Chapitre 1*, ce phénomène, qui survient en général lorsque le taux de cuivre approche de la limite de dissolution, correspond à la formation d'une très fine couche continue d'or en surface de nanofils qui empêche la propagation de l'acide nitrique dans l'alliage et ne facilite donc pas la dissolution de cuivre.^{44,197} Etant donné que la modification du taux initial d'or à l'état initial dans les nanofils ne permet pas de réaliser de nanofils d'or nanoporeux bien organisés sur la surface du substrat, nous allons donc considérer la deuxième solution consistant à modifier le diamètre initial de nanofils.

4.3.3. Influence du diamètre sur l'organisation des nanofils nanoporeux

Dans la **Figure 4.6** sont présentés des images MEB des nanofils d'Au-Cu avec une composition initiale de 11 at.% avec différents diamètres désalliés dans l'acide nitrique à 16 mol.L^{-1} pendant 50 s.

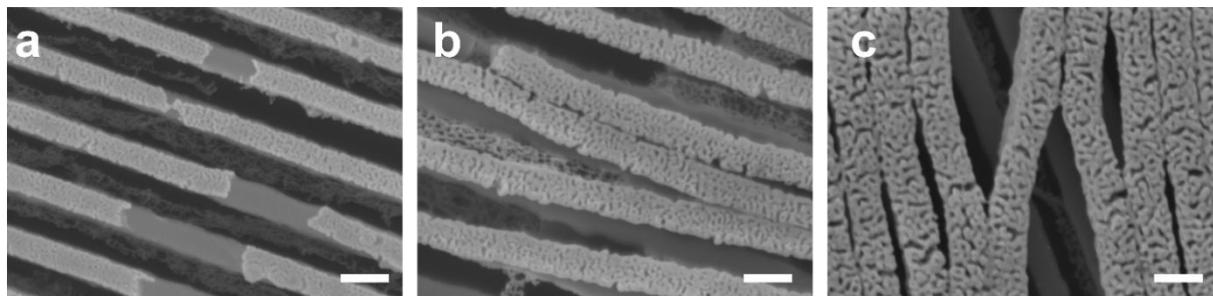


Figure 4.6. Images MEB de la morphologie des nanofils déposés sur un substrat 'template' et désalliés dans l'acide nitrique pendant 50 s pour différents diamètres initiaux : (a) 135 nm, (b) 200 nm et (c) 270 nm pour un taux d'or fixe de 11 at.%. Echelle : 200 nm.

Nous pouvons noter que malgré la réduction du diamètre initial des nanofils à une valeur de 135 nm (**Figure 4.6a**), les nanofils après désalliage sont fracturés. En augmentant le diamètre initial à 200 nm (**Figure 4.6b**), les fissures reportée sont réduites par rapport à la condition précédente mais les nanofils tendent à se délaminer du substrat. Pour le diamètre le plus élevé (270 nm) (**Figure 4.6c**), les nanofils possèdent peu de fissures mais sont complètement délamérés du substrat. Les contraintes internes de tension générées dans les nanofils pendant le processus de désalliage dans l'acide nitrique sont sans doute extrêmement élevées ce qui explique la délamination.^{95,208,215} De plus, à cause du faible diamètre des nanofils par rapport à leur très grande longueur, les contraintes générées dans les nanofils sont plus significatives suivant l'axe du nanofils que latéralement (perpendiculaire à l'axe des nanofils), ce qui se traduit par des fractures perpendiculaires à l'axe des nanofils.

4.3.4. Limitations de la technique de désalliage par corrosion libre

En utilisant le procédé de désalliage par corrosion libre nous avons réussi à préparer des nanofils d'or nanoporeux ; cependant, leur organisation à la surface du substrat reste médiocre. Même après avoir modifié le taux d'or de l'alliage initial et le diamètre initial des nanofils, les contraintes internes de tension, générées pendant le désalliage, induisent des fissures dans le matériau et tendent à délaminer les nanofils du substrat. De plus, le désalliage par corrosion libre dans un acide concentré ne permet pas de piloter précisément la taille des nanopores ainsi que le diamètre final des nanofils à cause de la vitesse de gravure de cuivre qui reste très rapide. Deux solutions s'offrent à nous afin de pallier aux problèmes cités ci-dessus : i) diluer la solution d'acide nitrique pour réduire la vitesse de gravure de cuivre,²² ou ii) utiliser la technique de désalliage par voie électrochimique dans une solution d'acide très diluée.²¹⁷ Nous avons décidé de choisir la deuxième option pour faciliter le pilotage de la morphologie finale des nanofils d'or nanoporeux. Comme discuté en détail dans le

Chapitre 1, l'avantage du procédé de désalliage électrochimique est lié au fait que l'on puisse suivre le processus de désalliage en temps réel en surveillant les paramètres électrochimiques comme le courant ou la tension. Ces études électrochimiques se sont effectuées en collaboration avec le groupe de M. Boujtita au CEISAM à Nantes.

4.4. Désalliage par électrochimie dans l'acide sulfurique

Le procédé de fabrication des nanofils d'or nanoporeux par désalliage électrochimique est illustré dans la **Figure 4.7**.

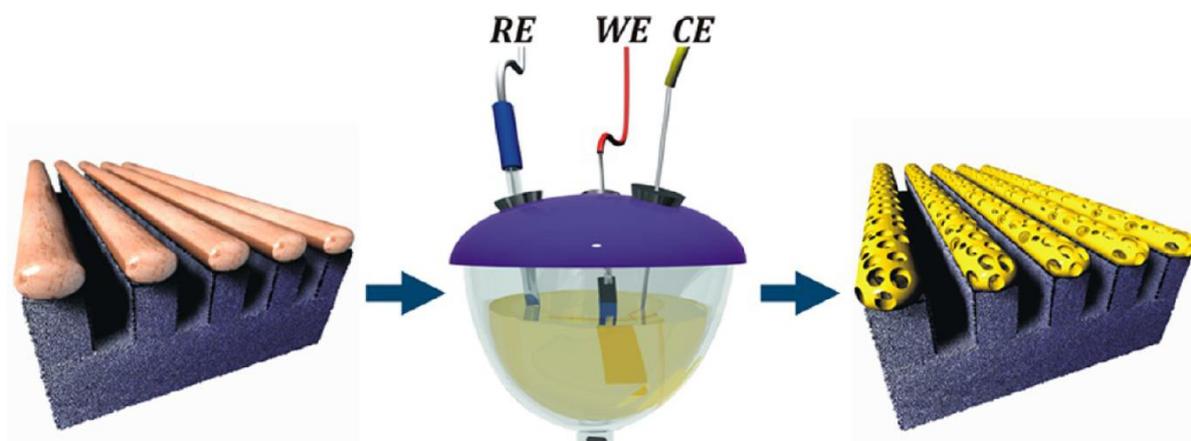


Figure 4.7. Schéma représentant le procédé de désalliage par électrochimie. Les nanofils d'alliages Au-Cu sont désalliés électrochimiquement dans une solution d'acide sulfurique diluée ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) ; RE, WE et CE représentent l'électrode de référence, l'électrode de travail et la contre électrode, respectivement.

Il consiste à dissoudre sélectivement le cuivre par procédé potentiostatique. Une électrode en platine et une électrode au calomel (SCE) ont été utilisées comme contre électrode et électrode de référence, respectivement. Les potentiels indiqués dans ce manuscrit sont exprimés en fonction de l'électrode de référence SCE. Les traitements électrochimiques ont été réalisés dans une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4) à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (avec un pH inférieur à 1) comme électrolyte. Pour cette technique, nous avons choisi l' H_2SO_4 comme électrolyte car le cuivre possède une meilleure résistance à la corrosion au contact de cet acide qu'avec l' HNO_3 ; cela rend plus facile le pilotage du processus de corrosion du cuivre car, contrairement à l' HNO_3 , un potentiel électrique extérieur demeure nécessaire pour initier la dissolution du cuivre.²¹⁹ Lorsque le potentiel électrique extérieur, imposé à l'échantillon, est supérieur au potentiel critique nécessaire au désalliage, la diffusion des atomes d'or en surface est favorisée par rapport à la dissolution des atomes de cuivre.^{220,221} Cette diffusion rapide des atomes d'or en surface diminue les contraintes de traction générées lors du désalliage et permet la réalisation de matériaux nanoporeux sans fissures ce qui évite également la délamination des couches.²¹⁷ Les conditions électrochimiques sont choisies en fonction du diagramme de Pourbaix du cuivre.²²² Le contact avec l'électrode de travail (les nanofils d' Au-Cu) a été réalisé à l'aide d'une pince

crocodile placée à l'extrémité de l'échantillon afin de pouvoir injecter le courant suivant l'axe des nanofils. La surface des échantillons traitée est typiquement de 0,5 cm² (avec une longueur de 1 cm et une largeur de 0,5 cm).

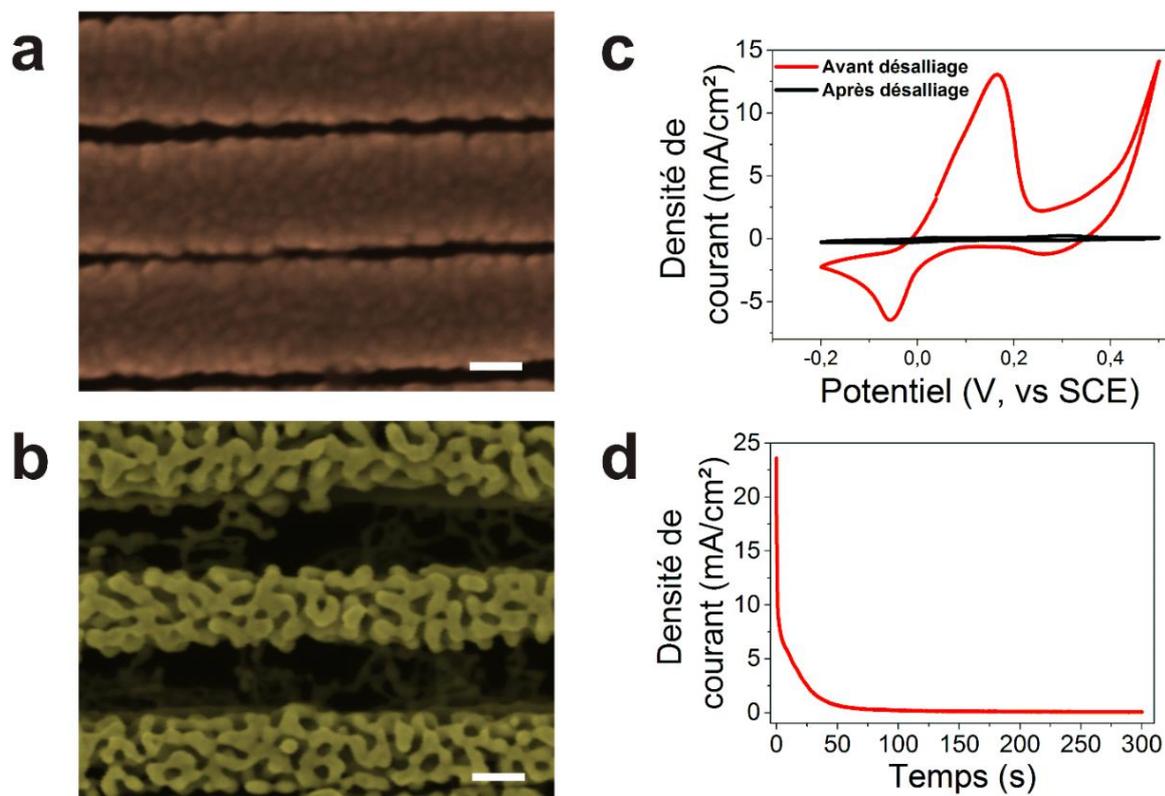


Figure 4.8. Images MEB des nanofils montrant la morphologie des nanofils d'au-cu avec un taux d'or initial de 23 at.% (a) avant et (b) après désalliage pendant 300 s à 0,5 V ; Echelle : 100 nm. (c) Voltamogramme cyclique enregistré à 0,5 V et (d) chronoampérométrie enregistrée à 0,2 V.

Nous allons étudier plus en détail le désalliage électrochimique qui permet de générer de la nanoporosité d'une façon précise dans les nanofils d'au-cu (**Figure 4.8a et 4.7b**). Nous allons chercher à contrôler la morphologie finale de ces nanofils en ajustant : (i) les caractéristiques initiales des nanofils d'au-cu (composition chimique et diamètre), (ii) les conditions de désalliage (temps et potentiel de désalliage) et, (iii) la surface de substrat utilisée comme "template".

4.4.1. Choix des conditions électrochimiques

En examinant les voltamogrammes cycliques des nanofils au-cu enregistrés pendant le désalliage, nous pouvons identifier un pic à 0,1 V qui peut être attribué à l'oxydation du cuivre (**Figure 4.8c**). Cela nous permet de conclure que pour un potentiel de désalliage supérieur à 0,1 V, nous pouvons dissoudre sélectivement le cuivre de l'alliage. Pour cette raison, le potentiel de désalliage utilisé dans le reste de l'étude est situé entre 0,2 et 0,5 V.²²³ Pour le choix du temps de désalliage, nous nous sommes basés sur les courbes de chronoampérométrie (**Figure 4.8d**). Nous pouvons remarquer que la densité de courant est élevée en début du désalliage due à la présence d'une

quantité élevée de cuivre dans l'alliage disponible pour la création d'ion Cu^{2+} . Ensuite, la densité de courant diminue indiquant une baisse de la quantité d'ions dissous dans l'électrolyte ; cela est lié à la baisse de la quantité de cuivre dans les nanofils pendant la gravure. Nous constatons que pour un temps supérieur à 150 s, la densité de courant est stable et demeure relativement faible.

4.4.2. Influence des conditions de désalliage

Dans cette partie nous allons explorer l'impact du potentiel et du temps de désalliage sur la formation de la nanoporosité dans les nanofils d'alliage Au-Cu.

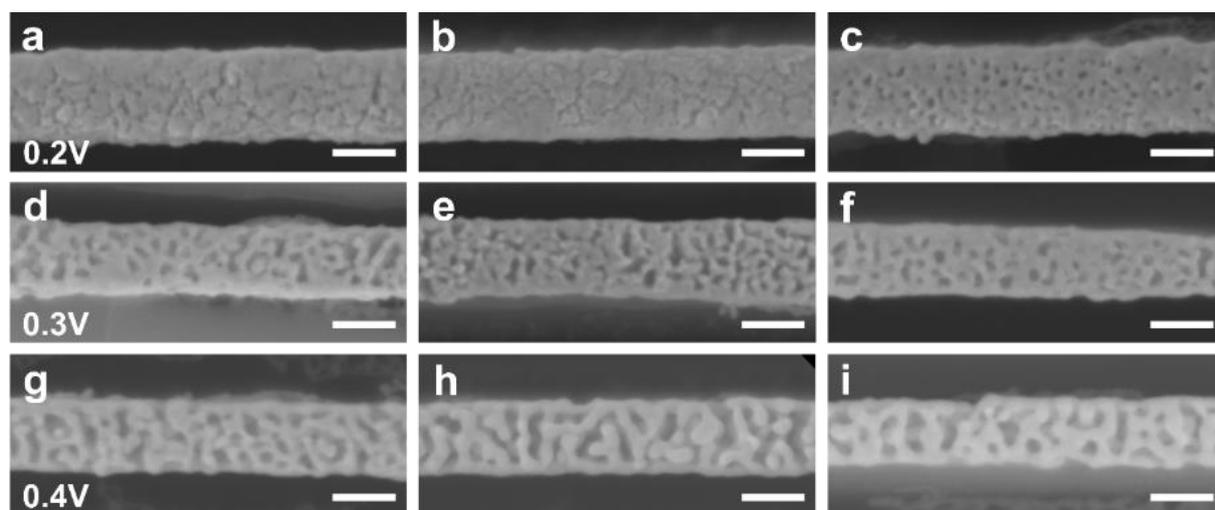


Figure 4.9. Images MEB présentant l'évolution de la morphologie de la surface des nanofils d'Au-Cu en fonction du potentiel et du temps de désalliage : (a, d et g) 150 s, (b, e et h) 300 s et (c, f and i) 600 s. Le taux initial d'or dans les nanofils est de 11 at.% et le diamètre initial est de 200 nm. Echelle : 100 nm.

Pour cette étude, nous avons synthétisé des nanofils d'Au-Cu avec une concentration initiale d'Au de 11 at.% et un diamètre de 200 nm. A partir des images MEB, il est possible de conclure que la taille des nanopores augmente avec le temps et/ou le potentiel de désalliage (**Figure 4.9**). Les nanofils désalliés à 0,2 V pendant 150 s (**Figure 4.9a**) et 300 s (**Figure 4.9b**) montrent une modification de la morphologie par rapport à l'état initial avec la création de nanopores en surface. La porosité apparaît d'une façon plus prononcée pour les échantillons désalliés pendant 600 s (**Figure 4.9c**); cependant la taille des nanopores reste très faible (environ 11 nm). L'augmentation du potentiel de désalliage à 0,3 V permet d'augmenter significativement la taille des nanopores (**Figure 4.9d-f**). Les nanopores s'élargissent de plus en plus lorsque le temps de désalliage augmente. Simultanément, nous pouvons remarquer que le diamètre des nanofils diminue lorsque le potentiel de désalliage augmente. Pour les échantillons désalliés à 0,4 V, la formation de nanopores est plus marquée (**Figure 4.9g-i**). De plus, nous pouvons constater un changement morphologique avec la formation de nanoligaments avec une épaisseur qui augmente de 13 à 20 nm lorsque le temps de désalliage augmente de 150 à 300 s.

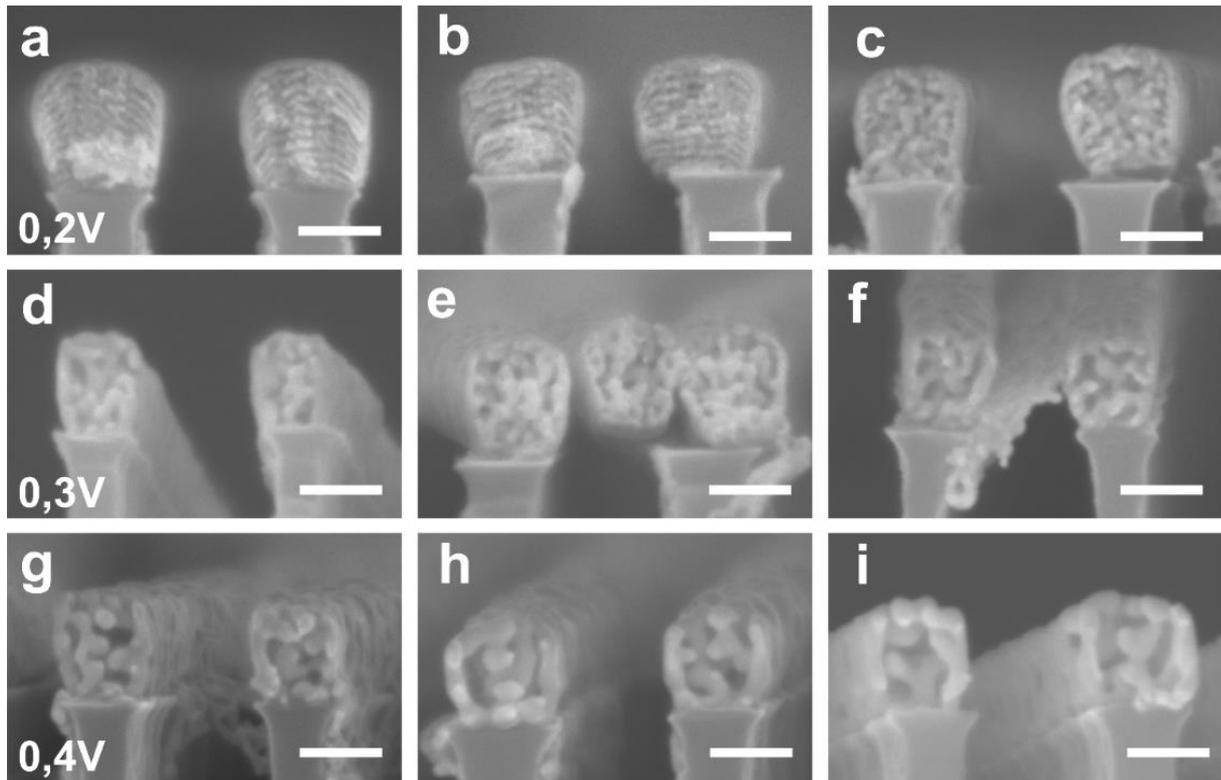


Figure 4.10. Images MEB présentant la morphologie en coupe des nanofils d'or cuivre avec un taux d'or initial de 11 at.% et un diamètre de 200 nm en fonction du potentiel et du temps de désalliage. Plusieurs temps de désalliage ont été sélectionnés : (a, d et g) 150 s, (b, e et h) 300 s et (c, f et i) 600 s. Echelle : 100 nm.

Pour obtenir plus d'information sur l'évolution en trois dimensions de la morphologie des nanopores, nous avons réalisé une observation MEB en coupe transverse de ces nanofils (**Figure 4.10**). Pour un potentiel de 0,2 V et un temps de désalliage inférieur à 300 s (**Figure 4.10a, b**), aucun nanopore n'est observé. Cependant, nous pouvons noter la présence de multicouches d'une épaisseur nanométrique. Cette morphologie est aussi observée et étudiée en détail précédemment lors du désalliage des couches minces.¹⁷⁵ Comme expliqué en détail dans le **Chapitre 3**, cette morphologie provient de la rotation du substrat pendant le dépôt. La rotation induit un gradient de concentration d'or et de cuivre à travers la couche. L'observation de cette morphologie en multicouche après désalliage provient de ce gradient de concentration qui engendre une vitesse de désalliage différente au travers de la couche. Pour un temps de désalliage de 600 s (**Figure 4.10c**), la morphologie en multicouches disparaît et une morphologie granulaire est observée. Cette morphologie est aussi obtenue pour les échantillons désalliés à 0,3 V pendant 150 et 300 s (**Figure 4.10d-e**). Cependant, lorsque le temps de désalliage atteint 600 s, une structure nanoporeuse constituée de nanoligaments peut être remarquée (**Figure 4.10f**). Contrairement aux résultats précédents, pour un potentiel de 0,4 V et pour tous les temps de désalliage (**Figure 4.10g-i**) les nanofils montrent une morphologie nanoporeuse constituée de nanoligaments interconnectés.

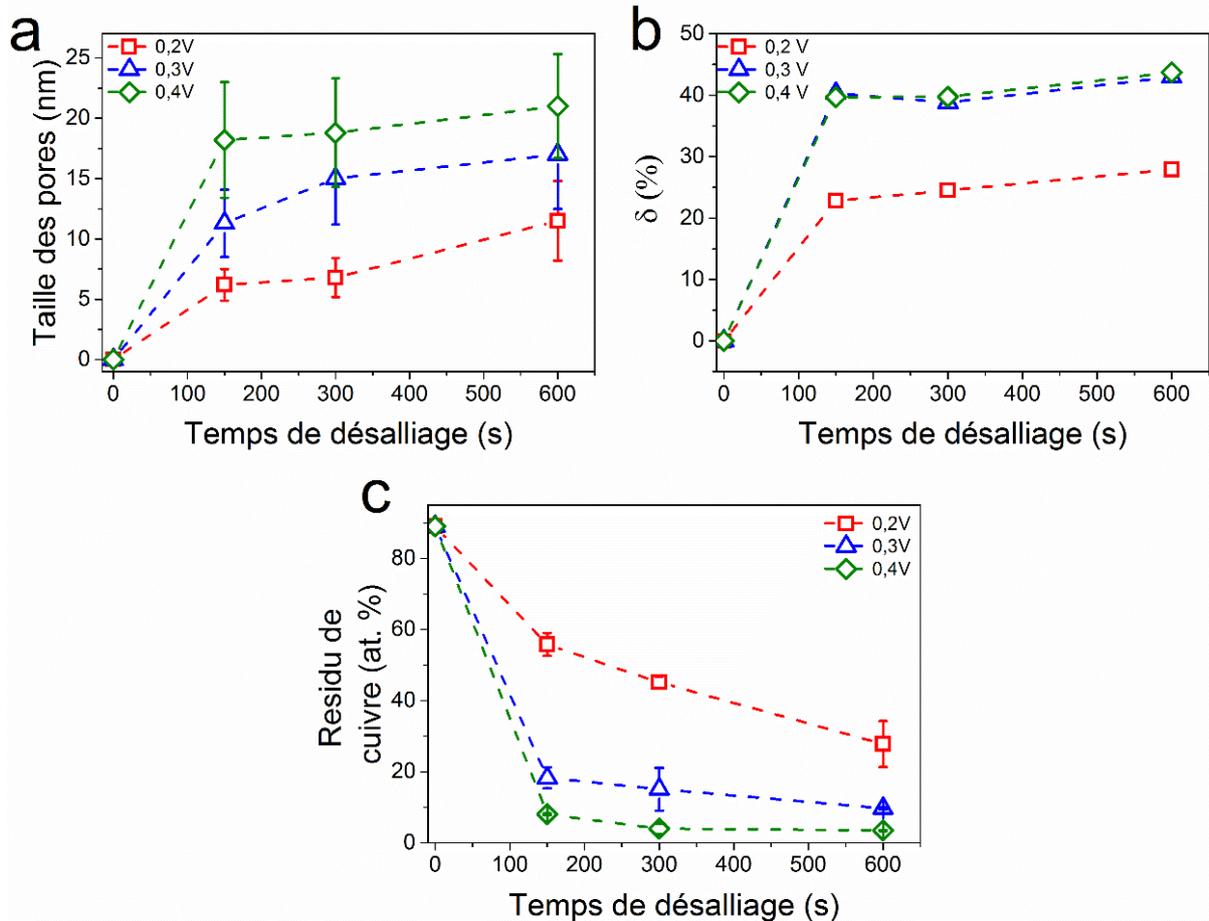


Figure 4.11. Evolution de (a) la taille des nanopores, (b) de la diminution du diamètre des nanofils δ , et (c) du taux de cuivre pour différents potentiels en fonction du temps de désalliage : (carré rouge) 0,2, (triangle bleu) 0,3, et (losange vert) 0,4 V. La taille des nanopores et la diminution du diamètre ont été déterminés par les images MEB des échantillons tandis que le taux de cuivre est évalué par analyse EDS.

Afin de suivre l'évolution de la taille des nanopores (**Figure 4.11a**) et le diamètre de nanofils (**Figure 4.11b**) en fonction des paramètres de désalliage (potentiel et temps), une analyse statistique basée sur les images MEB des nanofils est effectuée. En accord avec la **Figure 4.11a**, pour tous les potentiels utilisés, la taille des nanopores augmente lorsque le temps de désalliage augmente. En sélectionnant une combinaison appropriée de potentiel et de temps de désalliage, il est possible de contrôler la taille des nanopores entre 6 et 18 nm. Une évolution de la diminution relative de diamètre δ , calculée selon la relation (4.1), est aussi observée avec un effet prononcé quand le temps de désalliage augmente (**Figure 4.11b**). Par exemple, pour un temps de désalliage de 300 s, lorsque le potentiel augmente de 0,2 à 0,4 V, nous pouvons remarquer une augmentation de δ de 20 à 40 %. Cela reflète une diminution significative du diamètre des nanofils en fonction du potentiel de désalliage. Cette diminution de diamètre est liée à la dissolution du cuivre lors du désalliage. Pour valider cette hypothèse, une étude par EDS du taux résiduel de cuivre a été réalisée pour les différentes conditions de désalliage (**Figure 4.11c**). Pour les trois potentiels sélectionnés, le taux de cuivre dans les nanofils décroît en augmentant le temps de désalliage. Cette baisse du taux de cuivre devient plus significative

lorsque le potentiel de désalliage augmente. Par exemple, pour un temps de désalliage de 150 s et un potentiel de 0,2 V, le taux de cuivre résiduel est 6 fois plus important que pour un potentiel de 0,4 V (55 at.% pour 0,2 V contre 8 at.% pour 0,4 V).

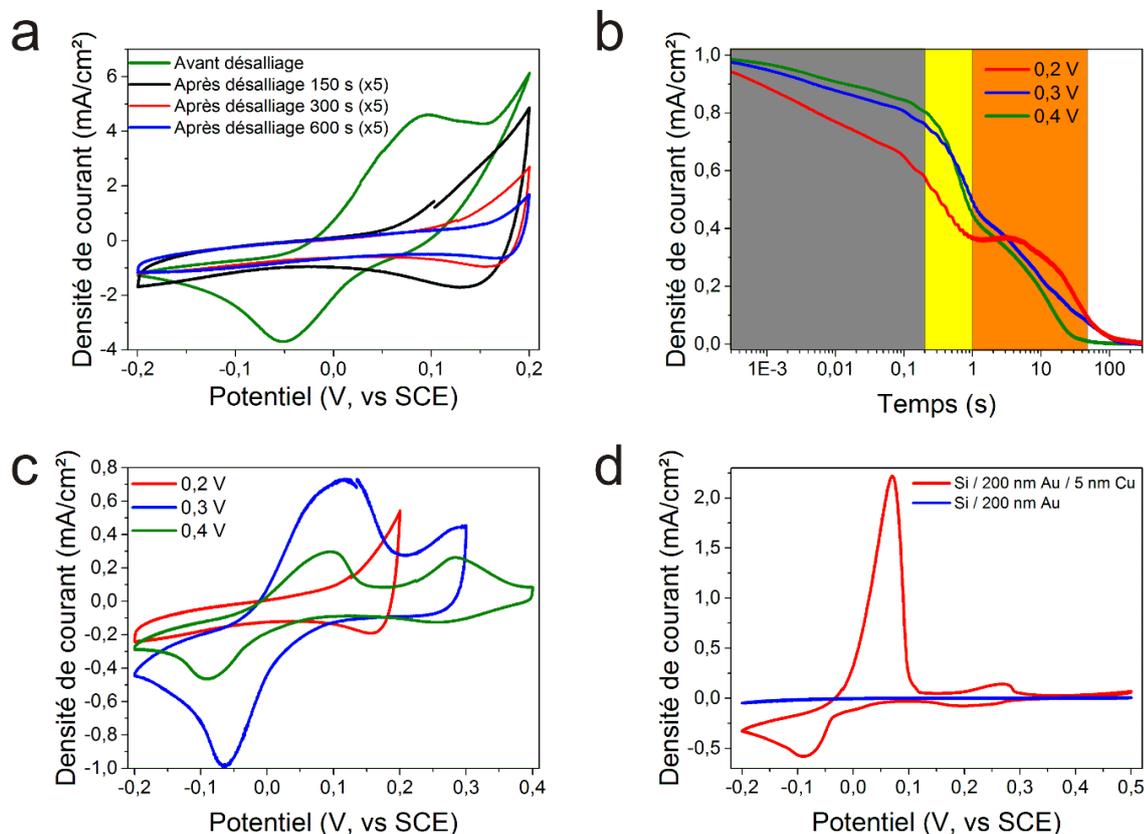


Figure 4.12. (a) Voltamogramme cyclique enregistré sur un réseau de nanofils avant (en vert) et après désalliage à 0,2 V dans une solution d' H_2SO_4 à 0,1 mol.L⁻¹ pour différents temps (noir : 150 s, rouge : 300 s et bleu : 600 s) ; à cause du signal très faible, le voltamogramme cyclique enregistré sur les échantillons désalliés est multiplié par 5 pour être visible sur le graphique. (b) Courbe de chronoampérométrie enregistrée à différents potentiels pendant 300 s. (c) Voltamogrammes cycliques enregistrés à différents potentiels après 300 s de désalliage pour des nanofils avec 11 at.% d'or initial et un diamètre de 200 nm. (d) Voltamogrammes enregistrés sur deux électrodes en couche mince : 5 nm de cuivre déposé sur 200 nm d'or (rouge) et une couche mince d'or pur de 200 nm (bleu) déposée sur un substrat de silicium.

Pour suivre l'évolution chimique de la surface des nanofils, un voltamogramme cyclique a été réalisé avant et après le désalliage. Sur la courbe avant désalliage (**Figure 4.12a**), le pic à 0,1 V peut être attribué à l'oxydation du Cu^0 en Cu^{2+} .²²³ Pour un potentiel de désalliage de 0,2 V, une diminution importante de l'intensité globale du signal peut être remarquée en augmentant le temps de désalliage. Cette observation reflète la diminution de résidu de cuivre dans les nanofils ; cela est en bonne concordance avec les résultats EDS présentés précédemment.

Pour étudier l'impact du potentiel de désalliage, la densité de courant a été relevée en fonction du temps pour les différents potentiels (**Figure 4.12b**). Pour les trois potentiels étudiés, la courbe peut être décomposée en quatre parties avec des pentes différentes : de 0 à 0,2 s (zone en gris), de 0,2 à 1 s (zone en jaune), de 1 à 50 s (zone en orange) et supérieur à 50 s (zone en blanc). Ce résultat met en évidence les différents régimes prenant place pendant le processus de désalliage. La présence de ces

régimes est liée aux rapides changements de composition de la surface des nanofils pendant le désalliage.¹⁹ Plus précisément, en début de désalliage (zone en gris), le taux d'or en surface augmente suite à la dissolution sélective du cuivre ; suite à cet appauvrissement de cuivre en surface, la densité de courant tend à baisser drastiquement. A la fin de cette étape, une couche de passivation d'Or se forme en surface qui empêche le contact de l'électrolyte avec le cuivre présent dans l'alliage. Le changement brusque de la pente de la densité de courant observé par la suite (zone en jaune) s'explique par la soudaine destruction de cette couche de passivation d'Or permettant à l'acide d'accéder à nouveau au cuivre présent dans l'alliage. Ce cuivre, de nouveau accessible, est ensuite dissout dans l'électrolyte (zone en orange). Les pentes des courbes varient pour chaque potentiel de désalliage en fonction de la vitesse de création et de destruction des couches de passivation d'or.¹⁸⁵

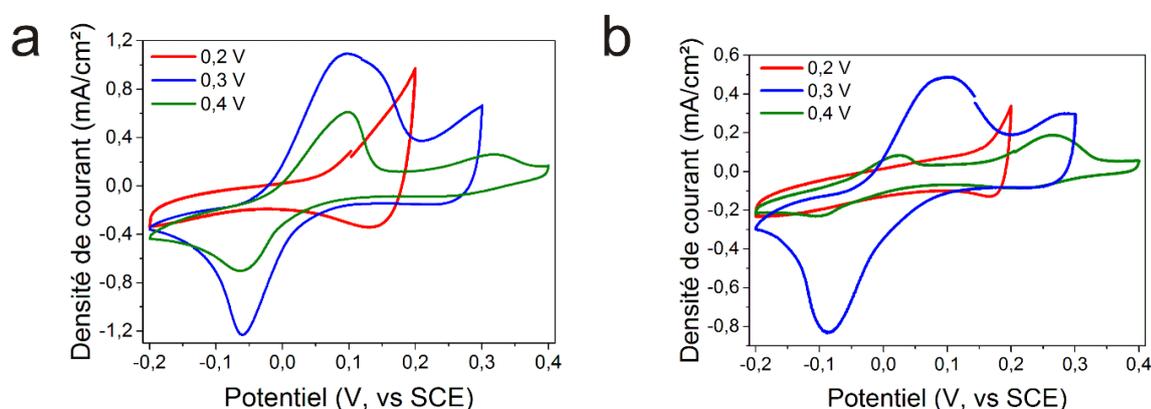


Figure 4.13. Voltammogrammes cycliques obtenus à différents potentiels de désalliage : 0,2 V ; 0,3 V et 0,4 V pendant (a) 150 s et (b) 600 s.

Les voltammogrammes cycliques réalisés sur les nanofils désalliés après 300 s sont présentés sur la **Figure 4.12c**. Après avoir désallié un échantillon à un potentiel de 0,2 V, un pic d'oxydation est attendu sur le voltammogramme pour un potentiel supérieur à 0,2 V. En effet pour l'échantillon désallié à un potentiel de 0,3 V et 0,4 V, le voltammogramme possède deux pics situés à 0,1 V et 0,3 V. Ce comportement est également observé pour les échantillons désalliés à 0,2 ; 0,3 et 0,4 V pendant 150 et 600 s (**Figure 4.13**). Nous pouvons supposer que les pics observés pour les différents potentiels de désalliage représentent les différents pics d'oxydation du cuivre dont les positions peuvent varier en fonction de l'environnement à partir duquel le cuivre est extrait.²²⁴ En effet, lorsque la concentration de métal noble dans l'alliage augmente, le potentiel requis pour la dissolution de l'élément le moins noble (i.e. potentiel critique) augmente.^{45,185} De plus, d'après les analyses effectuées sur les couches minces Au-Cu dans l'étude précédant ces travaux de thèse, nous pouvons nous attendre à ce que les nanofils soient composés d'un mélange de phases d'alliage or-cuivre (e.g. AuCu₃, AuCu, et Au₂Cu₃).¹⁷⁵ Nous pouvons donc émettre l'hypothèse suivante : le cuivre pur sera dissout pour un faible potentiel de désalliage (i.e. 0,1 V cf. **4.4.1 Choix des conditions électrochimiques**) alors que le cuivre allié à l'or aura un potentiel critique plus important. Pour valider cette hypothèse, des

voltamogrammes cycliques ont été réalisés sur deux différentes électrodes en couche mince déposées par pulvérisation cathodique magnétron (**Figure 4.12d**). L'électrode constituée d'une couche mince d'or pur ne présente aucun pic d'oxydation dans la plage de potentiel considérée. Pour une électrode composée d'une couche d'or couverte par une fine couche de cuivre de 5 nm, en plus du pic observé sur le voltamogramme à 0,1 V correspondant au pic d'oxydation du Cu^0 en Cu^{2+} ,¹⁸⁵ le voltamogramme cyclique révèle un autre pic à 0,3 V qui correspond à l'oxydation des atomes de cuivre formant l'interface avec les atomes d'or. Dans ce cas, les liaisons entre l'or et le cuivre stabilisent les atomes de cuivre en créant des liaisons cuivre-or plus fortes en comparaison aux liaisons cuivre-cuivre,²²⁵ par conséquent, le potentiel nécessaire pour dissoudre ces atomes de cuivre est donc plus important que celui de cuivre pur.^{84,226} Cette hypothèse est compatible avec les données reportées dans la littérature.^{87,185,227} Ces expériences sont une preuve directe démontrant que la position du pic d'oxydation du cuivre est dépendante de l'environnement des atomes de cuivre à partir duquel ils sont extraits. Dans le cas des nanofils, l'environnement des atomes de cuivre varie en fonction du temps et du potentiel de désalliage suite au changement de la chimie de surface au cours du désalliage. Après un désalliage de 0,2 V, le pic à 0,1 V n'est pas détecté même avec un taux de cuivre résiduel important (30 at.%). Dans ce cas, l'on peut supposer que les atomes de cuivre résiduel sont liés à ceux d'or. Pour cette raison, le potentiel de désalliage doit être augmenté afin de pouvoir dissoudre le cuivre résiduel restant dans les nanofils. Lorsque le potentiel de désalliage est augmenté à 0,3 ou 0,4 V, le pic d'oxydation du cuivre est visible à 0,1 V ; cela est probablement lié au phénomène de re-dépôt du cuivre dissout dans l'électrolyte sur la surface des nanopores lors de l'enregistrement des voltamogrammes après désalliage.^{224,228} Il est important de préciser que le pic à 0,1 V est moins intense pour un potentiel de désalliage de 0,4 V que de 0,3 V (**Figure 4.12c**). De plus, le pic à 0,3 V peut être aussi détecté pour un potentiel de désalliage de 0,3 V et 0,4 V ce qui indique une dissolution du cuivre provenant des zones riches en or (**Figure 4.12c**).

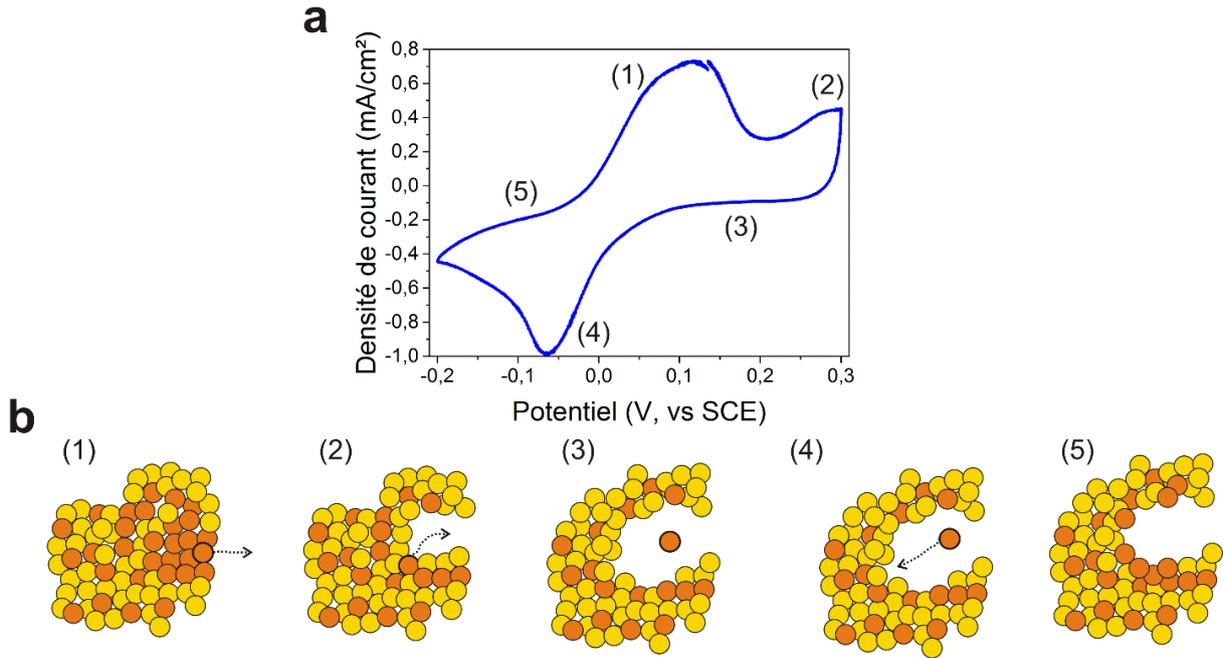


Figure 4.14 (a) Courbe représentative d'un voltamogramme cyclique pour un échantillon désallié à 0,3 V. (b) Schéma représentatif des différentes étapes observées lors de la réalisation d'un voltamogramme cyclique sur la structure nanoporeuse.

La **Figure 4.14a** représente la courbe caractéristique d'un voltamogramme cyclique d'un échantillon possédant des nanofils déposés avec 11 at.% d'or à initial et désalliés à 0,3 V pendant 300 s. Plusieurs zones ont été mises en évidence. Le schéma de l'évolution de la morphologie des nanopores (**Figure 4.14b**) récapitule les différentes étapes que nous supposons associées à ces zones. Premièrement, le cuivre serait dissout préférentiellement des zones où l'environnement est composé majoritairement de cuivre (**Figure 4.14b(1)**). Lorsque le potentiel de désalliage augmente vers 0,3 V, le cuivre présent dans les environnements riches en or serait dissout (**Figure 4.14b(2)**). Quelques résidus de cuivre dissout sous forme d'ion restent cependant piégés à l'intérieur du nanopores dû à la faible vitesse de diffusion des ions de cuivre dans les nanopores (**Figure 4.14b(3)**).²⁰⁶ Lorsque le potentiel diminue et devient négatif, on passerait dans le mode de réduction ; les ions de cuivre piégés dans les nanopores n'ayant pas eu le temps de diffuser à l'extérieur de nanopores vers l'électrolyte seraient réduits et déposés sur la surface de nanopores (**Figure 4.14b(4)**). La structure finale est donc constituée de cuivre faiblement lié à la surface qui pourra se dissoudre pour des potentiels de désalliage faible lors des cycles suivants (**Figure 4.14b(5)**).

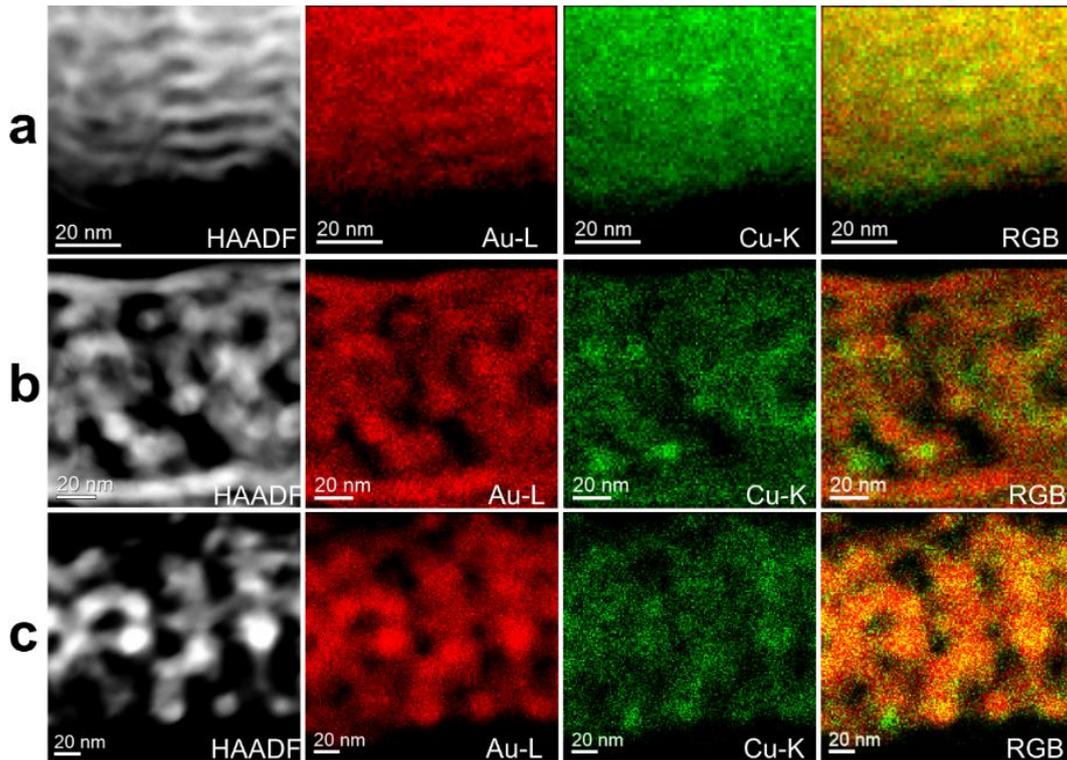


Figure 4.15. Images en HAADF-STEM correspondant aux images de cartographie EDS de nanofils Au-Cu avec 11 at.% d'or initial après désalliage de 300 s à : (a) 0,2, (b) 0,3, et (c) 0,4 V. (De droite à gauche) HAADF, cartographie Au-L par EDS correspondant à 9,616-9,811 keV ($\Delta E = 0,196$ keV), cartographie Cu-K par EDS correspondant à 7,958-8,138 keV ($\Delta E = 0,180$ keV), et RGB superposition des cartographies EDS. Pour l'image RGB, Au-L est en rouge et Cu-K est en vert.

La distribution spatiale du résidu de cuivre dans les nanofils a été analysée par microscopie électronique en transmission à balayage couplée aux analyses chimiques par EDS (STEM-EDS) (**Figure 4.15**). Cette analyse a été effectuée en collaboration avec Dr. L. Molina Luna du Technische Universität Darmstadt. La structure en multicouches de nanofils désalliés à 0,2 V pendant 300 s est confirmée par HAADF-STEM (« high angle annular dark field » en anglais) (**Figure 4.15a**). Les distributions spatiales de l'or et du cuivre se chevauchent ce qui n'indique aucune présence de séparation de phase notable entre l'or et le cuivre à cette échelle (**Figure 4.15a**). La cartographie EDS effectuée sur les nanofils désalliés à 0,3 V pendant 300 s montre que, en plus de la présence de cuivre en volume, une petite proportion du cuivre est présente en surface des nanoligaments (**Figure 4.15b**). De plus, une nette diminution du signal de cuivre peut être observée par rapport aux nanofils désalliés à 0,2 V ; cela confirme la diminution du taux de cuivre lorsque le potentiel de désalliage augmente. Un raisonnement similaire peut être adopté pour les nanofils désalliés à 0,4 V pendant 300 s (**Figure 4.15c**) ; cependant, dans ce cas le résidu de cuivre est moins important que pour les deux conditions précédentes.

4.4.3. Influence des paramètres de dépôt

En marge de la partie précédente qui démontre la possibilité de contrôler la taille des nanopores, l'étude de la stabilité mécanique des nanofils montre une détérioration drastique des nanofils avec le temps de désalliage (**Figure 4.16**).

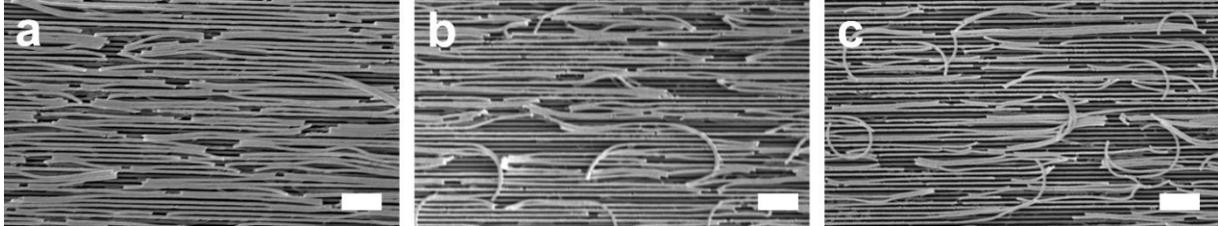


Figure 4.16. Images MEB montrant l'organisation des nanofils sur la surface du substrat après un désalliage de 300 s à : (a) 0,2, (b) 0,3, et (c) 0,4 V. Les nanofils initiaux ont une composition de 11 at.% d'or et un diamètre initial de 200 nm. Echelle : 2 μ m.

Bien que les nanofils désalliés à 0,2 V pendant 300 s restent bien organisés à la surface du substrat, nous pouvons remarquer qu'ils sont brisés (**Figure 4.16a**).

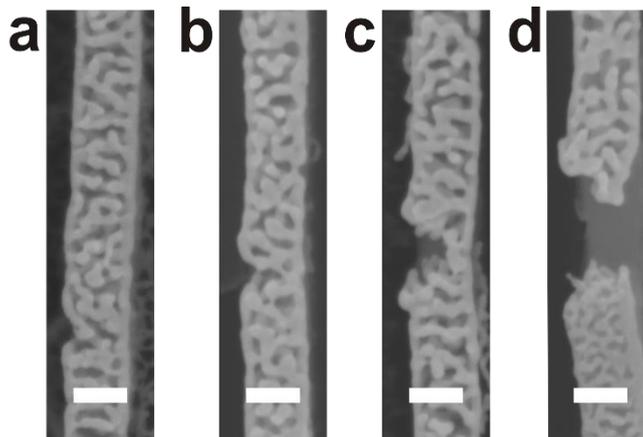


Figure 4.17. Images MEB de la surface d'un nanofil nanoporeux désallié pendant 300 s et 0,4 V. Le désalliage de nanofils à haute tension induit (a et b) des fissures. Ces fissures se propagent à travers le matériau (c) jusqu'à ce que le nanofil casse (d). Ces images ont été prises sur le même échantillon. Echelle : 100 nm

Les fissures formées dans les nanofils se propagent latéralement (perpendiculaire à l'axe des nanofils) à travers le matériau (**Figure 4.17**). La formation de ces fissures est liée à la génération des contraintes internes le long de l'axe de nanofils pendant le désalliage. En augmentant le potentiel de désalliage à 0,3 ou 0,4 V, nous pouvons constater que les nanofils sont fissurés et se délaminent du substrat (**Figure 4.16b, c**). L'augmentation du potentiel de désalliage induit une augmentation des contraintes internes dans les nanofils à cause de l'augmentation de la vitesse de dissolution du cuivre.²¹⁶ En plus du phénomène de fracture du matériau, les contraintes internes provoquent une délamination des nanofils du substrat.

Comme dans le cas du désalliage par corrosion libre (**4.3 Désalliage par corrosion libre dans l'acide nitrique**), pour éviter les problèmes de délamination et fracturation, nous pouvons réduire le

diamètre initial de nanofils ou augmenter le taux d'Or initial dans l'alliage. Nous avons tout d'abord étudié l'influence du diamètre initial des nanofils sur l'organisation finale des nanofils après désalliage. Dans cette étude, le diamètre des nanofils a été modifié entre 135 et 250 nm en modifiant le temps de pulvérisation entre 60 et 170 s. Pour toutes ces expériences, le temps et le potentiel de désalliage ont été fixés à 300 s et 0,3 V, respectivement.

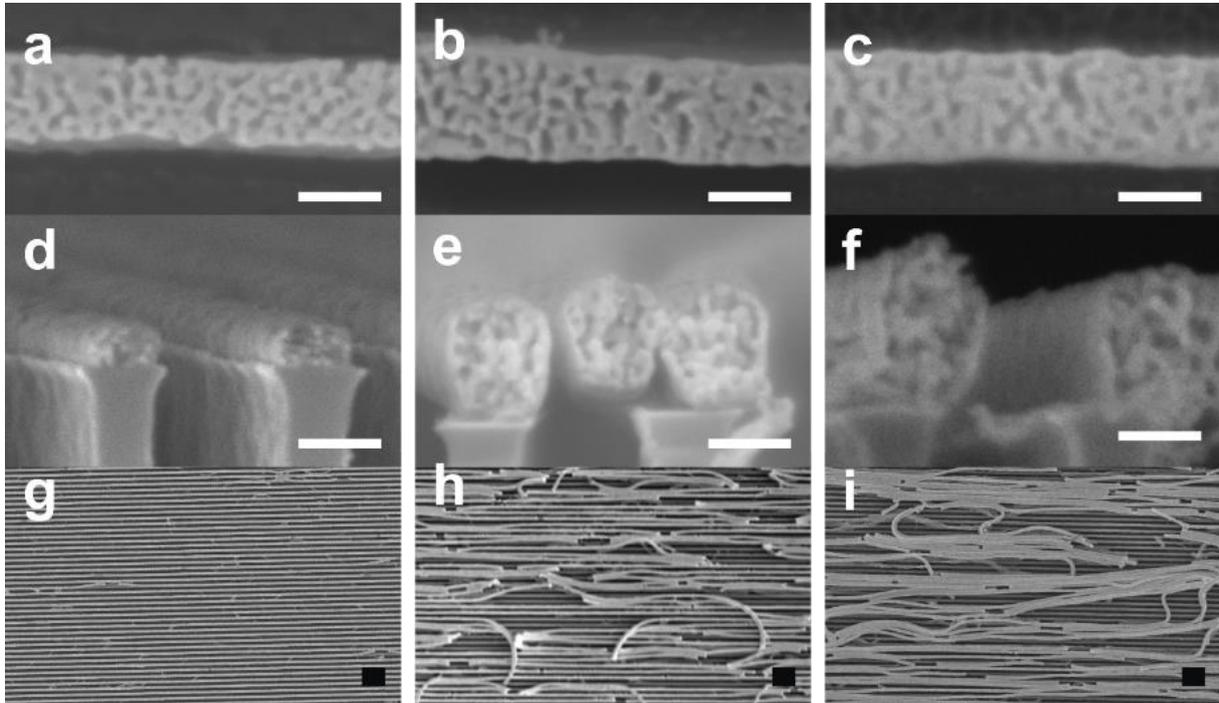


Figure 4.18. Images MEB montrant l'effet du diamètre initial des nanofils sur l'organisation finale des nanofils après désalliage à 0,3 V et 300 s. Trois diamètres initiaux ont été sélectionnés : (a, d, g) 135 nm, (b, e, h) 200 nm, et (c, f, i) 250 nm. La composition des nanofils a été fixée à 11 at.% d'or. Tous les échantillons ont été désalliés à 0,3 V et pendant 300 s. Echelle blanche : 100 nm ; échelle noire : 1 μ m.

Comme nous pouvons remarquer sur les images MEB des nanofils en surface (**Figure 4.18a-c**) et en coupe transverse (**Figure 4.18d-f**), les variations de diamètre initial (lorsque les paramètres de désalliage restent fixés) n'impacte pas la nanoporosité finale des nanofils. Pour les trois conditions sélectionnées, la taille des nanopores est de 14 nm, la diminution relative du diamètre est de 30 % et le résidu de cuivre déterminé par EDS est de 14 at.%. Pour les nanofils les plus fins (diamètre de 135 nm) aucune délamination n'est observée (**Figure 4.18g**). Pour les nanofils possédant un diamètre de 200 nm (**Figure 4.18h**), une délamination des nanofils est visible. Pour les nanofils les plus larges, avec un diamètre initial de 250 nm (**Figure 4.18i**), la délamination des nanofils devient très importante ; les nanofils délamnés du substrat ont tendance à s'agglomérer pour former des fagots. L'origine des fissures et de la délamination des nanofils est similaire à celle discutée en détail précédemment (section 4.3 *Désalliage par corrosion libre dans l'acide nitrique*).

Nous allons maintenant étudier l'influence du taux d'or initial dans l'alliage. Le taux d'or initial de l'alliage est le second paramètre qui impacte les propriétés mécaniques des nanofils nanoporeux.

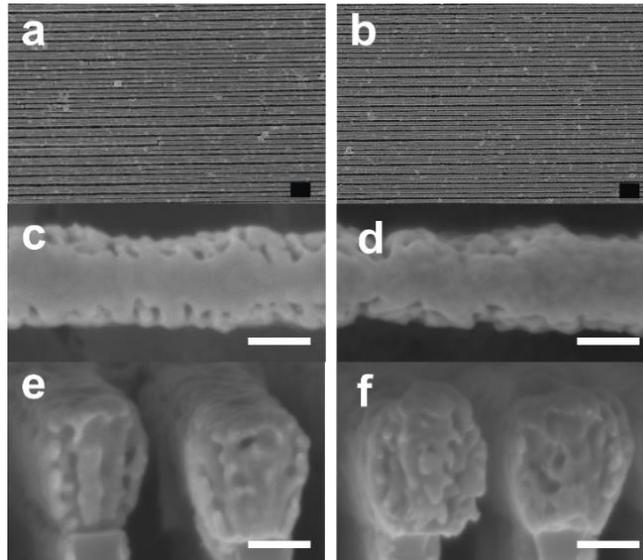


Figure 4.19. Images MEB (a-d) de la surface (e-f) et de la coupe des nanofils montrant l'impact du taux d'or sur l'organisation et la morphologie après désalliage à 0,3 V pendant 300 s. Deux taux d'or ont été explorés : (a, c, e) 23 at.% et (b, d, f) 26 at.%. Echelle noire : 1 μm ; échelle blanche : 100 nm.

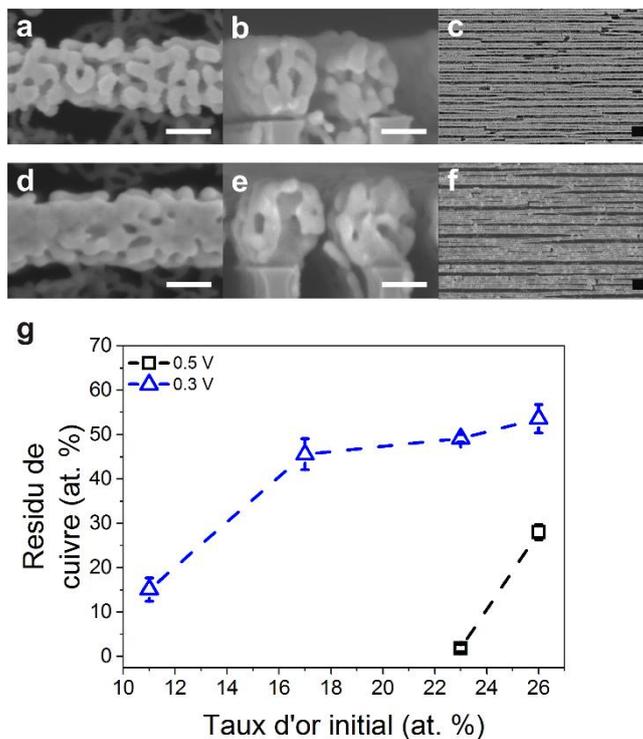


Figure 4.20. (a, c, d, f) Images MEB de la surface et (b, e) de la coupe d'un nanofils montrant la morphologie après un désalliage de 0,5 V pendant 300 s ; deux taux d'or ont été analysés : (a-c) 23 at.% et (c-f) 26 at.% d'Au. (g) Graphique montrant l'évolution du résidu de cuivre dans les nanofils nanoporeux en fonction du taux d'or à différents potentiels : 0,3 V (triangle bleu) et 0,5 V (carré noir). Echelle blanche : 100 nm ; échelle noire : 1 μm .

Pour étudier l'influence de ce paramètre, nous avons synthétisé des nanofils d'Au-Cu très larges (250 nm en diamètre) avec des concentrations initiales d'or de 23 et 26 at.%. Les deux types d'échantillons ont été désalliés à un potentiel de 0,3 V pendant 300 s. En comparaison aux nanofils composés de 11 at.% d'or (Figure 4.18c, f, i), les nanofils ne sont ni fracturés ni délaminés du substrat (Figure 4.19). Cependant, en examinant la morphologie des nanofils, nous constatons qu'aucun

nanopore n'est créé. Cet effet est probablement dû à la passivation de la surface de nanofils par l'or qui s'amplifie lorsque la concentration initiale en or dans l'alliage augmente.²²⁹

Pour créer une nanoporosité, un potentiel de désalliage plus important est donc nécessaire.¹⁹⁷ Pour cette raison, nous avons augmenté le potentiel de désalliage à 0,5 V (**Figure 4.20**). Pour un temps de désalliage de 300 s, les nanofils avec un taux initial d'or de 23 at.% deviennent nanoporeux avec une taille de nanopores de 24 nm et une architecture constituée de nanoligaments interconnectés (**Figure 4.20a, b**). Les nanofils ainsi créés ont une excellente organisation après désalliage, et très peu de fractures sont détectées (**Figure 4.20c**). Dans le cas des nanofils avec 26 at.% d'or initial, une très faible taille de nanopores est observée avec une taille moyenne de 20 nm (**Figure 4.20d, e**). La faible taille de nanopores dans ce cas est due à la passivation de la surface par l'or qui limite le développement de la nanoporosité en trois dimensions dans le matériau. Une augmentation du résidu de cuivre est observée lorsque le taux d'or à l'état initial augmente. Ce résultat est en accord avec les études dans la littérature sur le désalliage des systèmes binaires.^{197,230} Dans la méthode mise en œuvre ici, les nanofils à la surface du substrat sont bien organisés avec peu de fissures (**Figure 4.20g**) ce qui n'est pas le cas dans les études antérieures trouvées dans la littérature.

4.4.4. Modification de surface des nanofils par contrôle des défauts du substrat

Lors des études du désalliage des nanofils, nous nous sommes rendus compte que l'état de surface du substrat en particulier la présence de défauts avant dépôt de l'alliage pouvait avoir un impact très significatif sur la morphologie des nanofils et de la nanoporosité après désalliage. Ces défauts en surface peuvent provenir de résidus de résine issus du procédé précédent de lithographie. Ceci nous a amené à nous intéresser plus spécifiquement à la question suivante : comment la forme initiale des nanofils déposés par pulvérisation est modifiée en introduisant des défauts à la surface du substrat ? En fait, lors du dépôt d'une couche mince par voie physique (PVD), la surface du substrat est un point central pour la croissance du film. La topographie de surface (rugosité, défaut, impureté) a donc un impact direct sur la structure et la morphologie finale du matériau. Les défauts de surface du substrat induisent la création de défauts indésirables comme des nodules ou des cratères.^{231,232} La formation de collines sur la structure finale du matériau est caractéristique de la croissance nodulaire.²³³ Cette croissance nodulaire est due à la non-homogénéité de la topographie de surface et du flux d'espèce pendant le dépôt. Pendant le dépôt par PVD, les défauts agissent comme des sites de nucléation.^{179,234} L'effet d'ombrage locale autour du site de nucléation engendre la formation de nodules.^{235,236}

Nous avons constaté que les défauts initiaux en surface peuvent être assez facilement générés à partir de substrat comportant des résidus de résine suite à une étape de délaquage insuffisante. A partir

de cette constatation, dans cette partie, nous exposons une stratégie permettant de créer des nodules dans les nanofils. Ces défauts conduisent à des formes de nanoporosité plus complexes que celles observées dans les paragraphes précédents.

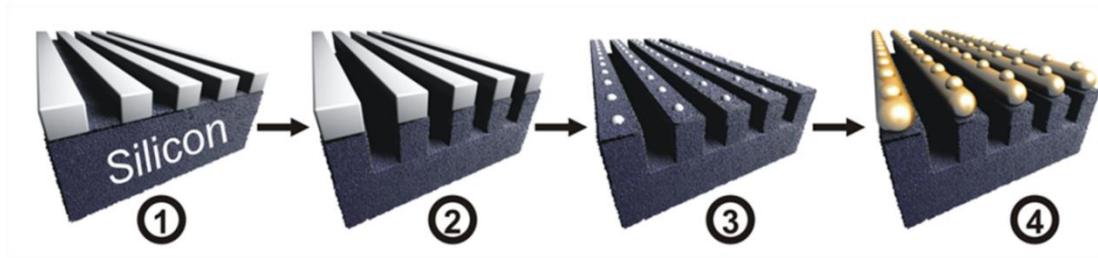


Figure 4.21. Schéma du procédé de fabrication développé dans cette étude pour préparer des réseaux de nanofils métalliques avec une morphologie nodulaire.

Cette stratégie est basée sur l'utilisation des substrats contenant des résidus de résine en surface. Les différentes étapes de ce procédé sont illustrées dans la **Figure 4.21**. Ces étapes sont similaires à celles déjà décrites sur la **Figure 4.1** excepté l'étape 3 pour laquelle le plasma d'oxygène ne grave que partiellement les lignes de résine. A l'issue de cette étape de gravure, la résine reste sous forme de résidu en surface (**Figure 4.21(3)**). L'existence de ces résidus est due à la non-homogénéité du procédé de gravure à cette faible échelle. Dans la dernière étape, le métal est déposé par copulvérisation magnétron sur le substrat, couvert avec les résidus de résine, afin de former un réseau de nanofils avec des nodules (**Figure 4.21(4)**). Il y a plusieurs facteurs qui influencent l'apparition des nodules comme les caractéristiques des résidus de résine (forme, taille et densité) ainsi que les conditions de dépôt du matériau sur ces défauts.

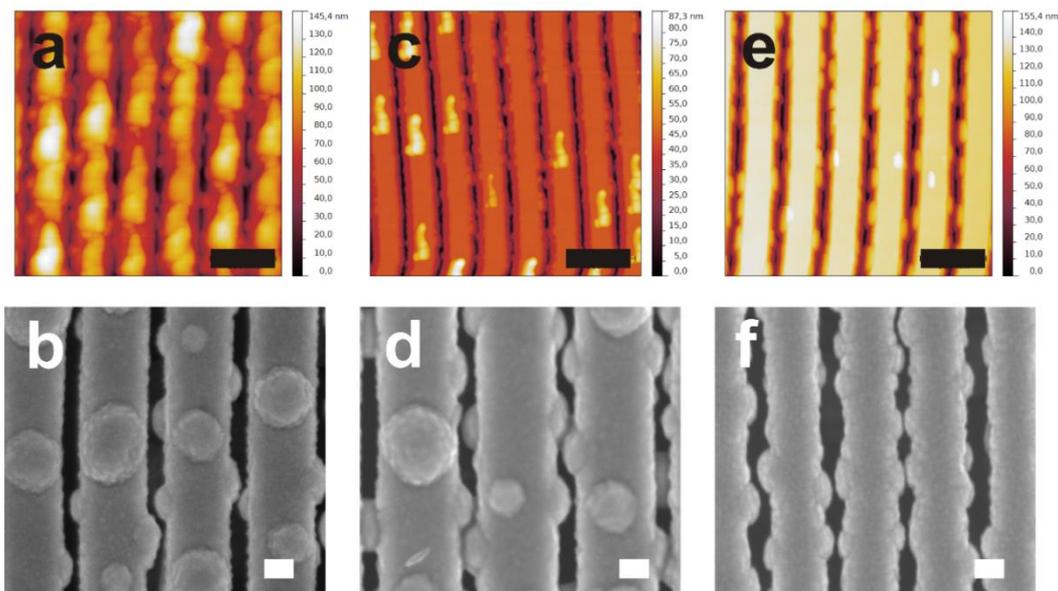


Figure 4.22. Images AFM du substrat et images MEB de la surface des nanofils correspondantes après un dépôt de 220 nm de métal. Les caractéristiques des défauts varient d'un substrat à un autre : (a, b) large et dense dans le premier type, (c, d) petit et dispersé dans un second type et (e, f) dans un troisième type les défauts ont été complètement enlevés par une solution piranha. Les images AFM et MEB sont représentatives du substrat mais n'ont pas été enregistrées sur la même zone. Echelle noire : 500 nm, échelle blanche : 100 nm.

La **Figure 4.22** montre l'influence de la taille et de la densité des défauts sur la morphologie finale des nanofils métalliques (cuivre dans un premier temps). Pour les substrats avec de larges et denses résidus de résine (**Figure 4.22a**), les nanofils montrent une grande rugosité avec l'apparition de nombreux et larges nodules tout au long de la surface (**Figure 4.22b**). Lorsque la taille et la densité des résidus de résine sur le substrat diminue (**Figure 4.22c**), nous pouvons noter une diminution de la taille et de la densité des nodules sur les nanofils métalliques (**Figure 4.22d**). Pour confirmer que les nodules observés sur les nanofils sont bien dus à la présence des résidus de résine, un dépôt de métal est réalisé sur un substrat sans résidus, ce dernier ayant été nettoyé par une solution piranha (**Figure 4.22e**). Comme attendu, la surface des nanofils obtenue ne révèle pas de nodules (**Figure 4.22f**) contrairement à ce que nous observons précédemment.

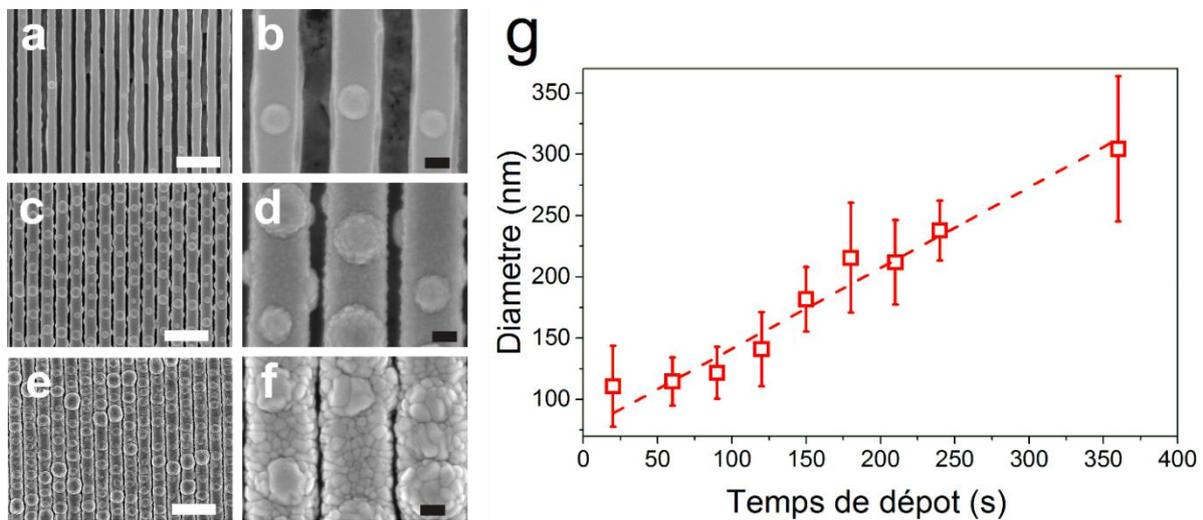


Figure 4.23. Images MEB à (a, b) 30, (c, d) 220 et (e, f) 360 s de dépôt de cuivre. (g) Evolution du diamètre des nodules en fonction du temps de dépôt. Les images MEB à fort grandissement n'ont pas été enregistrées sur la même zone scannée à faible grandissement mais sont représentatives de la surface des échantillons. Echelle blanche : 1 μm ; échelle noire : 100 nm.

Pour étudier plus en détail la croissance des nodules, la vitesse de rotation a été fixée à 5 tours/min et le temps de dépôt a été modifié (entre 20 et 360 s ce qui conduit à des nanofils de diamètre entre 20 et 360 nm) sur un substrat avec une densité importante de résidus de résine. Lorsque l'on examine les images MEB, nous remarquons une évolution claire de la morphologie en fonction du temps de dépôt (**Figure 4.23a-f**). Après 30 s de dépôt, des nodules de petites tailles sont observables à la surface des nanofils (**Figure 4.23a-b**). Lorsque le temps de dépôt est augmenté à 220 s, nous obtenons des nodules plus larges (**Figure 4.23c-d**). Une densité de nodules équivalente est observée pour des temps de dépôt de 360 s (**Figure 4.23e**), avec une augmentation du diamètre des nodules (**Figure 4.23f**). Le diamètre des nodules, tiré des images MEB, augmente linéairement entre 60 et 300 nm lorsque le temps de dépôt évolue de 20 à 360 s (**Figure 4.23g**). Les images AFM ne montrent pas d'évolution de la hauteur des nodules lorsque le temps de dépôt augmente. Elle est maintenue constante à environ 45 nm ; cela correspond à la hauteur des résidus de résine en surface de substrat.

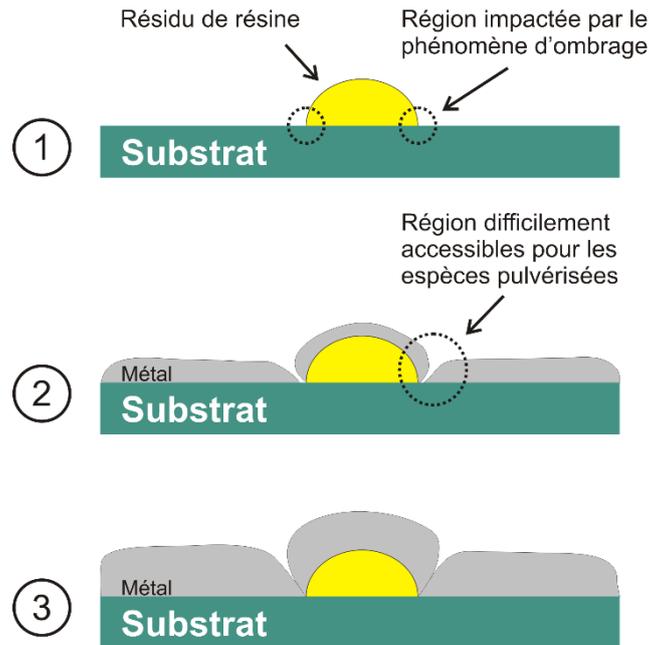


Figure 4.24. Schéma illustrant les différentes étapes de formation des nodules pendant le dépôt de métal avec la présence de résidu de photo-résine en forme de dôme. (1) Substrat avant le dépôt, (2) première étape et (3) les étapes suivantes de la formation des nodules de métal sur le résidu de photo-résine due à l'effet d'ombrage.

Basé sur les données obtenues précédemment, un scénario expliquant la formation des nodules peut être suggéré. Considérons le cas d'un seul résidu de résine sur la surface du substrat tel qu'illustré en **Figure 4.24(1)**. La région proche des coins du défaut, à la base du nodule, représente la zone impactée par l'effet d'ombrage. Cet effet est exalté par le fait que l'angle entre le magnétron et la normale du substrat est de 30° . Pendant la première étape de dépôt (**Figure 4.24(2)**), le métal se dépose de manière non-uniforme sur le défaut. Le film est plus épais sur la région supérieure du résidu et plus fin à la base. Cette observation est due au fait que la région entre le résidu et le substrat est difficilement atteignable par les espèces pulvérisées à cause de l'effet d'ombrage. Lorsque le dépôt de métal est réalisé à basse température, les espèces qui atteignent la surface du substrat ne sont pas capables de diffuser sur de grandes distances afin d'atteindre les régions entre le résidu et le substrat. Le phénomène d'ombrage est donc de plus en plus amplifié lorsque le film s'épaissit. Par conséquent, l'effet d'ombrage résulte de la formation de joint (**Figure 4.24(3)**) entre le métal qui couvre le résidu en résine et le reste du film sur le substrat à cause du sommet du résidu qui reçoit plus de flux de matière que les vallées ; cet effet est amplifié lorsque l'on rajoute une composante oblique significative comme dans notre cas.^{179,233}

Suite à l'étude de l'influence de la densité de résidus sur le dépôt de métaux purs, nous nous sommes intéressés à l'étude du dépôt d'alliage dans l'objectif de réaliser un désalliage de ces structures. Nous avons donc réalisé un dépôt d'alliage Au-Cu sur les substrats avec la plus grande densité de résidus de résine. Le temps de dépôt a été fixé de telle sorte que le diamètre moyen des nanofils soit de 200 nm. Pour cette étude, nous avons effectué un désalliage électrochimique sur des nanofils d'Au-Cu.

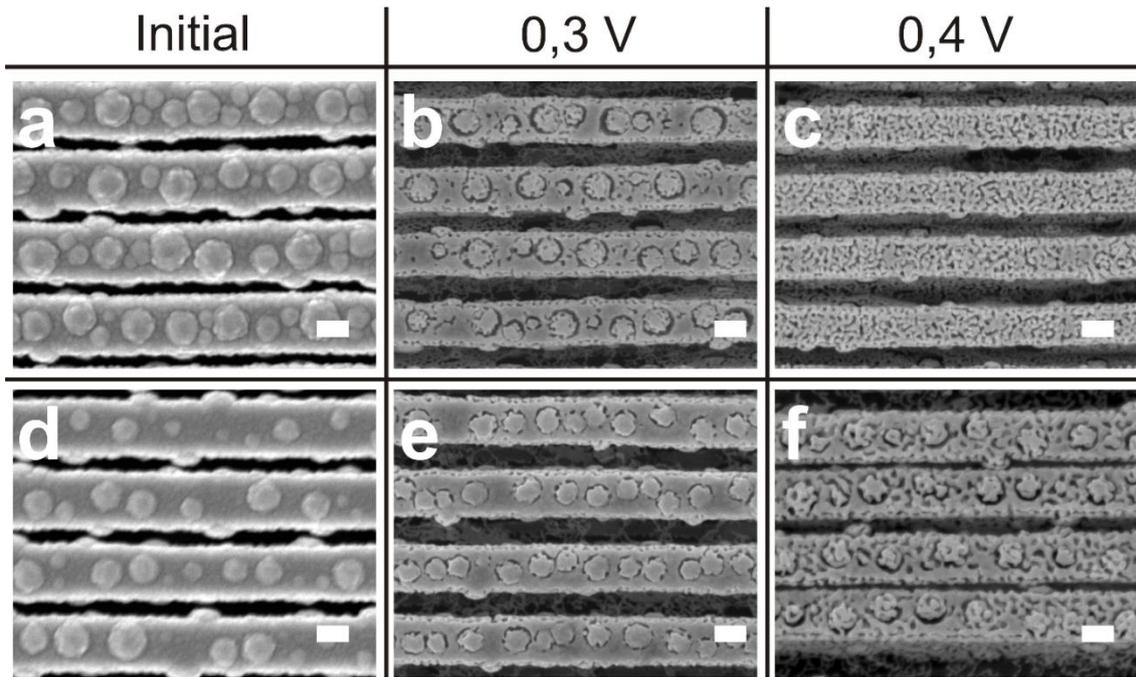


Figure 4.25. Influence du potentiel de désalliage sur la formation des nanofils nanoporeux d'Au-Cu avec une morphologie nodulaire. Images MEB des nanofils d'Au-Cu avec un taux d'or initial de (a-c) 17 at.% et (d-f) de 23 at.%. Images MEB (a, d) avant et après désalliage pendant 300 s à (b, e) 0,3 V et (c, f) 0,4 V. Echelle : 100 nm.

Sur la **Figure 4.25**, les images MEB montrent l'impact du potentiel de désalliage sur les nanofils avec un taux initial d'Or de 17 et 23 at.%. Ces deux taux d'or ont été sélectionnés en se basant sur l'étude effectuée précédemment pour éviter la passivation et la délamination des nanofils durant le désalliage. Pour cette étude, les substrats, avec des densités de défauts élevés, ont été utilisés. Le diamètre initial des nanofils a été fixé à 200 nm et le temps de désalliage à 300 s. Les nanofils après dépôt (**Figure 4.25a et d**) possèdent une morphologie avec des nodules.

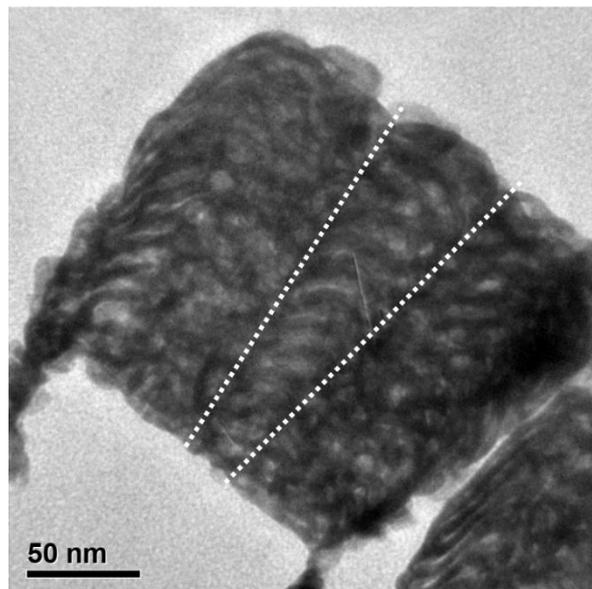


Figure 4.26. Image MET en coupe d'un nanofil avec 17 at.% initial montrant la structure d'un nodule (en pointillé).

Nous avons analysé la coupe d'un nanofil avec une composition initiale de 17 at.% d'or par MET (**Figure 4.26**). Nous observons qu'un nodule (en pointillé) possède une structure en multicouche. Lors du désalliage des nanofils avec 17 at.% d'or à un potentiel de 0,3 V (**Figure 4.25b**), une gravure préférentielle est remarquée autour des nodules permettant la création d'une porosité en forme d'anneau. Cette gravure préférentielle est due à la présence de joints entre le nodule et le reste des nanofils. Les joints agissent comme des canaux facilitant la propagation de l'électrolyte à travers le matériau pendant le procédé de désalliage. Lorsque l'électrolyte pénètre à travers ces joints, les nodules se retrouvent entourés d'électrolyte ce qui engendre une augmentation de la dissolution du cuivre dans l'alliage comme observé dans le cas des défauts des couches minces discuté dans le *Chapitre 3*. Cela conduit à l'apparition d'anneaux autour des nodules accompagnés par une diminution du diamètre des nodules de 150 à 115 nm. Lorsque le potentiel de désalliage passe à 0,4 V, pour 17 at.% d'or (**Figure 4.25c**), les nodules disparaissent et la morphologie en anneau devient difficile à distinguer. Lorsque le taux d'or à l'état initial passe à 23 at.% (**Figure 4.25d**), seuls de petits nanopores sont observables autour des nodules pour des nanofils désalliés à 0,3 V (**Figure 4.25e**). La faible taille des nanopores est due à la passivation de la surface par l'or. L'augmentation du potentiel de désalliage à 0,4 V (**Figure 4.25f**) permet de supprimer la morphologie en anneau et de former ainsi des nanofils nanoporeux.

4.5. Résumé et conclusions

Dans ce chapitre, nous avons développé une approche de réalisation de nanofils d'or nanoporeux. Cette approche est basée sur l'utilisation de substrat 'template' et le désalliage. Dans un premier temps des nanofils d'alliage sont synthétisés par pulvérisation cathodique magnétron d'une cible d'or et d'une cible de cuivre sur un substrat possédant un motif avec un réseau de lignes nanométriques. Cette étape est suivie par une étape de désalliage qui pourra être appliquée par corrosion libre ou par électrochimie. À cause du contrôle difficile de la taille des nanopores et une délamination trop importante des nanofils lors de l'utilisation du procédé de désalliage par corrosion libre, nous avons opté pour une gravure par voie électrochimique. Nous avons démontré que cette technique permet de contrôler la taille des nanopores entre 5 et 24 nm en ajustant les paramètres de désalliage électrochimique. Parmi les divers paramètres explorés, l'augmentation du potentiel de désalliage s'avère être le plus efficace pour augmenter significativement la taille des nanopores. Cependant, un fin contrôle de la taille de nanopores nécessite d'agir en parallèle sur le temps de désalliage. En plus de la réalisation de nanofils nanoporeux, nous nous sommes intéressés à leur organisation en surface après désalliage. Afin d'obtenir une bonne organisation des nanofils sur le substrat, de nombreux phénomènes rentrent en jeu tels que l'adhésion des nanofils au substrat et les forces de tension générées pendant le désalliage. Lorsque l'adhésion est faible et les forces de tension interne sont très élevées, les nanofils se brisent et se délaminent du substrat. L'augmentation du taux d'or et la diminution du temps de dépôt (donc du diamètre initial des nanofils) donnent lieu à une meilleure organisation des nanofils sur le substrat.

Enfin, grâce à l'étude de l'influence des défauts sur le substrat, nous avons pu obtenir des nanofils avec des structures plus complexes. La création de nodules lors du dépôt de l'alliage induit des gravures préférentielles sur les nanofils lors du désalliage électrochimique ; cela permet de réaliser des nanofils nanoporeux avec des nanopores sous forme d'anneau. Cette structure nanoporeuse en forme d'anneau pourrait permettre d'augmenter l'effet SERS des nanofils d'or nanoporeux obtenus précédemment.

Chapitre 5 : Evaluation prospective d'applications des matériaux nanoporeux

Les matériaux nanoporeux sont très largement étudiés dans la littérature pour diverses applications. Dans ce chapitre, nous présentons dans un premier temps les résultats liés au développement des capteurs à effet SERS pour la détection des petites molécules sondes basées sur les matériaux nanoporeux développés au cours de ce travail ; cela inclut trois différentes architectures à base d'au nanoporeux : couches minces, couches lamellaires ainsi que nanofils. Les morphologies les plus intéressantes sont identifiées à partir d'une étude de la sensibilité de détection de petites molécules sondes.

Ensuite nous abordons une application potentielle des matériaux nanoporeux synthétisée par désalliage qui n'a jamais été explorée dans la littérature à notre connaissance : la réalisation d'électrodes flexibles transparentes (FTCE) à base de membranes nanomaillées. Les membranes nanomaillées sont fabriquées par désalliage en phase vapeur appliqué à des couches d'alliage Au-Cu ultraminces. Nous présentons les caractéristiques optoélectroniques (e.g. résistance par carré et transmittance) ainsi que la tenue mécanique de ces membranes sous des déformations sévères. Les performances optoelectroniques et mécaniques des membranes nanomaillées élaborées dans le cadre de ce travail par désalliage sont comparées à celles des membranes nanomaillées reportées dans la littérature et réalisées par d'autres techniques.

Chapitre 5 : Evaluation prospective d'applications des matériaux nanoporeux.....	119
5.1. Les matériaux nanoporeux comme capteur à effet SERS	121
5.1.1. Influence de la morphologie sur l'effet SERS.....	122
5.1.1.1. Couches minces d'or nanoporeux	123
5.1.1.2. Couches minces lamellaires d'or nanoporeux	126
5.1.2. Limite de détection.....	129
5.1.2.1. Molécule de 2-2 bipyridine	129
5.1.2.2. Molécule de Naphtalène thiol.....	132
5.1.3. Nanofils d'or nanoporeux.....	134
5.2. Les matériaux nanoporeux comme électrodes flexibles transparentes conductrices (FTCE) ...	136
5.2.1. Introduction	136
5.2.1.1. Contexte.....	136
5.2.1.2. Limitation de l'oxyde d'indium-étain (ITO)	136
5.2.1.3. Etat de l'art	137
5.2.1.4. Motivation de l'utilisation de membranes nanomallées	139
5.2.2. Procédé de synthèse des membranes nanomallées	140
5.2.3. Influence des caractéristiques de couches ultra-minces sur la formation des membranes	143
5.2.4. Propriété optoélectronique.....	144
5.2.5. Propriété électrique d'un domaine nanomallé.....	147
5.2.6. Fabrication des membranes nanomallées avec une surface de 50 cm ²	148
5.2.7. Evaluation de la tenue mécanique des membranes nanomallées	149
5.3. Résumé et conclusions	150

5.1. Les matériaux nanoporeux comme capteur à effet SERS

Dans cette première partie, nous allons nous intéresser à l'effet d'exaltation du signal Raman en fonction de la nanostructuration de surface de nos divers matériaux nanoporeux. Dans un premier temps, nous allons étudier et comparer les performances des couches minces d'or nanoporeux et celles des couches d'or lamellaires. Ensuite, l'effet SERS des nanofils d'or nanoporeux est étudiée.

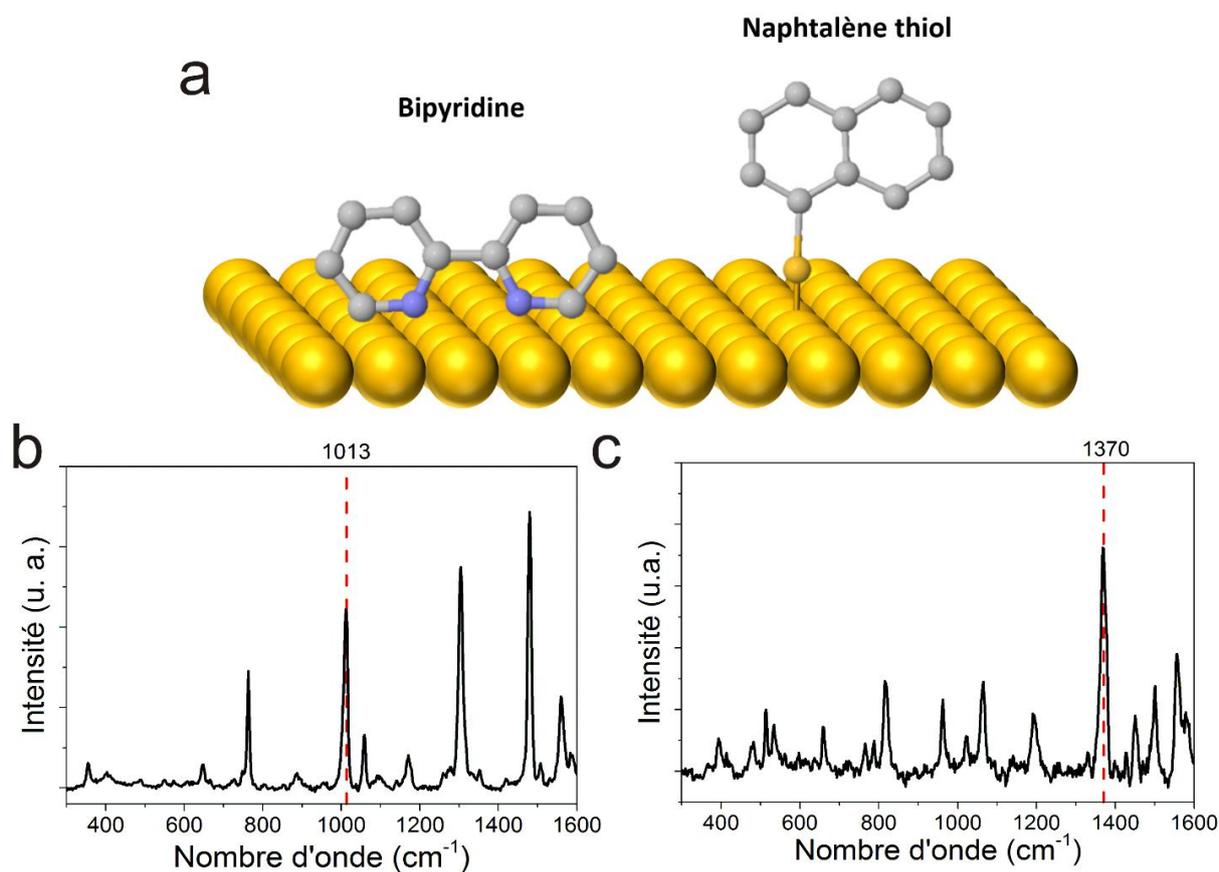


Figure 5.1. Représentation schématique de l'interaction entre une molécule de bipyridine (à gauche) et de naphthalène thiol (à droite) avec une surface d'or. (b) Spectre Raman caractéristique de la bipyridine et (c) spectre Raman caractéristique du naphthalène thiol à 10^{-3} mol.L⁻¹ enregistrés sur une même structure nanoporeuse d'or.

La bipyridine (C₁₀H₈N₂) (**Figure 5.1a**) a été choisie en tant que première molécule sonde pour évaluer les performances SERS de nos matériaux. Cette molécule est constituée de deux cycles aromatiques avec un atome d'azote (en bleu) dans chaque cycle (anneau de pyridine). Les deux anneaux sont connectés par une liaison carbone-carbone. Des forces électrostatiques peuvent exister entre la molécule et le métal dues aux charges positives de la fonction amine et les charges négatives de la surface du métal.²³⁷ Une autre raison à l'origine de la forte interaction entre les groupements azote et la surface du métal est la facilité de ce groupe à donner un électron.²³⁷ La bipyridine est une molécule étudiée en spectroscopie Raman depuis de nombreuses années.²³⁸⁻²⁴⁰ Le fait que cette molécule soit non résonante dans le spectre visible rend possible l'étude de l'effet SERS indépendamment de l'effet d'exaltation du signal par le mode résonant de la molécule. On retrouve cet

effet de résonance pour des molécules possédant des chromophores avec une énergie d'excitation proche de la fréquence du laser tel que la rhodamine (R6G) ou le cristal violet (CV).²⁴¹ Les résultats d'intensité correspondent à l'intégration du pic caractéristique à 1013 cm^{-1} de cette molécule (**Figure 5.1b**). Il correspond au mode de respiration des anneaux de pyridine.²⁴²

La deuxième molécule sonde utilisée dans le cadre de ce travail est le naphthalène thiol ($\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SH}$) (**Figure 5.1**). Cette molécule est constituée de deux cycles aromatiques avec deux atomes de carbone en commun. Elle dispose également d'un groupement S-H (thiol) qui peut promouvoir une meilleure adhésion sur les surfaces d'or. Le soufre peut créer une liaison covalente avec l'or.²³⁷ Moins étudiée que la bipyridine, sa structure chimique en fait une bonne candidate pour la détection par effet SERS.²⁴³ De plus, comme la bipyridine, cette molécule n'est pas résonante dans le visible. La valeur d'intensité choisie pour le naphthalène thiol est située à 1370 cm^{-1} et correspond à l'étirement du cycle aromatique du naphthalène thiol. Ce pic est le plus intense de cette molécule (**Figure 5.1c**).²⁴³

La bipyridine et le naphthalène thiol sont deux molécules qui se distinguent par leurs structures et leurs aptitudes à s'accrocher sur la surface d'or (**Figure 5.1**). La bipyridine a une structure plus souple que celle du naphthalène thiol car elle ne possède qu'une liaison simple entre les deux cycles aromatiques. La bipyridine s'accrochera sur la surface d'or comme une 'pince' grâce aux atomes d'azote (en bleu) présents sur chaque cycle aromatique tandis que le naphthalène thiol peut s'accrocher en créant une liaison covalente forte entre l'atome de soufre et l'or.²³⁷

Dans un premier temps, nous évaluerons l'effet SERS de nos structures en couches nanoporeuses d'or puis nous allons retenir les meilleures morphologies pour étudier leurs limites de détection. Enfin une étude sur l'effet SERS des nanofils est réalisée. La limite de détection est par définition la valeur de concentration de la molécule sonde à partir de laquelle l'intensité du signal Raman devient nulle. Cette valeur définit la qualité des substrats SERS.

5.1.1. Influence de la morphologie sur l'effet SERS

Pour évaluer l'influence de la morphologie sur l'effet SERS de nos couches nanoporeuses d'or, nous avons utilisé une solution de bipyridine à $10^{-3}\text{ mol.L}^{-1}$. Le procédé d'imprégnation des molécules est développé dans le **Chapitre 2 (2.5.6. Spectroscopie Raman)**. Cette étude a également été réalisée sur le naphthalène thiol et a montré des tendances similaires à la bipyridine en fonction des différentes morphologies. Dans cette partie, nous abordons donc seulement les résultats obtenus pour la bipyridine.

5.1.1.1. Couches minces d'or nanoporeux

L'étude des couches minces d'or nanoporeux a été réalisée en utilisant des couches d'Au-Cu avec trois différentes concentrations d'or (16, 24 et 32 at.%) désalliées pendant 25, 60, 120 et 300 min. Une étude de l'influence de ces paramètres sur la réponse du signal Raman de la molécule de bipyridine à 10^{-3} mol.L $^{-1}$ a été réalisée. Dans un premier temps, l'étude du temps de désalliage a été effectuée en fixant le taux d'or initial à 16 at.%. Les images MEB représentatives des surfaces des couches utilisées sont présentées dans la **Figure 5.2** pour un échantillon désallié dans l'acide nitrique à 16 mol.L $^{-1}$ de 25 min (**Figure 5.2a**), 60 min (**Figure 5.2b**) et 300 min (**Figure 5.2c**).

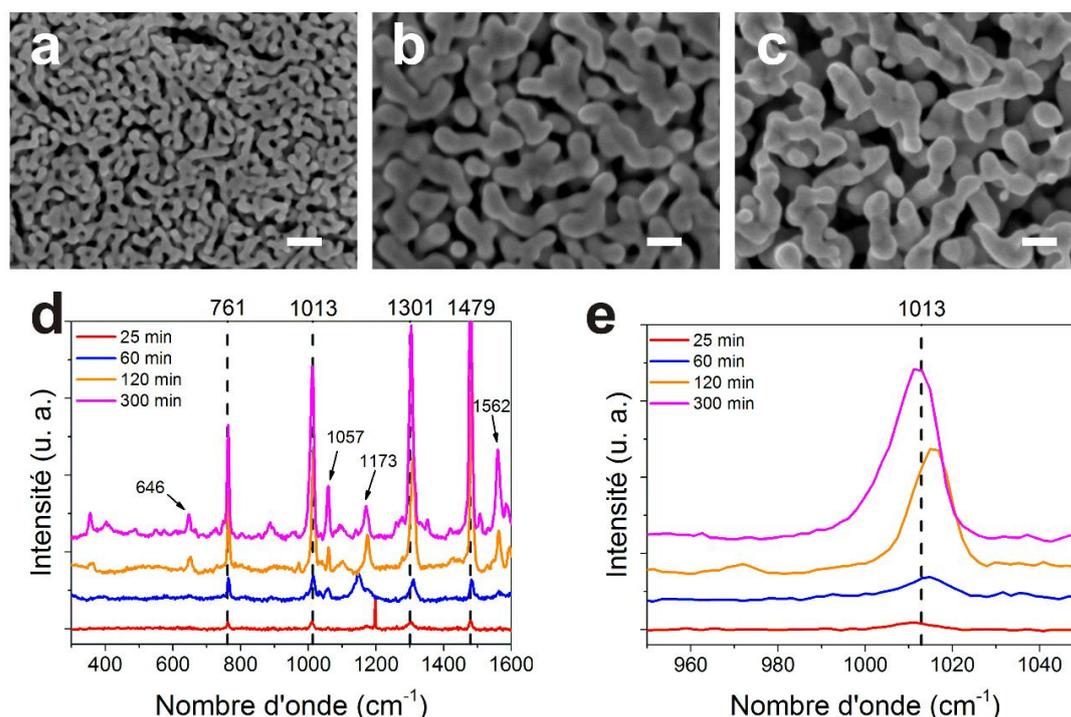


Figure 5.2. Images MEB de la surface des couches minces d'or nanoporeux après (a) 25 min, (b) 60 min et (c) 300 min de désalliage dans l'acide nitrique. Echelle : 100 nm. (d) Spectres Raman global et (e) agrandi sur le pic à 1013 cm $^{-1}$ enregistrés sur les couches d'Au nanoporeux possédant 16 at.% d'or initial et désalliées pendant 25, 60, 120 et 300 min.

Les **Figure 5.2d** et **Figure 5.2e** montrent les spectres Raman obtenus en utilisant des couches nanoporeuses dont la surface a été imprégnée par la bipyridine à une concentration de 10^{-3} mol.L $^{-1}$. Les différents pics caractéristiques de la bipyridine peuvent être identifiés sur les spectres larges (**Figure 5.2d**). L'attribution détaillée des pics aux différents modes vibratoires est présentée dans la partie **A.2. Identification des pics du spectre Raman de la bipyridine**. En examinant le pic à 1013 cm $^{-1}$ (**Figure 5.2e**) obtenu pour une couche désalliée pendant 25 min, nous pouvons remarquer que le signal du spectre Raman de la molécule est faible. Pour un temps de désalliage de 60 min, le signal devient plus intense avec un léger décalage du pic vers les plus hautes longueurs d'onde. Cette modification de la position de pic peut être probablement due au changement de conformation de la molécule de bipyridine pendant l'analyse. Le changement de conformation d'une molécule est le changement de la position tridimensionnelle des atomes dans une molécule. En effet, un décalage des pics peut survenir

à cause d'un changement de conformation entre le mode *cis*- et *cisoidal*- (torsion de 30° entre les deux anneaux) de la bipyridine. Cette modification engendre un décalage du pic entre 1009 cm^{-1} à 1015 cm^{-1} .^{1, 244, 245} Enfin, pour un temps de désalliage de 120 et 300 min, le pic à 1013 cm^{-1} est le plus intense et le pic s'élargit légèrement (la largeur à mi-hauteur passe de 10,7 à 12,7 pour un temps de désalliage allant de 30 à 300 min, respectivement).

Dans cette deuxième partie, nous allons étudier l'influence du taux d'or initial dans les couches d'Au-Cu sur les propriétés SERS des couches minces d'or nanoporeux. Etant donné que dans les expériences présentées précédemment les meilleurs résultats sont obtenus pour des couches désallées pour 300 min, nous avons donc fixé le temps de désalliage à 300 min. Les images MEB représentatives des surfaces des couches minces d'or nanoporeux utilisées sont exposées sur la **Figure 5.3** pour un échantillon avec 16 (**Figure 5.3a**), 24 (**Figure 5.3b**) et 32 at.% d'Or (**Figure 5.3c**) dans l'alliage Au-Cu.

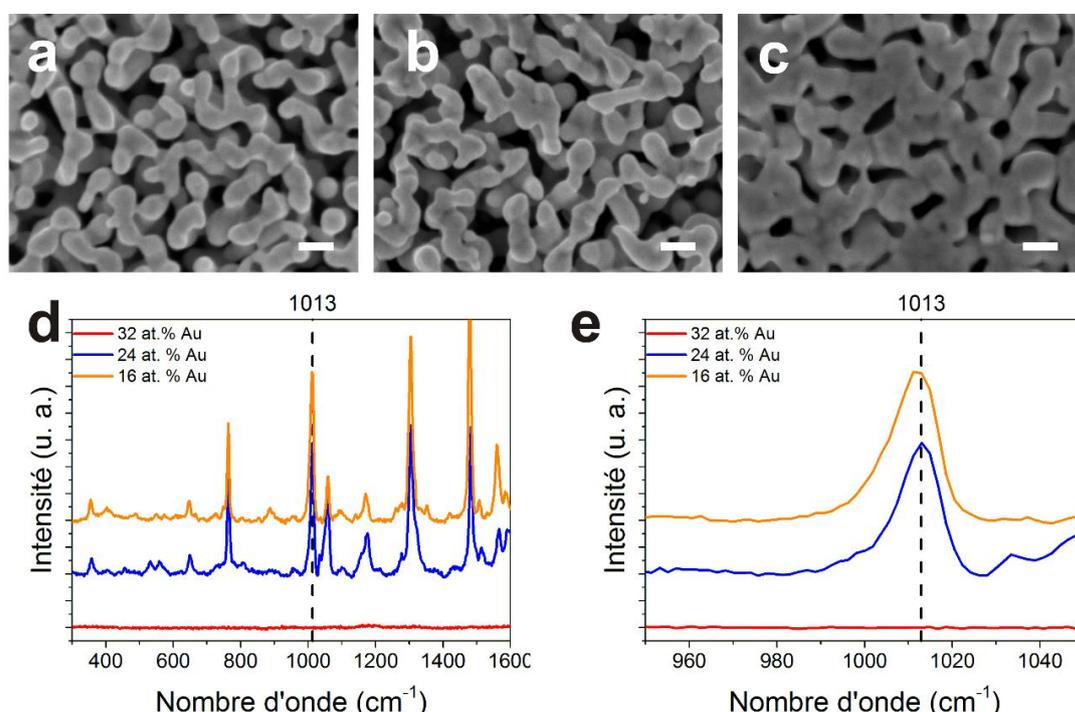


Figure 5.3. Images MEB montrant la surface des couches minces d'or nanoporeux avec (a) 16, (b) 24 et (c) 32 at.% d'Or initial et désallées pendant 300 min dans l'acide nitrique à 16 mol.L^{-1} . Echelle : 100 nm. Spectres Raman (d) global et (e) agrandi sur le pic à 1013 cm^{-1} des couches minces d'or nanoporeux présentées sur les images MEB.

Les **Figure 5.3d** et **Figure 5.3e** présentent l'évolution du spectre Raman pour les différents taux d'or des couches Au-Cu à l'état initial. Pour un taux d'or initial de 16 at.%, le signal est le plus intense. Lorsque le taux d'or passe à 24 at.% avant désalliage, une légère diminution du signal est observée. Ensuite, lorsque l'on atteint un taux d'or initial de 32 at.%, le signal de la bipyridine disparaît (**Figure 5.3e**). Une première hypothèse permettant d'expliquer cette diminution peut être attribuée à la taille des nanopores. En effet, la taille de nanopores est la plus faible (environ 60 nm) pour l'échantillon à une concentration d'Or initial de 32 at.% alors que pour 16 at.% d'Or la taille de

nanopores se situe aux alentours de 75 nm. Cependant cette observation est contradictoire avec les observations reportées dans la littérature : plus la taille des nanopores est faible et plus le signal Raman doit être intense.²⁴⁶ Une deuxième hypothèse est probablement liée à la morphologie générale de la couche après désalliage. L'échantillon à 16 at.% d'Or initial désallié pendant 300 min est composée de nanoligaments fins interconnectés et possède des nanopores de grandes tailles (**Figure 5.3a**), tandis que la morphologie à 32 at.% d'Or initial désalliée pendant 300 min présente des nanoligaments épais et des petits nanopores (**Figure 5.3c**). Les points chauds sont plus nombreux dans le cas de la structure avec des petits nanoligaments (cf. *Chapitre 1*). Dans les structures avec des nanoligaments épais, le principal effet d'amplification proviendra de la courbure importante des nanopores^{247,248} et dans le cas de la structure avec des petits nanoligaments les points chauds prédominants seront ceux créés entre deux nanoligaments adjacents.^{249,250} L'amplification du signal Raman par l'effet de courbure est moins intense que celle provenant de deux nanoobjets placés à proximité l'un de l'autre.^{251,252} Pour cette raison, la structure avec des petits nanoligaments permet d'amplifier fortement le signal Raman et ainsi de détecter de très faibles concentrations de molécules sonde.

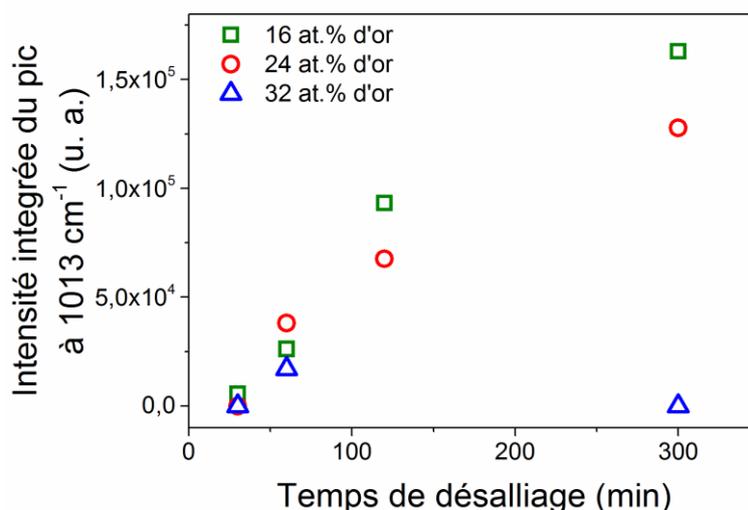


Figure 5.4. Intensité intégrée du pic à 1013 cm⁻¹ des spectres Raman de la bipyridine pour des couches minces nanoporeuses d'or avec différentes concentrations d'Or initial (16, 24 et 32 at.% d'Or) en fonction du temps de désalliage.

Dans la **Figure 5.4** est présentée l'évolution de l'aire du pic à 1013 cm⁻¹ de la bipyridine en fonction du temps de désalliage des couches d'Or-Cu à différents taux d'Or à l'état initial (16, 24 et 32 at.%). Nous observons une augmentation de l'aire du pic lorsque le temps de désalliage augmente pour les échantillons avec 16 et 24 at.% d'Or initial. Cependant pour un échantillon possédant 32 at.% d'Or initial, nous constatons une augmentation de l'aire du pic après 60 min de désalliage puis une atténuation complète du signal après 300 min de désalliage. Nous remarquons également une augmentation de l'aire du pic lorsque le taux d'Or initial dans l'alliage diminue. Ces évolutions confirment les observations précédentes concernant l'influence du taux d'Or initial et du temps de

désalliage des couches minces sur l'effet d'exaltation du signal Raman. Nous pouvons constater que les couches nanoporeuses avec le plus faible taux d'Au initial et désalliées pour 300 min possèdent la meilleure exaltation du signal Raman. Ainsi, pour déterminer la limite de détection de ces couches, les échantillons possédant 16 et 24 at.% d'or initial et désalliés pendant 300 min sont sélectionnés.

5.1.1.2. Couches minces lamellaires d'or nanoporeux

Dans cette partie, nous allons explorer les propriétés SERS des couches minces lamellaires d'or nanoporeux. Ces couches ont été réalisées avec le procédé développé dans le **Chapitre 3 (3.4. Création de couches lamellaires d'or nanoporeux)**. Il consiste à graver un empilement de nanocouches de cuivre pur et d'or pur dans l'acide nitrique à 16 mol.L^{-1} . Nous avons exposé dans le **Chapitre 3** l'influence de l'épaisseur des nanocouches d'or et de cuivre de l'empilement sur la morphologie finale après gravure. Nous focalisons donc cette partie sur l'étude de l'influence des morphologies finales sur l'intensité d'exaltation du signal Raman de la bipyridine à une concentration de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Les désignations des morphologies étudiées sont explicitées en fonction des caractéristiques initiales de l'empilement (i.e. épaisseur de la nanocouche d'or et épaisseur de la nanocouche de cuivre). Elles correspondent cependant aux morphologies finales après 300 min de gravure dans l'acide nitrique.

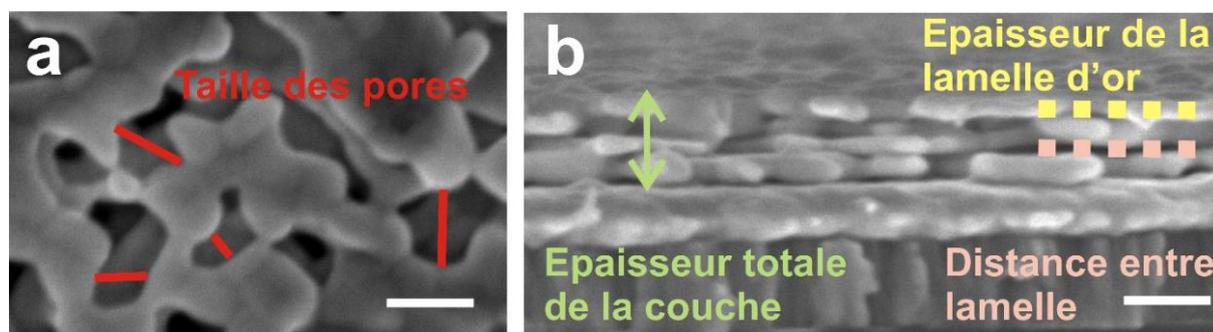


Figure 5.5. Images MEB typique de (a) la surface et (b) la coupe transverse d'une couche lamellaire d'or nanoporeux préparée par gravure dans l'acide nitrique. Les traits en rouge dans (a) présentent la taille des nanopores ; l'épaisseur totale de la couche, l'épaisseur de la lamelle d'or et la distance entre les lamelles sont indiqués sur (b) en vert, jaune et rose, respectivement. Echelle : 100 nm.

La **Figure 5.5** correspond aux images MEB typique qui rappelle la structure lamellaire des couches (**Figure 5.5**) avec les différents paramètres caractérisant la morphologie après gravure (e.g. taille des nanopores, épaisseur totale de la couche, épaisseur de lamelles d'Au, distance entre lamelle). Dans un premier temps, l'influence de l'épaisseur de la nanocouche d'or est étudiée. Ensuite, nous explorons l'influence de l'épaisseur de la nanocouche de cuivre afin de sélectionner les morphologies ayant l'exaltation du signal les plus intenses.

5.1.1.2.1. Influence de l'épaisseur des nanocouches d'or

Pour cette étude, l'épaisseur initiale des nanocouches de cuivre a été fixée à 60 nm et celle d'or est modifiée (i.e. 1, 8, 20 et 30 nm). Les échantillons ont été gravés pendant 300 min. La morphologie en surface des échantillons est rappelée sur la **Figure 5.6** pour une épaisseur initiale de nanocouche d'or de 1 nm (**Figure 5.6a**), 8 nm (**Figure 5.6b**), 20 nm (**Figure 5.6c**) et 30 nm (**Figure 5.6d**). Une solution de bipyridine avec une concentration de 10^{-3} mol.L⁻¹ a été utilisée pour comparer les morphologies.

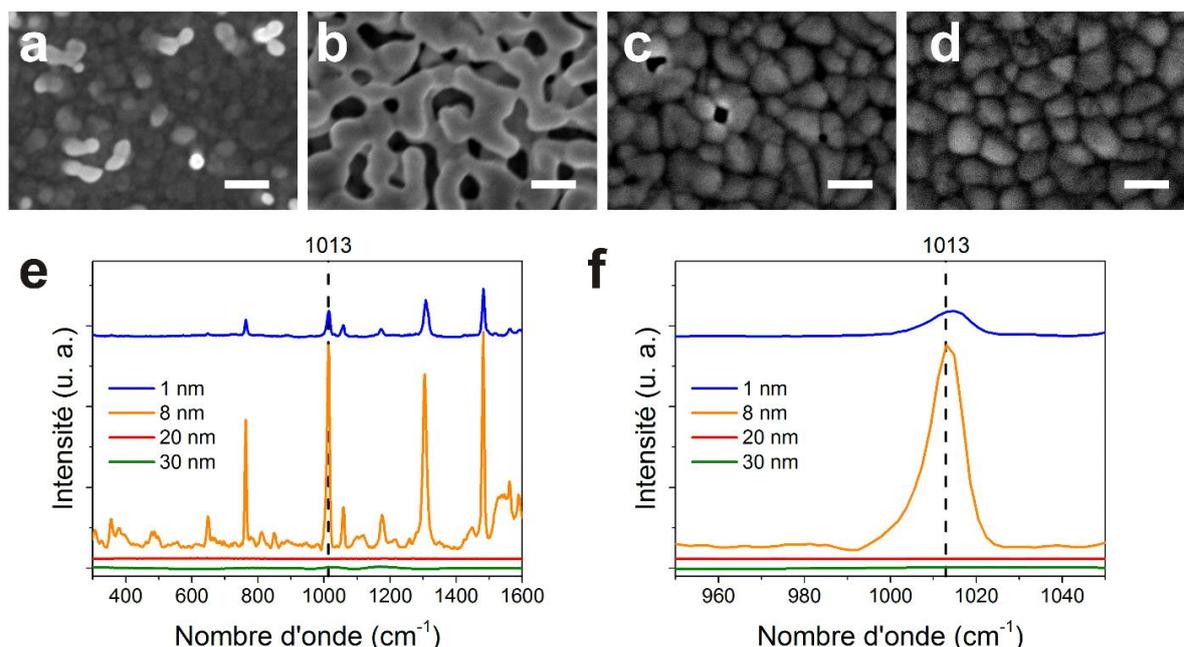


Figure 5.6. Images MEB de la surface des couches minces lamellaires nanoporeuses avec une épaisseur de nanocouches d'or de (a) 1 nm, (b) 8 nm, (c) 20 nm et (d) 30 nm et une épaisseur des nanocouches de cuivre de 60 nm initiale gravées pendant 300 min. Echelle : 100 nm. Spectres Raman (e) larges et (f) agrandit sur le pic à 1013 cm⁻¹ des échantillons en couches minces lamellaires nanoporeuses.

Les **Figure 5.6e et f** montrent les spectres Raman obtenus pour les échantillons gravés avec différentes épaisseurs initiales des nanocouches d'or et pour un empilement initial de 5 nanocouches d'or et 5 nanocouches de cuivre. Le pic à 1013 cm⁻¹ (**Figure 5.6f**) est peu intense pour des nanocouches d'or de 1 nm à l'état initial. Cette faible amplification du signal peut être attribuée à la présence d'une structure avec des petits nanoligaments après gravure (**Figure 5.6a**). Cette structure augmente la rugosité du substrat et permet d'exalter le signal Raman. Une petite contribution peut provenir de l'effet d'antenne créé grâce aux faibles rayons de courbure des sommets des nanoligaments qui exaltent également le signal de la molécule.²⁴⁶ Cependant cet effet d'exaltation est beaucoup moins intense que celui obtenu pour un substrat avec une surface rugueuse.²⁵¹ Lorsque l'épaisseur initiale des nanocouches d'or passe à 8 nm, le spectre Raman devient très intense. Cette exaltation du signal est liée à la structure nanoporeuse des lamelles d'or. Comme observée dans le cas des couches minces nanoporeuses, la courbure ainsi que la faible distance entre les nanoligaments permettent une exaltation du signal Raman. Ensuite, pour des épaisseurs de nanocouches d'or de 20 à

30 nm, aucun spectre Raman n'est observé. Les échantillons possédant des nanocouches d'or initiales de 20 et 30 nm peuvent être assimilés à des lamelles d'or uniformes après gravure (**Figure 5.6c et d**) et le signal n'est donc plus exalté. A partir de ces résultats, nous pouvons constater que l'épaisseur initiale des nanocouches d'or est un paramètre critique qu'il convient de bien ajuster pour obtenir une sensibilité accrue du système.

5.1.1.2.2. Influence de l'épaisseur des nanocouches de cuivre

Nous avons ensuite étudié l'influence de l'épaisseur des nanocouches de cuivre sur le spectre Raman de la bipyridine à une concentration de 10^{-3} mol.L⁻¹. Les échantillons possèdent une épaisseur initiale des nanocouches d'or de 8 nm et sont gravés pendant 300 min. Les morphologies sont rappelées sur la **Figure 5.7a-f** et discutées en détail dans le **Chapitre 3 (3.4.4. Influence de l'épaisseur de la nanocouche de cuivre)**.

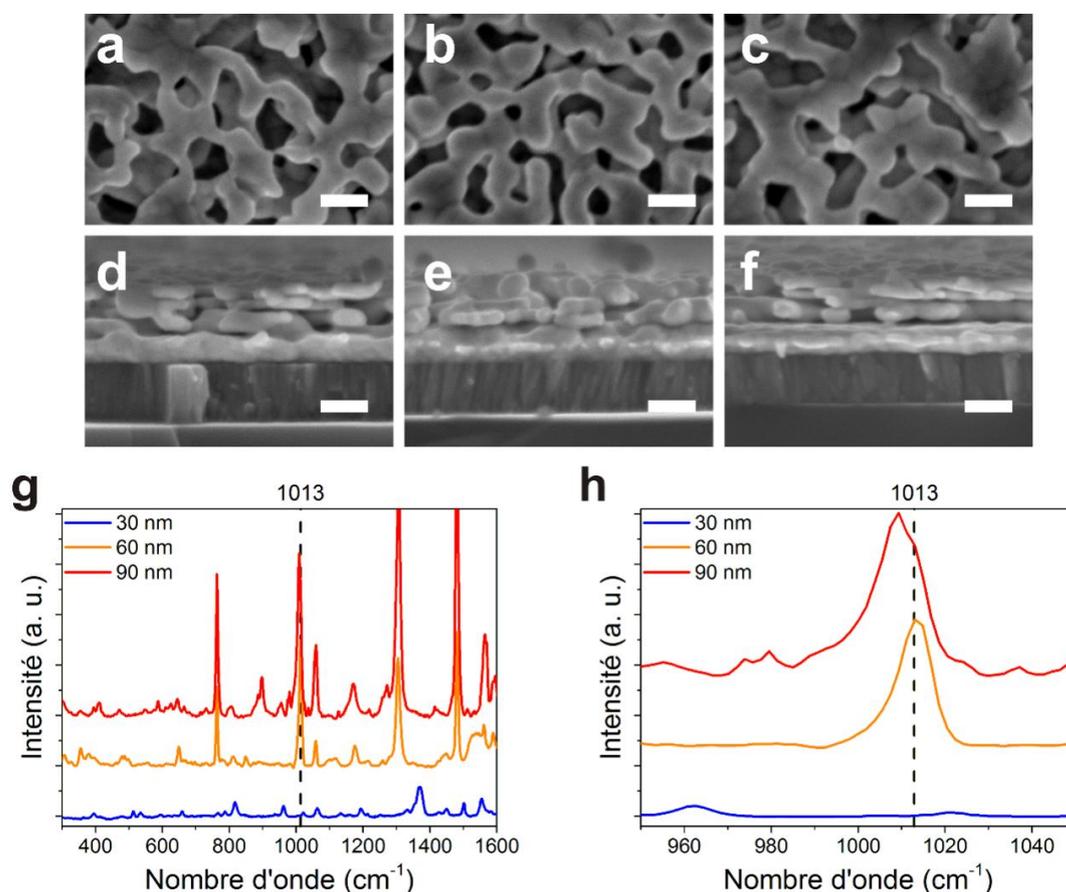


Figure 5.7. Images MEB des couches lamellaires nanoporeuses (a-c) en surface et (d-f) en coupe transverse. Les échantillons ont été préparés par une gravure dans l'acide nitrique pendant 300 min d'un empilement de nanocouches de cuivre de (a et d) 30 nm, (b et e) 60 nm et (c, f) 90 nm ; l'épaisseur de la couche d'Or a été fixée à 8 nm. Spectre Raman (g) large et (h) agrandi sur le pic à 1013 cm⁻¹ de la bipyridine des couches lamellaires nanoporeuses imprégnées avec une solution de bipyridine à 10^{-3} mol.L⁻¹.

Les spectres Raman de la bipyridine collectés en utilisant des couches lamellaires d'or nanoporeux, préparées en utilisant trois différentes épaisseurs de nanocouches de cuivre à l'état initial

et gravées pendant 300 min, sont présentés dans la **Figure 5.7g et h**. Pour une épaisseur de nanocouches de cuivre de 30 nm avant gravure, un très faible pic décalé vers les hautes longueurs d'ondes est remarqué. Pour une épaisseur de nanocouches de cuivre avant gravure de 60 nm, le pic devient beaucoup plus intense (**Figure 5.7h**). Enfin pour des nanocouches de Cu de 90 nm, les échantillons gravés ont une intensité du pic la plus importante. L'augmentation de l'intensité du signal Raman pour les épaisseurs élevées de nanocouches de cuivre initial peut être attribuée à une distance entre les lamelles la plus élevée après gravure (≈ 12 nm) et une taille de nanopores très importante (≈ 65 nm). La distance entre les lamelles (**Figure 5.7d-f**) et la taille des nanopores élevées (**Figure 5.7a-c**) peuvent favoriser la diffusion des molécules sondes à travers la structure. Par conséquent, plus de surface et donc plus de points chauds sont accessibles. A partir de ces résultats, nous avons fixé l'épaisseur des nanocouches de cuivre à 90 nm ; il est important d'indiquer que pour des épaisseurs excédant 90 nm, une délamination totale de la couche a été observée.

Dans la suite de ce chapitre, les couches lamellaires nanoporeuses possédant une épaisseur initiale de nanocouches d'or de 8 nm et une épaisseur de nanocouches de cuivre de 60 et 90 nm sont étudiées. En effet, ces deux structures montrent les exaltations du signal Raman les plus importantes pour une concentration identique de bipyridine.

5.1.2. Limite de détection

Nous allons maintenant déterminer la limite de détection de la bipyridine en utilisant nos couches d'au nanoporeux et lamellaires sélectionnées précédemment. Une autre molécule sonde, le naphthalène thiol, sera également étudiée par la suite.

5.1.2.1. Molécule de 2-2 bipyridine

Dans un premier temps, l'étude de la limite de détection de la bipyridine est réalisée sur des couches minces d'or nanoporeux obtenues à partir des couches d'Au-Cu contenant 16 et 24 at.% d'or initial et désalliées pendant 300 min. Dans un second temps, nous présentons une étude de la limite de détection des couches lamellaires d'or nanoporeux préparées à partir d'un empilement de nanocouches d'au de 8 nm et de nanocouches de Cu de 60 ou 90 nm d'épaisseur gravées dans l'acide nitrique pendant 300 min. Enfin, une comparaison de l'intensité du signal Raman en fonction de la concentration des molécules est établie pour les différents types de couches. Pour cette étude, les échantillons sont plongés dans des solutions ayant des concentrations de bipyridine allant de 10^{-3} à 10^{-14} mol.L⁻¹ selon le protocole décrit dans le **Chapitre 2 (2.5.6. Spectroscopie Raman)**.

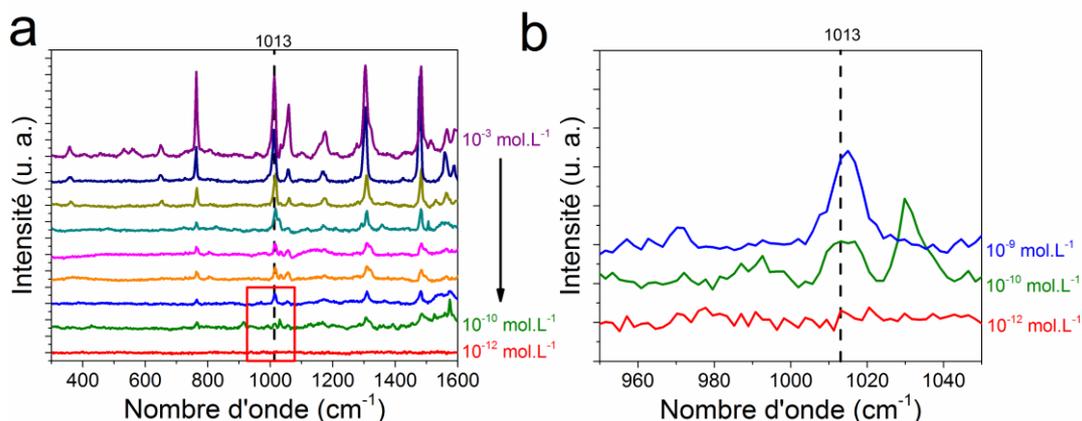


Figure 5.8. Spectres Raman de la bipyridine à différentes concentrations de (a) 10^{-3} à 10^{-12} mol.L $^{-1}$ ainsi (b) qu'un agrandissement de la zone entourée en rouge pour un échantillon en couches minces d'or nanoporeux avec 24 at.% d'or initial et désalliés pendant 300 min.

Dans la **Figure 5.8** sont présentés les spectres Raman de la bipyridine pour un échantillon en couche mince d'or nanoporeux avec 24 at.% d'or initial et désallié pendant 300 min. Une décroissance de l'intensité est observée jusqu'à 10^{-10} mol.L $^{-1}$ (**Figure 5.8a**). Pour une concentration de 10^{-12} mol.L $^{-1}$, aucun signal n'est observé (**Figure 5.8b**). La limite de détection pour cet échantillon d'or nanoporeux avec 24 at.% d'or initial est donc située entre 10^{-10} mol.L $^{-1}$ et 10^{-12} mol.L $^{-1}$.

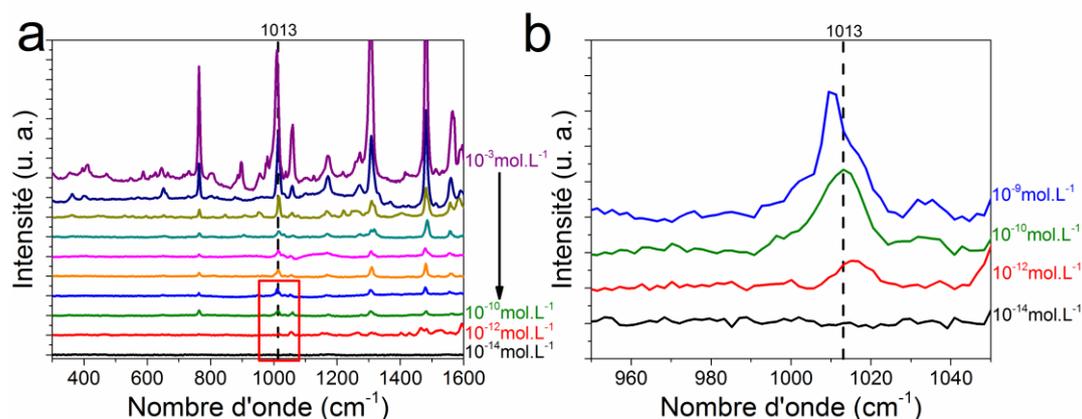


Figure 5.9. Spectres Raman (a) large de la bipyridine pour différentes concentrations de 10^{-3} mol.L $^{-1}$ à 10^{-14} mol.L $^{-1}$ ainsi (b) qu'un agrandissement de la zone entourée en rouge. Les spectres ont été obtenus pour un échantillon en couches minces lamellaires d'or nanoporeux avec des nanocouches de 8 nm d'or et 90 nm de cuivre initial et gravés pendant 300 min.

Les spectres Raman de la bipyridine obtenus sur des couches minces d'au lamellaires préparées à partir d'un empilement de nanocouches d'au et de cu d'une épaisseur de 8 et de 90 nm, respectivement, sont présentés dans la **Figure 5.9**. Les spectres larges (**Figure 5.9a**) montrent une diminution de l'intensité du signal Raman global de la bipyridine lorsque la concentration de bipyridine diminue de 10^{-3} mol.L $^{-1}$ à 10^{-14} mol.L $^{-1}$. En examinant le pic à 1013 cm $^{-1}$ entre 10^{-9} mol.L $^{-1}$ et 10^{-14} mol.L $^{-1}$ (**Figure 5.9b**), nous observons une baisse d'intensité du signal de la bipyridine avant qu'il ne disparaisse totalement lorsqu'une concentration de 10^{-14} mol.L $^{-1}$ est atteinte. Cela indique une limite de détection pour cet échantillon en couche mince lamellaire située entre 10^{-12} et 10^{-14} mol.L $^{-1}$.

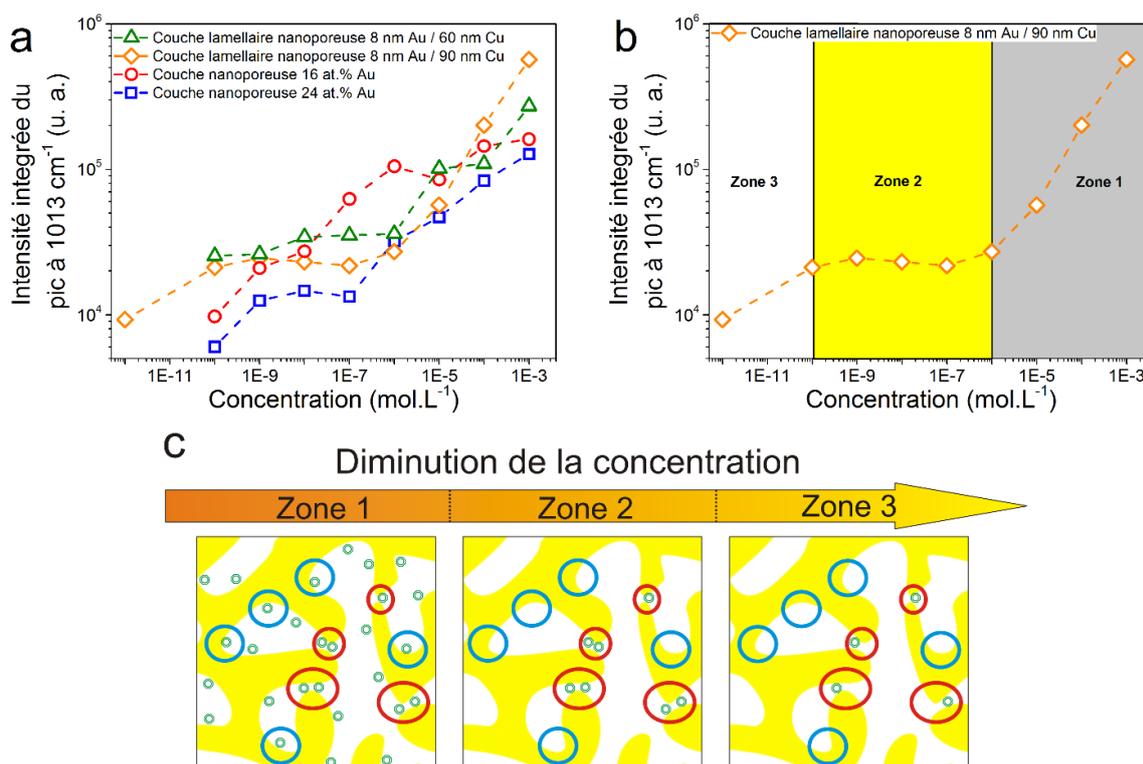


Figure 5.10. (a) Comparaison de la limite de détection de la bipyridine en utilisant différents types de couche d'Or. Intensité intégrée du pic à 1013 cm^{-1} en fonction de la concentration pour des couches minces d'or nanoporeux à 16 et 24 at.% d'or initial ainsi que pour des couches lamellaires d'or nanoporeuses avec des nanocouches de 8 nm d'or et de 60 ou 90 nm de cuivre initial graver pendant 300 min. (b) Graphique des différentes zones observées sur la courbe de limite de détection pour un échantillon en couches minces lamellaires. (c) Schéma explicatif des différentes zones observées sur la graphique (b). Les points chauds entre deux nanoligaments et ceux dus à la courbure sont entourés en rouge et en bleu, respectivement. Les molécules sont représentées en vert.

Pour représenter l'ensemble des résultats de cette étude de sensibilité sur les couches minces d'or nanoporeux ainsi que sur les couches minces lamellaires nanoporeuses, l'intensité du pic à 1013 cm^{-1} est intégrée et présentée en fonction de la concentration (**Figure 5.10a**). La limite de détection pour la structure lamellaire d'or nanoporeux avec des nanocouches de 8 nm d'or et 90 nm de cuivre initial est donc la plus faible avec une valeur inférieure à $10^{-12}\text{ mol.L}^{-1}$ alors que pour les autres échantillons, la limite de détection se situe entre 10^{-10} et $10^{-12}\text{ mol.L}^{-1}$. L'évolution de l'intensité du pic à 1013 cm^{-1} en fonction de la concentration montre en général plusieurs zones (**Figure 5.10b**). Cette tendance en trois zones de décroissance du signal Raman en fonction de la concentration a déjà été reportée dans la littérature.²⁵³⁻²⁵⁵

Nous observons, tout d'abord, une première décroissance (zone 1) suivie d'un plateau (zone 2) puis d'une atténuation totale du signal (zone 3) lorsque la concentration de bipyridine diminue. Un schéma explicatif des différentes zones en fonction de la concentration de molécule est exposé dans la **Figure 5.10c**. La décroissance de l'intensité du signal dans la zone 1 est directement liée à la diminution de la concentration des molécules dans la solution. Le signal dans cette zone est une combinaison du signal provenant des molécules positionnées aux points chauds très intenses (i.e. entre deux nanoligaments proches entouré en rouge sur la **Figure 5.10c**) et moins intenses (i.e. courbure des

nanoligaments entouré en bleu sur la **Figure 5.10c**). Dans la zone 2, bien que la concentration diminue, l'intensité du signal reste quasiment constante. Le plateau observé dans cette zone peut être attribué au fait que la plupart des molécules sondes vont migrer et s'adsorber au niveau des points chauds.^{254–257} Lorsque la concentration diminue, l'intensité du signal restera similaire car il y aura toujours assez de molécules sondes au niveau des points chauds pour exalter le signal. Enfin, la zone 3 permet de déterminer la limite de détection de nos échantillons. Après avoir passé cette limite, il n'y aura plus assez de molécule au niveau des points chauds pour mesurer un signal.

5.1.2.2. Molécule de Naphtalène thiol

Dans cette partie, l'étude de la limite de détection du naphtalène thiol est exposée. Les échantillons sont préparés dans les mêmes conditions que celles décrites dans le paragraphe précédent pour la bipyridine. Les échantillons ont également été immergés dans une solution de naphtalène thiol avec différentes concentrations allant de 10^{-3} mol.L⁻¹ à 10^{-9} mol.L⁻¹ comme décrit dans le **Chapitre 2 (2.5.6. Spectroscopie Raman)**. L'attribution des pics du naphtalène thiol est présentée dans la partie **A.3. Identification des pics du spectre Raman du naphtalène thiol**.

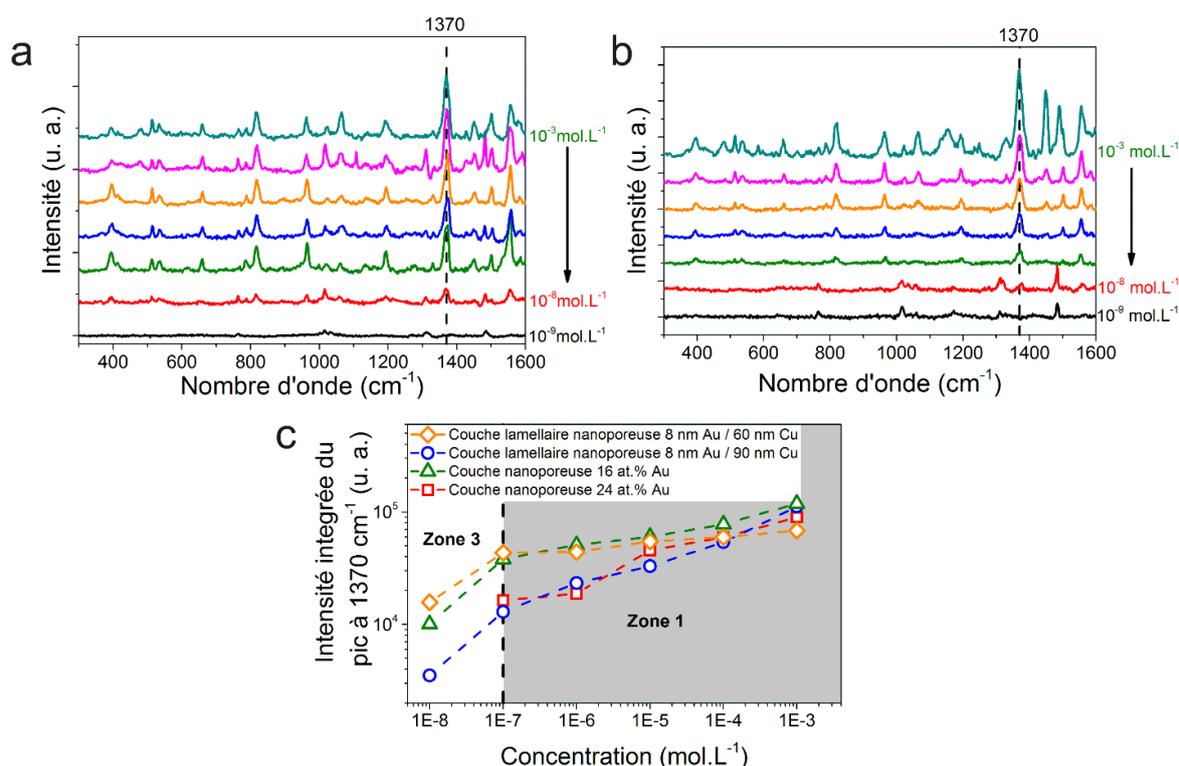


Figure 5.11. Spectres Raman du naphtalène thiol à 1370 cm^{-1} pour différentes concentrations de $10^{-3}\text{ mol.L}^{-1}$ à $10^{-9}\text{ mol.L}^{-1}$ pour un échantillon (a) en couche mince lamellaire nanoporeuse avec une épaisseur initiale des nanocouches d'or de 8 nm et de 90 nm pour le cuivre et (b) pour un échantillon en couche mince nanoporeuse avec 24 at.% d'or initial. (c) Graphique permettant la comparaison de la limite de détection du naphtalène thiol. Intensité intégrée du pic à 1370 cm^{-1} en fonction de la concentration pour des couches minces d'or nanoporeuses à 16 et 24 at.% d'or initial ainsi que pour les couches lamellaires d'or nanoporeuses avec des nanocouches de 8 nm d'or et 60 ou 90 nm de cuivre initial désalliés pendant 300 min.

Pour une couche lamellaire d'or nanoporeux préparée à partir d'un empilement de nanocouches de 8 nm d'or et 90 nm de cuivre suivie par une gravure pendant 300 min dans l'acide nitrique (**Figure 5.11a**), l'intensité du signal Raman pour le naphthalène thiol décroît légèrement entre 10^{-3} et 10^{-7} mol.L⁻¹. Ensuite, l'intensité du signal chute brusquement jusqu'à disparaître pour une concentration de 10^{-9} mol.L⁻¹. La limite de détection du naphthalène thiol pour des couches minces lamellaires est située entre 10^{-8} et 10^{-9} mol.L⁻¹ (**Figure 5.11c**).

La **Figure 5.11b** présente les spectres Raman obtenus en utilisant une couche mince nanoporeuse préparée à partir d'une couche d'alliage Au-Cu à 24 at.% d'or et désalliée pendant 300 min. Nous observons que l'intensité du pic décroît pour des valeurs de concentration entre 10^{-3} mol.L⁻¹ et 10^{-7} mol.L⁻¹ jusqu'à disparaître pour une concentration de 10^{-9} mol.L⁻¹ indiquant une limite de détection située entre 10^{-8} mol.L⁻¹ et 10^{-9} mol.L⁻¹ (**Figure 5.11c**).

Pour les deux structures nanoporeuses testées, le pic reste centré à une valeur de 1370 cm⁻¹. En comparaison à la bipyridine, le naphthalène thiol montre un signal plus stable probablement dû à la plus grande rigidité de la molécule. Cela est lié au fait que le naphthalène thiol ne possède pas de conformation stable thermodynamiquement ce qui empêche le décalage en position des pics du spectre Raman de la molécule.²³⁷

En examinant l'évolution de l'intensité du pic à 1370 cm⁻¹ du naphthalène thiol en fonction de la concentration (**Figure 5.11c**), nous pouvons conclure qu'elle est différente de celle observée dans le cas de la bipyridine (**Figure 5.10b**) pour laquelle trois zones ont été identifiées. Dans le cas du naphthalène thiol, la courbe peut être divisée en deux zones : la zone 1 entre 10^{-3} mol.L⁻¹ et 10^{-7} mol.L⁻¹ et la zone 3 (inférieur 10^{-7} mol.L⁻¹). Dans la zone 1, nous constatons une légère décroissance de l'intensité du signal en diminuant la concentration. Cette décroissance est beaucoup moins marquée que dans le cas de la zone 1 de la bipyridine. Comme discuté précédemment dans le cas de la bipyridine, lorsque la concentration diminue, moins de molécules sont présentes sur la surface, cela engendre, dans le cas du naphthalène thiol, une diminution du signal suivant une faible pente. Dans la zone 3, l'atténuation du signal est liée à la très faible quantité de molécules.

La différence de limite de détection entre la bipyridine et le naphthalène est probablement due à une plus faible intensité du spectre Raman de la molécule de naphthalène thiol. Comme nous pouvons le remarquer dans la **Figure 5.1b et c**, lorsque les spectres des deux molécules est comparé pour une même concentration de molécules sondes et sur la même structure, nous pouvons observer que le bruit est plus important dans le cas du naphthalène thiol. Ce qui suggère une intensité du signal plus faible pour le naphthalène thiol que pour la bipyridine.

5.1.3. Nanofils d'or nanoporeux

Pour l'étude de la réponse Raman des nanofils nanoporeux développée dans le **Chapitre 4**, nous avons choisi trois conditions de nanofils possédant des architectures différentes : nanofils avec un taux d'or initial de 16 at. % désalliés à (i) 0,3 V pendant 5 min et (ii) 0,4 V pendant 10 min ainsi qu'un (iii) échantillon avec 23 at.% d'or initial et désallié à 0,5 V pendant 5 min. Avant d'étudier l'effet SERS de ces échantillons, les morphologies sont examinées par MEB afin de vérifier qu'elles correspondent à celles exposées dans le **Chapitre 4 (Figure 5.12a-d)**. L'analyse de l'effet SERS est réalisée avec une solution à 10^{-3} mol.L⁻¹ de bipyridine selon le procédé exposé dans le **Chapitre 2 (2.5.6. Spectroscopie Raman)**.

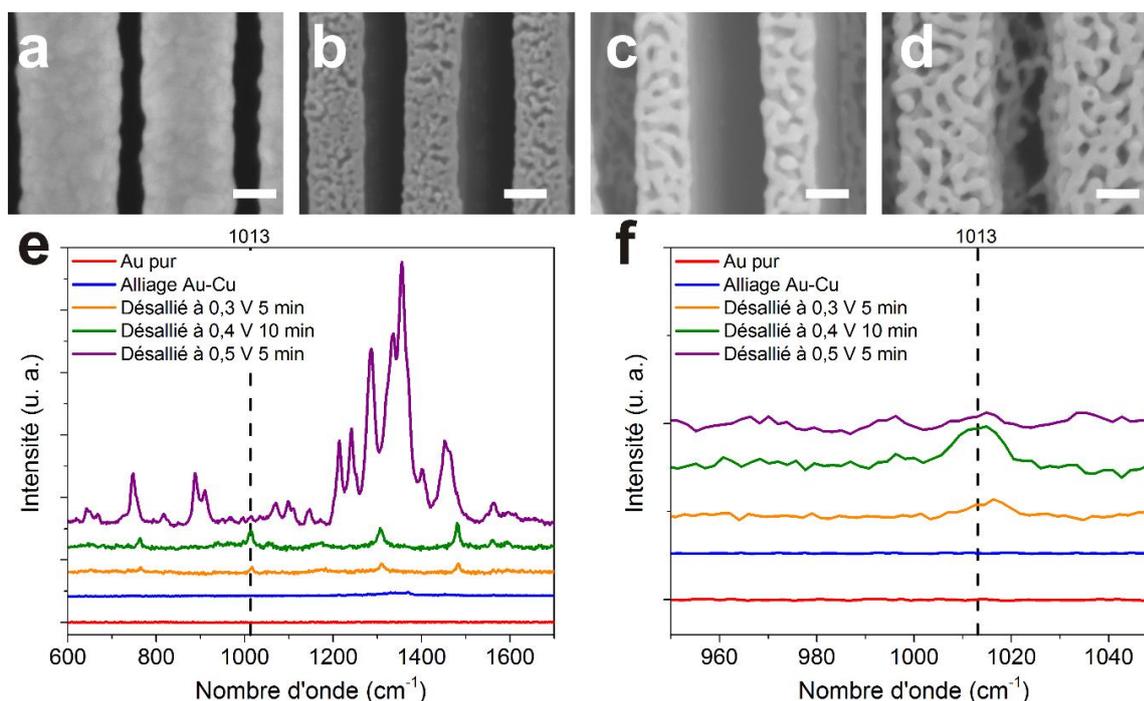


Figure 5.12. Images MEB de la surface (a) des nanofils d'or pur, (b) des nanofils désalliés à 0,3 V pendant 5 min, (c) des nanofils désalliés à 0,4 V pendant 10 min et (d) des nanofils désalliés à 0,5 V pendant 5 min. Echelle : 100 nm. Spectres Raman (e) larges et (f) agrandit de la bipyridine à une concentration de 10^{-3} mol.L⁻¹ et pour des nanofils d'or, des nanofils d'alliage Au-Cu et des nanofils d'or nanoporeux.

Les **Figure 5.12e** et **Figure 5.12f** montrent les spectres Raman des différents nanofils considérés. Nous observons que pour des nanofils d'alliage Au-Cu et des nanofils d'or pur de 200 nm de diamètre aucun signal n'est détecté. Dans le cas des nanofils d'or nanoporeux, un signal est observé sur le spectre global (**Figure 5.12a**). En plus des pics correspondant à la bipyridine, de nombreuses autres composantes sont détectées. Ces pics supplémentaires proviennent d'une contamination des échantillons créés pendant le procédé de synthèse ou pendant de stockage. Cependant, le pic à 1013 cm⁻¹ caractéristique de la bipyridine (**Figure 5.12b**), montre différentes réponses en fonction des différentes architectures de nanofils. Pour les nanofils désalliés à 0,5 V pendant 5 min (avec une taille de nanopores de 24 nm et un résidu de cuivre de quelques pourcents), seul un faible signal est observé alors que sur le spectre global l'intensité du signal due à la pollution est très intense. Ce phénomène

peut s'expliquer par le fait que les polluants saturent les points chauds des nanofils nanoporeux et donc la bipyridine ne peut pas se déposer à ces endroits. Par conséquent, le signal provenant de la bipyridine est très faible. Pour un échantillon de nanofils désallié à 0,4 V pendant 10 min (avec une taille de nanopores de 21 nm et un résidu de cuivre de quelques pourcents), le pic de la bipyridine à 1013 cm^{-1} est le plus intense. Sur le spectre global, le signal des polluants est faible. Dans ce cas, une hypothèse est que les nanofils possèdent moins de points chauds disponibles mais la bipyridine s'est déposée au niveau de ces points chauds au détriment des polluants. Enfin pour les nanofils désalliés à 0,3 V pendant 5 min (avec une taille de nanopores de 15 nm et un résidu de cuivre de 15 at. %), le pic à 1013 cm^{-1} diminue ; un très faible signal provenant des polluants est observé sur le spectre global. Moins de points chauds sont disponibles dans ce cas pour exalter le signal de la bipyridine. En lien avec la morphologie du matériau, les nanofils qui possèdent le plus de points chauds possèdent également la plus grande taille de nanopores. Cependant, comme démontré précédemment dans la partie **5.1.1.1 Couches minces d'or nanoporeux**, il semble que la morphologie (taille des nanoligaments et des nanopores) ait un impact très important sur l'exaltation du signal dans le cas des nanofils.

La pollution observée sur les spectres Raman (**Figure 5.12e**) est probablement due à une molécule déposée pendant la synthèse des nanofils nanoporeux. En effet, une première hypothèse évoquée était l'exaltation du signal Raman des molécules de bisphénol ($\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$) contenues dans l'eau ultra-pure servant à diluer la bipyridine et qui est stockée dans des bouteilles en plastique. Cependant, après avoir utilisé des bouteilles en verre, et donc les mêmes solutions que pour les analyses de nos couches minces d'or nanoporeux, nous avons également obtenu le même spectre. Il est donc plus probable que la pollution provienne d'une molécule déposée lors du procédé de synthèse. Contrairement au désalliage par corrosion libre, le fait d'imposer un potentiel sur l'échantillon lors du désalliage électrochimique peut aider des molécules polluantes à se greffer en surface des échantillons et ainsi perturber le spectre Raman de nos molécules. L'étude sur la nature et l'origine de la pollution n'a pas été approfondie par manque de temps.

A cause de la faible réponse Raman des nanofils et de la présence de pollution provenant probablement du procédé de synthèse, l'étude de la limite de détection des nanofils d'or nanoporeux n'a pas été réalisée. Cependant, cette étude a mis en évidence que l'effet SERS est présent dans le cas de nanofils d'or nanoporeux.

5.2. Les matériaux nanoporeux comme électrodes flexibles transparentes conductrices (FTCE)

5.2.1. Introduction

5.2.1.1. Contexte

Le marché des électrodes conductrices transparentes est en plein essor avec une croissance alimentée principalement par les tablettes tactiles, les téléphones mobiles intelligents, les écrans plats, les ultraportables, les cellules solaires ainsi que les diodes électroluminescentes organiques. Le marché global des électrodes flexibles transparentes était de 0,1 Millions de dollars américain en 2015 et devrait atteindre les 6,5 Millions de dollars américain pour 2022.²⁵⁸ En terme de taille, les écrans flexibles et les segments d'affichage sont réputés représenter le marché le plus important. Les tendances du marché vont vers le développement de systèmes robustes de grandes tailles, à faible consommation d'énergie. La flexibilité ainsi que le faible coût de fabrication sont donc des facteurs clés dans le processus de fabrication d'électrodes conductrices. En terme de performance, on cherche la plus faible résistance par carré combinée à une transmittance très élevée.²⁵⁹ La transmittance à la longueur d'onde de 550 nm est en général considérée comme la référence pour laquelle l'œil humain est le plus sensible.²⁶⁰ Il faut donc que la transmittance soit la plus importante possible pour cette longueur d'onde.

5.2.1.2. Limitation de l'oxyde d'indium-étain (ITO)

L'oxyde d'indium-étain (ITO) en couches minces est l'un des matériaux les plus utilisés dans la composition d'électrodes conductrices transparentes.²⁶¹ L'ITO présente cependant trois inconvénients majeurs. En premier lieu, sa disponibilité est limitée dans le temps, compte tenu de l'épuisement rapide, à l'échelle mondiale, des réserves d'indium.²⁶² Par répercussion, le coût relatif de l'ITO est élevé, en comparaison à d'autres matériaux, ce qui peut représenter un inconvénient majeur dans la perspective d'une production à grande échelle. Le second inconvénient de l'ITO est sa mauvaise stabilité mécanique. Les couches d'ITO sont en effet fragiles et ne peuvent pas subir de fortes déformations sans qu'une augmentation significative de leur résistance électrique ne soit constatée.²⁵⁹ Leurs performances sont donc réduites pour une utilisation dans le domaine de l'électronique flexible. Enfin, la synthèse de couches d'ITO de qualité satisfaisante nécessite l'utilisation de procédés mis en œuvre à des températures relativement élevées qui sont incompatibles avec les substrats en polymère utilisés dans l'électronique souple.

5.2.1.3. *Etat de l'art*

Les technologies connues de substitution de l'ITO comprennent les couches minces d'oxydes de zinc dopées, les nanofils d'argent percolés, les grilles métalliques, les nanotubes de carbone, le graphène, les films métalliques ultraminces, ainsi que les membranes métalliques. Un graphique récapitulatif des différentes technologies ainsi que les performances associées est présenté en **Figure 5.22** ainsi qu'un tableau avec les données et les références correspondantes en **A.4. Données de la littérature sur les électrodes flexible** transparentes.

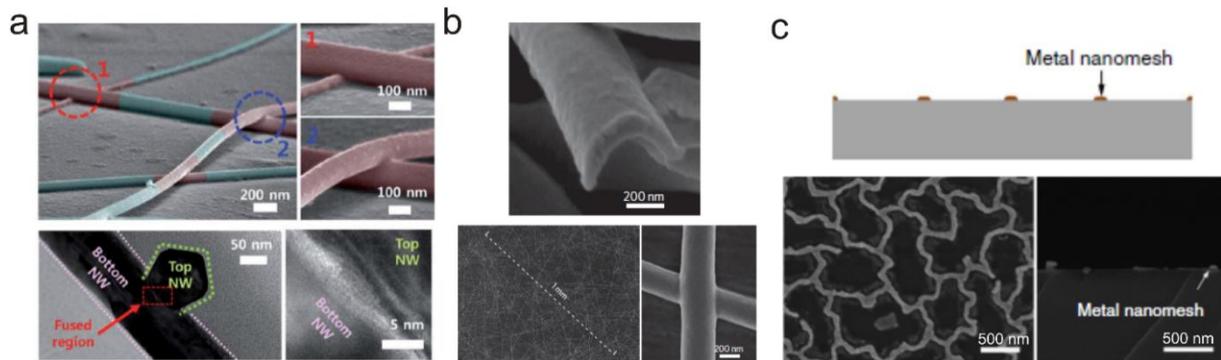


Figure 5.13. Images issue de l'état de l'art des électrodes transparentes conductrice basés sur différentes technologies : (a) nanofils d'argent,²⁶³ (b) nanotunnels²⁶⁴ et (c) nanomailles.²⁶⁵

Les couches d'ITO et de ZnO dopées ont pour inconvénient commun de présenter une mauvaise tenue sous déformation, et sont donc peu adaptées à une mise en œuvre sur un substrat flexible. Cependant plusieurs études reportent la création de ces couches minces sur substrat flexible pour des applications d'électrodes flexibles transparentes.^{266–268} Les meilleures performances sont obtenues pour un dépôt d'oxyde de zinc dopé au titane (TZO) déposé sur PET avec une transmittance de 92 % et une résistance de 18 Ω/sq . Cependant aucune donnée n'est disponible concernant le tenue mécanique de ce type de couches sous déformation.²⁶⁹

Les nanofils d'argent possèdent quant à eux une conductivité électrique dégradée par les résistances de contact existant entre les nanofils à cause de la présence de résidus de polymères (e.g. Polyvinylpyrrolidone - PVP) en surface. Ces résidus sont issus de leur production et ils sont impossibles à éliminer complètement.²⁵⁹ Cependant des techniques ont permis la réalisation d'électrodes transparentes avec des nanofils d'argent sur PET avec des transmittances de 89 % et une résistance de 9 Ω/\square grâce à l'utilisation de nanofils d'argent très longs (**Figure 5.13a**). De plus, ces échantillons ont montré une très bonne tenue sous déformation mécanique répétitive (la résistance est stable après 10 000 cycles pour $\epsilon = 4\%$).²⁶³ Les meilleures propriétés ont été obtenues par la société Cambrios qui promet des résistances par carré de 11 Ω/\square avec 95 % de transmittance. Cependant aucune donnée sur la stabilité mécanique n'est communiquée par la société. Plusieurs études ont montré que le performance des électrodes à base de nanofils d'argent peut être améliorer en combinant les nanofils à d'autres technologies telles que les oxydes,^{270,271} les nanotubes de carbone,²⁷² le

graphène²⁷³ ou les polymères conducteurs.²⁷⁴ Les meilleurs résultats ont été obtenus pour un empilement d'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (AZO) avec des nanofils d'argent. La résistance obtenue pour ces structures est de $4 \Omega/\square$ avec une transmittance de 85,6 %. Cependant, aucune donnée sur la tenue mécanique n'est disponible.²⁷⁵ Les nanofils de cuivre ont été également explorés pour la fabrication des FTCE ; ils ont permis d'obtenir des électrodes avec une résistance par carré de $55 \Omega/\square$ et une transmittance de 94 %.²⁷⁶ Des nanofibres de cuivre ont été étudiés mais leurs performances (résistance par carré : $50 \Omega/\square$; transmittance : 90 %) restent cependant moins intéressantes que celles de nanofils.²⁷⁷ Wu et al. ont proposé une structure très prometteuse qui est basée sur un réseau de nanotunnels.²⁶⁴ Les meilleures propriétés optoélectroniques ont été obtenues pour des matériaux avec un réseau de nanotunnels percolés composé de cuivre possédant une résistance de $2 \Omega/\square$ et 90 % de transmittance (**Figure 5.13b**). Ces échantillons possèdent également une bonne tenue mécanique pour des déformations très importantes (augmentation de la résistance de 40% pour $\epsilon = 50 \%$).²⁶⁴ La combinaison de nanotunnels d'or ainsi que du graphène engendre la diminution de la résistance à $1 \Omega/\square$ avec une transmittance de 91 %.²⁷⁸

Une autre alternative pour remplacer l'ITO consiste à utiliser de couches minces constituées exclusivement de nanocarbones. Cependant, le graphène et les nanotubes de carbone sont complexes à produire et présentent des performances réduites pour une utilisation en couches minces par rapport à l'ITO. Les meilleures propriétés pour du graphène déposé sur du PET se résument par une résistance par carré de $280 \Omega/\square$ et une transmittance de 80 %²⁷⁹. Pour les nanotubes de carbone, l'on peut atteindre une résistance par carré de $60 \Omega/\square$ et une transmittance de 91 %.²⁸⁰ Les couches minces constituées de nanocarbones possèdent cependant des propriétés mécaniques très intéressantes. Par exemple, un échantillon constitué de graphène montre une augmentation de résistance de 1,4 % pour $\epsilon = 4 \%$ et une augmentation de 70 % de la résistance après 10 000 cycles pour $\epsilon = 4 \%$.²⁷⁹

Par contraste, les membranes métalliques nanomaillées ont des performances très élevées comparées à celles de l'ITO. Dans la littérature, une résistance par carré autour de $21 \Omega/\square$ et une transmittance de 82,5 % ont été atteintes avec des membranes métalliques d'or (**Figure 5.13c**).²⁶⁵ Les propriétés mécaniques de ces structures sont également très intéressantes. La résistance augmente à une valeur d'environ $67 \Omega/\square$ (augmentation de $\approx 220 \%$) pour $\epsilon = 160 \%$ et reste stable après 1000 cycles pour $\epsilon = 50 \%$.²⁶⁵ La société Cima Nanotech a réalisé une structure en maille et indique des performances de résistance à $20 \Omega/\square$ avec 87,5 % de transmittance. Aucune donnée sur la stabilité mécanique de ces structures n'est communiquée par la société.

L'objectif de cette partie sera de mettre au point un nouveau procédé de fabrication de membranes métalliques nanomaillées basées sur le désalliage. Les performances de ce type d'électrodes conductrices transparentes flexibles (FTCE) seront également évaluées et comparées aux technologies existantes dans la littérature.

5.2.1.4. Motivation de l'utilisation de membranes nanomaillées

Les techniques existantes de désalliage pour la fabrication des membranes métalliques nanomaillées réalisées dans la littérature,²⁸¹ se limitent à une épaisseur très importante (≈ 100 nm) ne permettant pas l'utilisation de telles structures comme FTCE. Dues à leurs épaisseurs assez élevées, ces membranes ainsi créées ne sont pas transparentes. Afin de pouvoir réaliser une membrane métallique nanomaillée transparente, il faut réduire l'épaisseur de la couche mince d'alliage considérée pour le désalliage. Cependant, le fait que cette technique comprenne une étape de désalliage par corrosion libre ne permet pas de la mettre en œuvre uniquement pour des couches ultra-minces (épaisseur égale ou inférieure à 20 nm) d'alliage métallique. En fait, l'utilisation des couches d'alliage relativement épaisses (environ 100 nm) est primordiale pour ce procédé afin d'assurer une bonne tenue mécanique de la membrane nanoporeuse permettant ainsi d'éviter son agglomération en phase liquide lors du désalliage.²⁸¹ Pour illustrer cette limitation, nous avons réalisé un désalliage par corrosion libre d'une couche ultramince d'Au-Cu de 10 nm en épaisseur dans une solution d'acide nitrique à 16 mol.L⁻¹ (**Figure 5.14**).

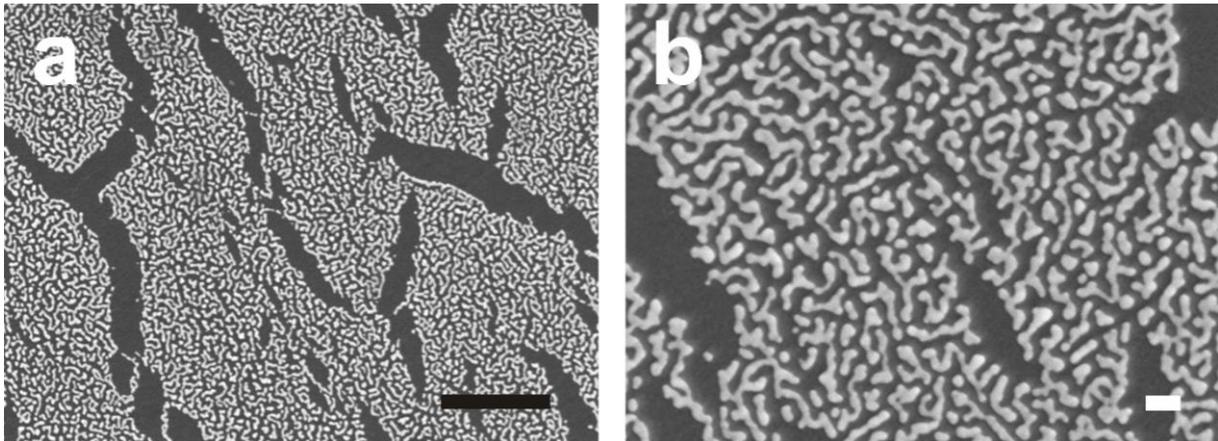


Figure 5.14. Images MEB d'une membrane métallique obtenue après désalliage d'une couche de 10 nm d'alliage Au-Cu par immersion dans de l'acide nitrique à 16 mol.L⁻¹ à (a) faible et (b) fort grandissement. Echelle en noir : 1 μ m ; échelle en blanc : 100 nm.

Ainsi, il est observé que pour de très faibles épaisseurs (entre 5 et 20 nm), la membrane devient particulièrement sensible aux forces de capillarité et de tension de surface générées par le liquide pendant le désalliage. En fait, des couches minces désalliées en phase liquide peuvent i) soit se délaminer et se dégrader lors de leur immersion dans l'acide, ii) soit survivre à l'attaque acide sans délamination et créent des nanoligaments instables qui se transforment en nanobilles en fonction du temps (**Figure 5.14**). Le comportement dépend de la composition chimique des couches et de leurs épaisseurs ainsi que leurs adhérences au substrat.

Dans le premier cas, la membrane formée à la surface du substrat se désagrège en totalité dans la solution acide, rendant impossible son transfert sur un objet à revêtir. Dans le deuxième cas, le procédé permet l'obtention d'une membrane constituée d'un réseau de domaines nanomaillés

métalliques ayant chacun une taille inférieure à 10 000 micromètres carrés (**Figure 5.14a**). Chaque domaine nanomaillé est constitué de nanoligaments métalliques de taille nanométrique interconnectés. La taille des nanopores de ces membranes nanomaillées varie entre 10 et 100 nm. Le terme « membrane nanomaillée » désigne l'ensemble du réseau de domaines nanomaillés. Ces domaines nanomaillés recouvrent la surface du substrat. Une telle membrane présente cependant l'inconvénient rédhibitoire d'être isolante électriquement, compte tenu de la présence de microfissures séparant les domaines nanomaillés les uns des autres (**Figure 5.14a**). Enfin, la membrane risque de se désagréger et d'être détruite lors de son étape de décollement et de transfert sur un substrat. Un problème de stabilité des nanoligaments a de plus été révélé lors du vieillissement des membranes. Ce problème se résume par une transformation des nanoligaments en nanobilles (**Figure 5.14b**). Une telle technique de fabrication ne permet donc pas l'obtention de membranes de très faibles épaisseurs qui soient électriquement conductrices.

En plus, il a été observé qu'il était nécessaire, pour obtenir une membrane de transmittance satisfaisante dans le spectre visible, de réduire l'épaisseur de la couche mince de film d'alliage initiale à une valeur inférieure à 100 nm.²⁶⁰ Une telle technique de fabrication ne permet donc pas d'obtenir des membranes conductrices présentant une transmittance satisfaisante. Les techniques traditionnelles de désalliage sont donc inadaptées à la production de membranes métalliques conductrices présentant une transmittance satisfaisante. Il existe donc un besoin de développer un nouveau procédé de fabrication de membranes qui ne présente pas les inconvénients précités.

5.2.2. Procédé de synthèse des membranes nanomaillées

Dans le cadre de ce travail, nous avons développé un procédé de fabrication de membranes composées d'un réseau percolé de domaines nanomaillés métalliques comprenant une étape de désalliage par vapeur (**Figure 5.15**).

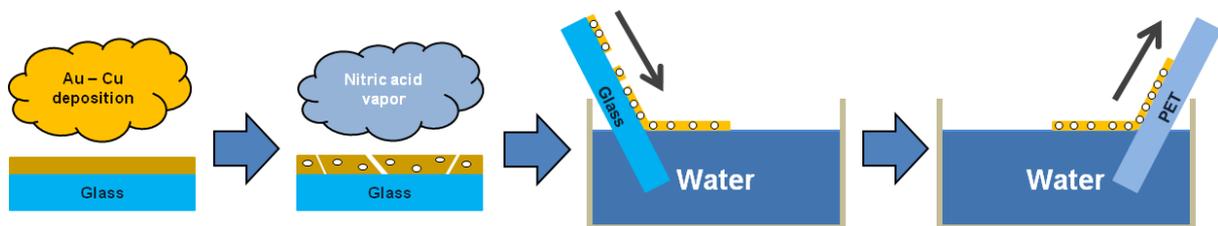


Figure 5.15 Schéma du procédé de fabrication des membranes métalliques nanomaillées. L'alliage d'Au-Cu est exposé à des vapeurs d'acide nitrique avant le transfert sur un substrat cible.

Le désalliage par vapeur est réalisé sur des couches d'alliages ultraminces déposés sur des lamelles de verre comme présentées dans le **Chapitre 2 (3.3.5. Dépôt de couches ultraminces d'alliage Au-Cu)**. Ce procédé de désalliage innovant n'a, à notre connaissance, jamais été reporté dans la littérature. Pour éviter le problème de vieillissement de nos couches déposées sur polyéthylène

téréphtalate (PET) (**Figure 5.14**), le dépôt est effectué sur un substrat de verre. Comme le verre a une faible affinité avec l'or, les contraintes générées pendant le désalliage peuvent donc se dissiper plus aisément et éviter de détruire complètement la structure nanoaillée.²⁸² Les échantillons déposés sur verre sont placés dans un cristallisateur avec une solution d'acide nitrique (HNO_3) à 16 mol.L^{-1} sans contact avec la solution. La quantité d'acide est fixée à 20 mL. Un flux d'air généré par la ventilation de la sorbonne allant de la solution vers l'échantillon est utilisé afin de forcer les vapeurs d'acide à se condenser sur le substrat.

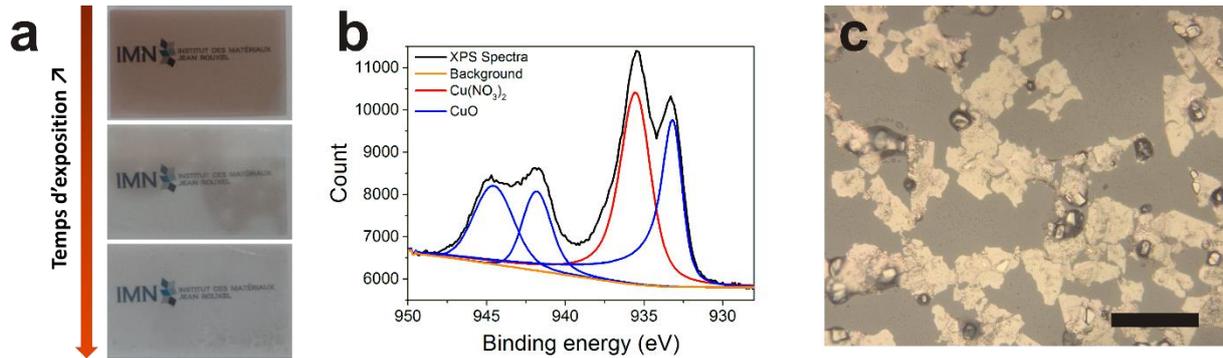


Figure 5.16. (a) Photo d'une lame de verre pendant le procédé de désalliage par vapeur en fonction du temps d'exposition. (b) Spectre XPS Cu 2p typique et (c) image en microscopie optique d'une couche d'Au-Cu sur lame de verre après désalliage sans rinçage. Echelle : 100 μm .

La vapeur d'acide se condense sur la surface de l'échantillon et forme une couche fine d'acide concentré qui va provoquer le désalliage des couches. Lorsque le temps d'exposition augmente (**Figure 5.16a**), la couleur de l'échantillon passe du rougeâtre (caractéristique du dépôt Au-Cu) à une couleur brune (après 1 à 20 min d'exposition en fonction de la composition de l'alliage et de l'épaisseur) dû à la formation du $\text{Cu}(\text{NO}_2)_3$ sur la surface des échantillons comme confirmée par l'analyse en XPS (**Figure 5.16b**). Le temps de désalliage est modifié entre 5 et 120 min en fonction de la composition et l'épaisseur de l'échantillon. Le procédé de désalliage est stoppé en enlevant l'échantillon des vapeurs d'acide nitrique et en le séchant pendant 5 min à l'air ambiant. A la fin du procédé de désalliage, l'échantillon possède un comportement isolant. Ce procédé de gravure permet de réaliser des domaines nanoaillés qui ne sont pas percolés (**Figure 5.16c**).

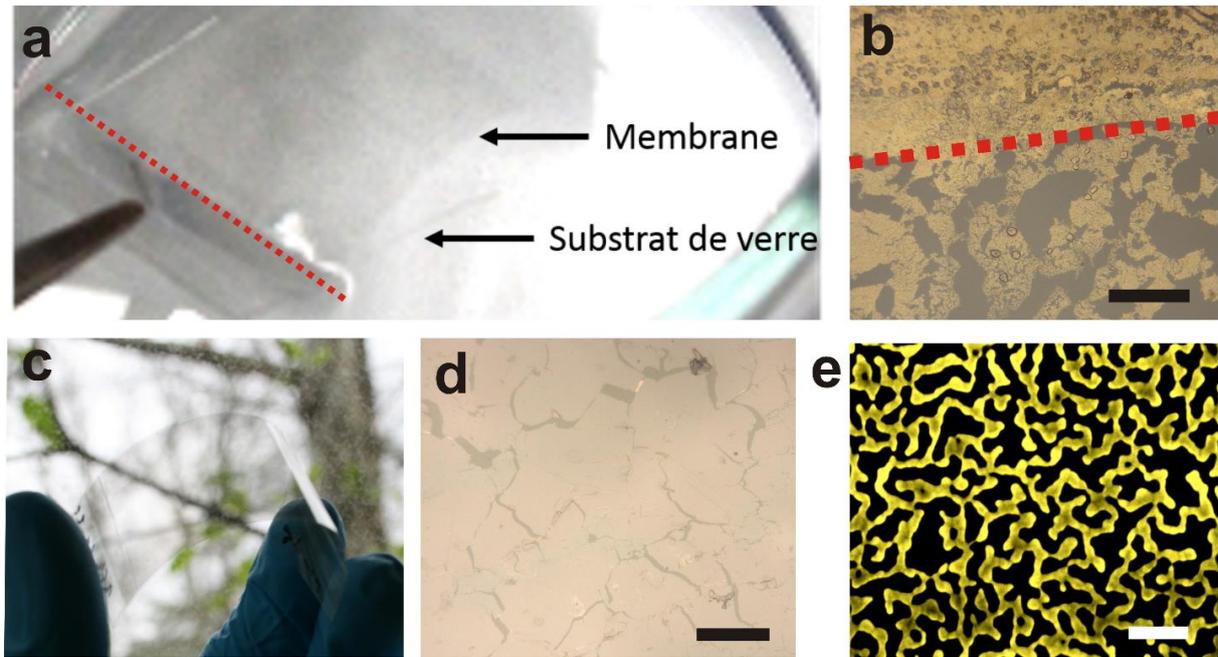


Figure 5.17. (a) Photo du procédé de transfert montrant la membrane flottant à la surface de l'eau avec la délimitation entre la partie de la membrane sur le substrat et celle sur l'eau (en rouge). (b) Image en microscopie optique de la membrane montrant le front (en rouge) entre une partie avant transfert (bas) et après transfert (haut) sur une lame de verre. Echelle noire : 100 µm. (c) Photo d'un dépôt d'une membrane sur un substrat de PET. (d) Image en microscopie optique de la membrane après transfert sur un substrat de verre. Echelle noire : 100 µm. (e) Image MEB de la structure de la membrane nanomaillée. Echelle blanche : 100 nm.

L'échantillon est ensuite trempé dans un b cher d'eau distillée afin de procéder au transfert des membranes nanomaillées. Lors de cette étape, la membrane se décolle du substrat de verre et flotte à la surface de l'eau (**Figure 5.17a**). Cela permet également de dissoudre dans l'eau tous les r sids de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ainsi que les r sids d'acide restant en surface des échantillons.  tant donné que l'or est plus dense que l'eau, notre membrane devrait couler. Cependant la structure nanomaillée de la membrane augmente la tension de surface, celle-ci peut donc flotter à la surface de l'eau.²⁶⁵ Cette étape est également essentielle pour percoler les domaines constituant la membrane nanomaillée (**Figure 5.17b**). La membrane nanomaillée est ensuite transférée sur un substrat flexible type PET (**Figure 5.17c**). L'analyse par microscopie optique permet d'observer la percolation des domaines après le transfert (**Figure 5.17d**).²⁸³ Les fissures (correspondant à la distance entre le domaine) observées ont une taille d'environ 10 µm en largeur. Cette étape de transfert évite le phénomène de vieillissement observé sur la **Figure 5.14** (la membrane reste stable même après plus de 3 mois de stockage). Après le transfert, une diminution de la taille des membranes nanomaillées est observée par rapport aux couches ultra-minces d' Au-Cu initiales. Cette diminution est liée au changement de volume des couches lors du d salliage²⁰¹ également observée dans le cas des couches minces nanoporeuses (*Chapitre 3*) et des nanofils d'or nanoporeux (*Chapitre 4*).

5.2.3. Influence des caractéristiques de couches ultra-minces sur la formation des membranes

Après avoir mis au point le procédé de fabrication des membranes nanomallées, l'étude de la morphologie des échantillons a été réalisée. Pour cela, nous avons effectué des dépôts de couches minces d'alliage Au-Cu par co-pulvérisation cathodique magnétron avec une épaisseur de 5, 10 et 20 nm et une composition initiale de 11, 17 et 23 at.% d'or sur des substrats de verre. Cette étude a été en partie réalisée lors du stage de W. Xia Cha Heu que j'ai supervisé.

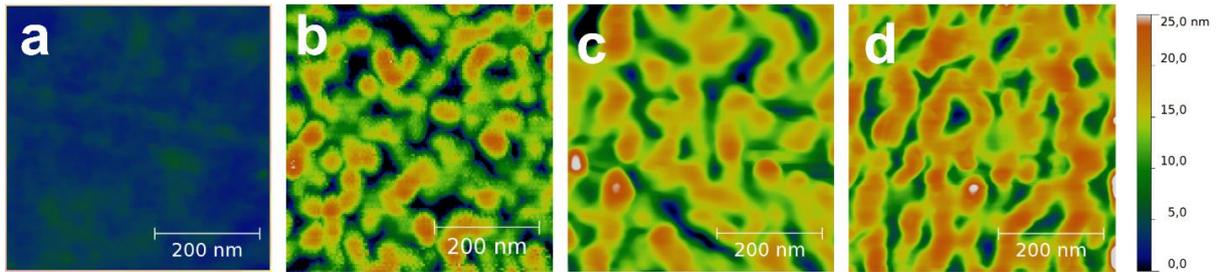


Figure 5.18. Image AFM (a) du PET utilisé pour transférer nos membranes. Images AFM des membranes créées par désalliage des couches 5 nm en épaisseur et contenant (b) 11 at.%, (c) 17 at.% et (d) 23 at.% d'or.

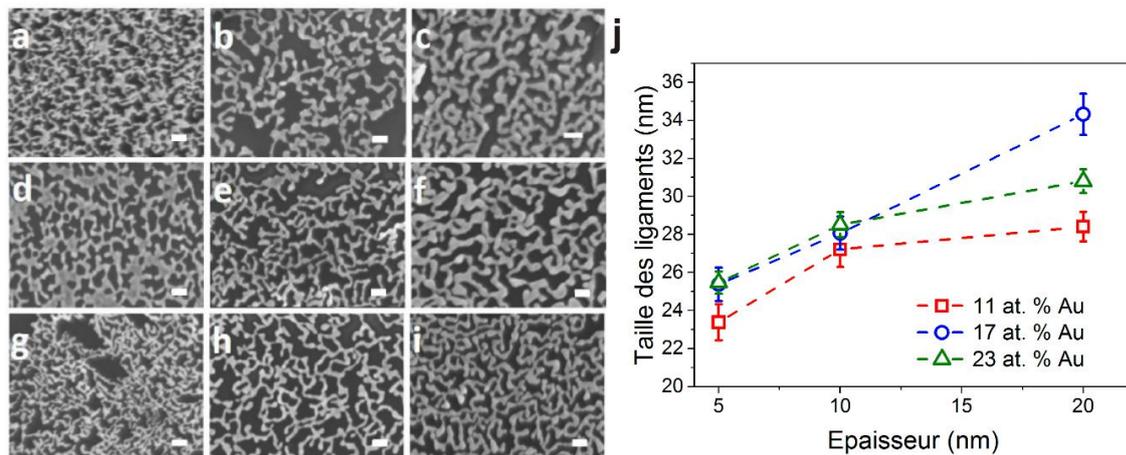


Figure 5.19. Images MEB de la surface montrant la morphologie des membranes nanomallées d'or. Différents taux d'or contenus dans les échantillons ont été étudiés : (a-c) 23 at.%, (d-f) 17 at.%, (g-i) 11 at.% suivant trois épaisseurs : (a, d, g) 5 nm, (b, e, h) 10 nm, et (c, f, i) 20 nm. Échelle : 100 nm. (j) Évolution du diamètre des nanoligaments formés après désalliage en fonction de l'épaisseur et du taux d'or initial des couches ultraminces avant désalliage.

Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence du taux d'or dans l'alliage initial d'Au-Cu sur la morphologie des nanomallées par AFM. Les dépôts sont réalisés avec une épaisseur de 5 nm sur un substrat en verre, désalliés pendant 120 min puis transférés sur un substrat de PET. Grâce à l'utilisation de lamelle de verre de 10 cm², nous avons obtenu des membranes sur PET ayant une taille maximale de 3 x 2 cm². L'image par AFM de la surface du PET avant transfert (**Figure 5.18a**) montre une surface rugueuse (rugosité RMS : 0,35 nm). Cette rugosité favorise l'adhésion de la membrane sur le substrat lors du transfert. Pour un dépôt possédant 11 at.% d'or initial (**Figure 5.18b**), la morphologie observée par AFM est composée de nanoligaments très fins et discontinues qui restent très peu visibles à cause de la forte rugosité du PET. Lorsque la concentration d'Au dans l'alliage est

augmentée à 17 at.% (**Figure 5.18c**), un épaissement des nanoligaments est remarqué. Enfin pour un dépôt avec 23 at.% d'or (**Figure 5.18d**), les nanoligaments deviennent très larges et épais. Grâce aux images AFM nous observons que lorsque le taux d'or à l'état initial augmente, la taille des nanoligaments augmente également.

La **Figure 5.19** montre des images MEB des membranes nanomaillées d'or préparés suivant différentes conditions expérimentales (i.e. épaisseur et composition initiale d'or). Un échantillon ayant une plus grande épaisseur et un taux d'or plus important possède les nanoligaments les plus épais et homogène comme présentés sur la **Figure 5.19c**. Réciproquement, l'inverse donne des nanoligaments de faible diamètre (**Figure 5.19g**). En comparant les images MEB (**Figure 5.19e, f, h, i**), nous constatons que l'épaisseur de la couche d'alliage déposée influence moins la taille des nanoligaments par rapport au taux d'or. Une étude statistique est réalisée sur les images MEB des nanoligaments transférés sur un substrat de PET (**Figure 5.19j**). Les tailles de nanoligament sont reportées en fonction des différentes compositions (i.e. 11, 17 et 23 at.% initial d'or) et pour différentes épaisseurs initiales (i.e. 5, 10 et 20 nm). Pour toutes les compositions en or, la taille des nanoligaments augmente lorsque l'épaisseur initiale du dépôt augmente.

5.2.4. Propriété optoélectronique

Dans un premier temps, les propriétés optoélectroniques des membranes métalliques nanomaillées transférées sur PET sont étudiées (**Figure 5.20**).

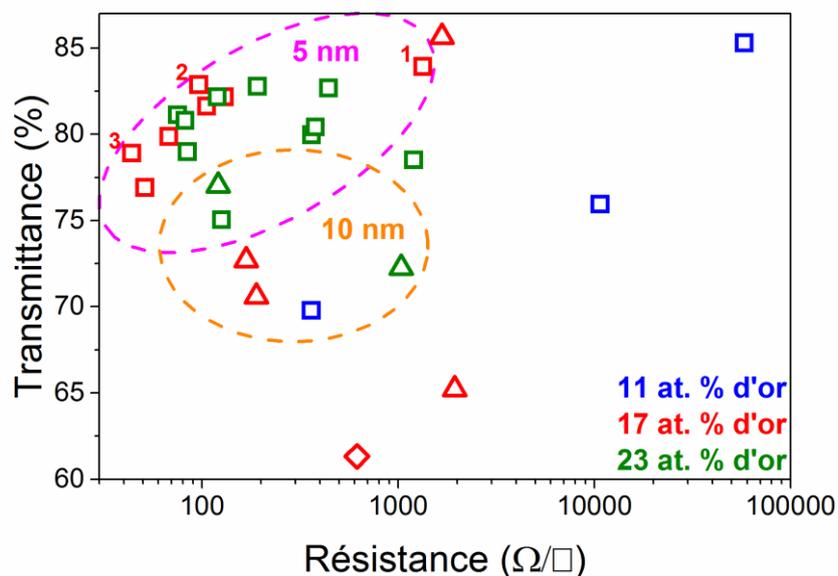


Figure 5.20. Graphique récapitulatif des propriétés optoélectroniques des membranes développées dans cette étude avec les différents taux initiaux d'or (bleu : 11 at.%, rouge : 17 at.% et vert : 23 at.% d'or) et différentes épaisseurs initiales (carré : 5 nm, triangle : 10 nm et losange : 20 nm). Les zones entourées correspondent aux meilleurs échantillons obtenus pour les différentes épaisseurs initiales (rose : 5 nm et orange : 10 nm).

Afin de comparer les caractéristiques de nos membranes par rapport à celle de la littérature, la résistance par carré ainsi que la transmittance à 550 nm de nos échantillons ont été relevées. Grâce à ces deux paramètres nous pouvons déduire la valeur du facteur de mérite de Haacke défini par la formule suivante :

$$\Phi_{Haacke} = \frac{T^{10}}{R_{\square}} \quad (5.1)$$

Avec T la transmittance à 550 nm et R_{\square} résistance par carré des membranes.

Les meilleures électrodes conductrices transparentes (FTCE) correspondent donc à un facteur de Haacke le plus élevée possible (transmittance la plus importante et résistance la plus faible). Sur la **Figure 5.20**, nous avons reporté les propriétés des membranes nanomaillées préparées à partir des couches d'au-Cu ultramines avec 11, 17 et 23 at.% d'or initial et une épaisseur de 5, 10 et 20 nm. Nous remarquons que les membranes créées à partir des couches contenant 11 at.% d'or initial et avec une épaisseur initiale de 20 nm ont les performances les plus faibles. Nous nous sommes donc focalisés sur les échantillons avec 17 et 23 at.% d'or initial et une épaisseur initiale de 5 et 10 nm. Les points entourés sur la figure représentent les membranes nanomaillées réalisées avec la même épaisseur initiale. Comme attendu, nous observons que plus l'épaisseur initiale est faible, plus la transmittance augmente. Cette augmentation de transmittance lorsque l'épaisseur diminue est liée à la taille des nanoligaments qui devient plus faible. Les meilleures membranes sont obtenues pour des dépôts de 5 nm et sont regroupées entre 85 % et 75 % de transmittance et 40 et 1000 Ω/\square en résistance. Les meilleures performances sont atteintes pour une membrane possédant une résistance de 44 Ω/\square et une transmittance de 79 %. Nous remarquons une grande dispersion des données pour une même condition, nous avons donc observé au MEB les membranes déposées avec 17 at.% d'or initial et une épaisseur de 5 nm indiqués 1, 2 et 3 sur la **Figure 5.20**.

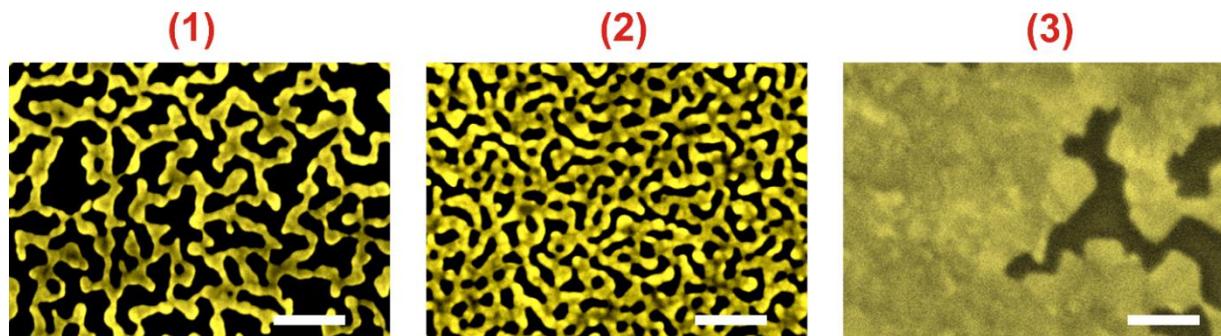


Figure 5.21. Images MEB des membranes nanomaillées d'or pour un dépôt d'une épaisseur de 5 nm et avec 17 at.% d'or initial. Les images correspondent aux morphologies des échantillons indexés 1, 2 et 3 sur la Figure 5.20. Echelle : 100 nm.

Lorsque nous observons la structure par MEB (**Figure 5.21**) des membranes nanomaillées pour les différents points obtenus sur la **Figure 5.20**, nous remarquons un changement de morphologie allant d'une structure ligamentaire (**Figure 5.21 (1)**) à une structure en couche mince avec des fissures (**Figure 5.21 (3)**). Ce changement de morphologie est dû à la modification du temps d'exposition de

l'échantillon aux vapeurs d'acide. En effet, la membrane observée sur la **Figure 5.21 (3)** a été exposée aux vapeurs d'acide pendant 15 min contre 120 min pour la membrane sur la **Figure 5.21 (1)**. Une membrane avec 17 at.% d'or avec une épaisseur de 5 nm et exposé aux vapeurs d'acide pendant 15 min (**Figure 5.21 (3)**) possède le meilleur facteur de mérite à $2,13 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$. Pour les mêmes conditions avec 120 min d'exposition aux vapeurs d'acide, le facteur de mérite diminue d'un facteur 10 à environ $1,97 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$ (**Figure 5.21 (1)**). Il y a donc une forte dispersion des données pour une même condition de dépôt lié à ce temps d'exposition.

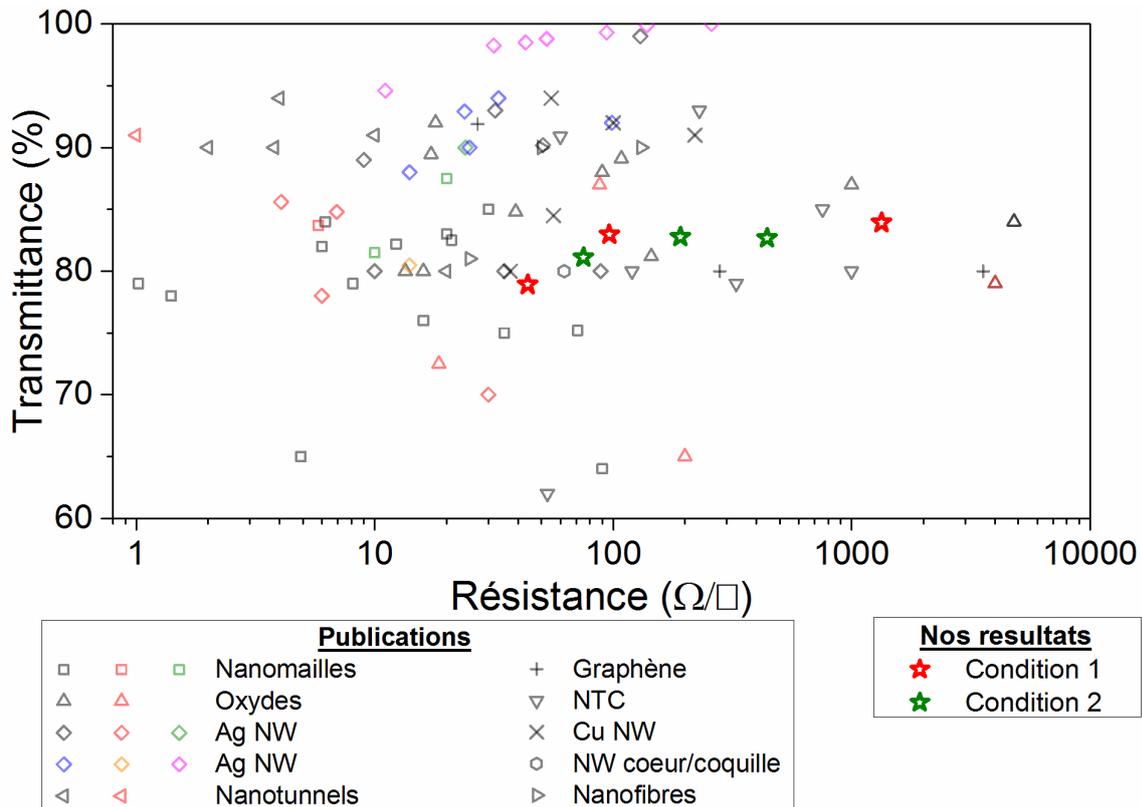


Figure 5.22. Etat de l'art des électrodes flexibles transparentes montrant la transmittance en fonction de la résistance par carré des échantillons pour différentes technologies : membranes nanomaillées, oxydes, nanofils (NW) d'argent, nanotunnels, graphenes, nanotubes de carbone, nanofils de cuivre, les nanofils en cœur/coquille et les nanofibres. Un tableau récapitulatif des données avec les références associées est présenté en Annexe 3. Les symboles en noir correspondent aux éléments utilisés seul, tandis que les symboles colorés correspondent aux technologies associés à un autre élément (nanotubes de carbone, graphène, couches d'oxydes, couche de PEDOT) ou obtenues par des sociétés. Les étoiles rouges correspondent aux membranes obtenues avec la condition 1 (i.e. 17 at.% d'or et 5 nm d'épaisseur initiale) et les étoiles vertes correspondent aux membranes obtenues avec la condition 2 (i.e. 23 at.% d'or et 5 nm d'épaisseur initiale).

Nous pouvons constater que nos membranes nanomaillées possèdent des propriétés optoélectroniques meilleures que celles des technologies utilisant du graphène pur ou du PEDOT:PSS et sont comparables aux technologies utilisant des nanotubes de carbone. En couplant notre technologie avec une autre, telle que les nanotubes on peut penser que nous pourrions réduire la résistance par carré tout en gardant une valeur de transmittance élevée.

5.2.5. Propriété électrique d'un domaine nanomaillé

Nous avons cherché à explorer les caractéristiques électriques intrinsèques d'un domaine nanomaillé isolé afin de comprendre l'influence des microfissures sur les propriétés électrique des membranes à l'échelle macroscopique. Pour cela, un domaine nanomaillé métallique a été isolé sur un substrat de SiO₂.

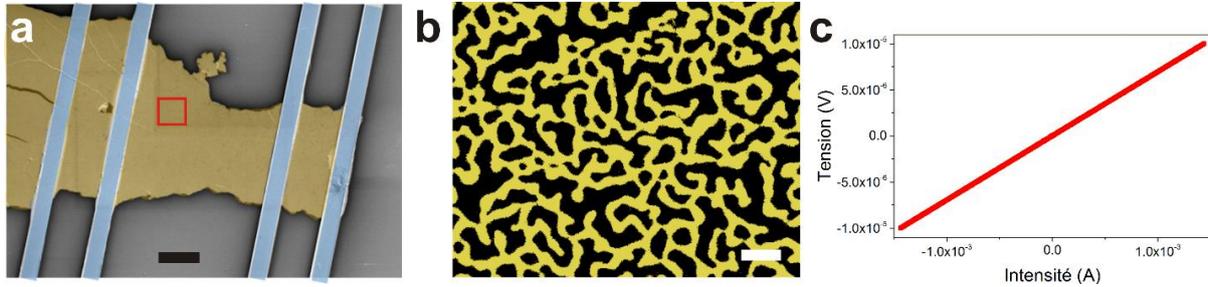


Figure 5.23. Etude des propriétés électriques d'un domaine nanomaillé possédant 17 at.% d'or initial et avec une épaisseur initiale de 5 nm avec (a) une image MEB du dispositif montrant le domaine nanomaillé (en jaune) et les électrodes en platine (en bleu). Echelle noire : 10 μm . (b) Image MEB agrandie de la structure de la membrane nanomaillée entourée en rouge dans l'image (a). Echelle blanche : 100 nm. (c) Caractéristique électrique de la nanomaille avec la mesure de l'intensité en fonction de la tension.

Le domaine nanomaillé choisi (1000 μm^2 en surface) a été extrait d'une membrane (possédant une résistance par carré macroscopique de 96 Ω/\square) préparée à partir d'une couche d'Au-Cu possédant 17 at.% d'or initial et une épaisseur de 5 nm. Les propriétés électriques ont été mesurées par la méthode quatre pointes réalisée en collaboration avec l'équipe du Dr. P. Umek du Jozef Stefan Institute (IJS) à Ljubljana en Slovénie dans le cadre du projet COST-HINT. Pour effectuer de telles mesures, quatre électrodes de platine (2 μm en largeur), créées par photolithographie, ont été utilisées (**Figure 5.23a**). La distance entre les deux électrodes internes est de 35 μm . Les caractéristiques électriques du domaine nanomaillé sont reportées sur la **Figure 5.23c**. Nous pouvons remarquer que l'intensité de courant évolue linéairement avec la tension appliquée. La résistance est égale à 143 Ω ce qui correspond à une résistance par carré de 100 Ω/\square . Cette valeur est cohérente avec la valeur de résistance par carré de la membrane mesurée à l'échelle macroscopique (96 Ω/\square) (**Figure 5.23b**). Nous pouvons donc constater que la limitation en résistance de nos échantillons à l'échelle macroscopique est directement liée à la structure du matériau à l'échelle micrométrique et en particulier à l'épaisseur des nanoligaments et de la quantité de matière disponible pour créer les nanomailles.

5.2.6. Fabrication des membranes nanomallées avec une surface de 50 cm²

Nous nous sommes ensuite intéressés à la réalisation de membranes nanomallées sur des surfaces plus importantes. Pour cela, nous avons réalisé des dépôts d'alliage Au-Cu ultra-minces sur des substrats en verre avec une surface de 10 x 10 cm² (surface 10 fois plus grande que celle utilisée précédemment). Cela correspond à la surface maximale que nous pouvons revêtir avec le système de dépôt.

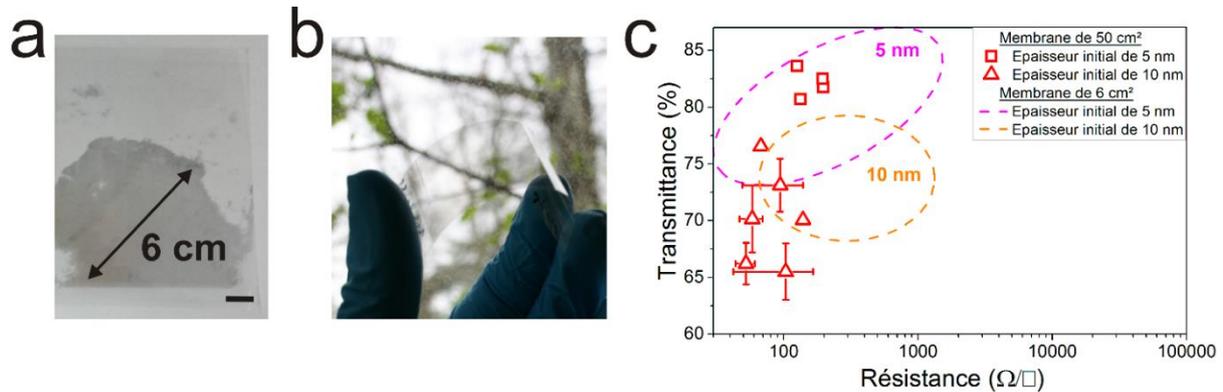


Figure 5.24. Photo (a, b) de la membrane obtenue après gravure et transfert sur un substrat de PET pour un dépôt de 5 nm et 17 at.% d'or initial. Echelle : 1 cm. (c) Graphique de la transmittance en fonction de la résistance réalisée sur les membranes obtenues avec 17 at.% d'or initial avec des plaques de verre de 100 cm². Les cercles en pointillé englobe les membranes réalisées précédemment avec des dépôts sur des lames de verre de 10 cm². Les cercles roses et les carrés correspondent à des dépôts de 5 nm, les cercles orange et les triangles à des dépôts de 10 nm.

Le désalliage de couches ultraminces d' Au-Cu de 10 cm² et de 100 cm² permet la création d'une membrane avec une taille de 6 et 50 cm² respectivement. Ce rétrécissement observé de la membrane après le désalliage est engendré par le changement de volume lors du désalliage.²⁰¹ A la suite du procédé de désalliage par vapeur, des membranes nanomallées ayant une dimension d'environ 50 cm² ont pu être transféré sur des substrats en PET (**Figure 5.24a, b**). Les performances optoélectroniques de ces membranes sont reportées sur la **Figure 5.24c**. Les performances des larges membranes (carrés et triangles) sont en accord avec ceux des petites membranes (cercles en pointillé). Les meilleurs résultats dans ces conditions sont obtenus pour une membrane ayant 83 % de transmittance et une résistance de 126 Ω/□ ce qui correspond à un facteur de mérite de 1,33x10⁻³ Ω⁻¹ (légèrement plus faible que la meilleur membranes nanomallées de 6 cm² qui a un facteur de Haacke de 2,13x10⁻³ Ω⁻¹).

5.2.7. Evaluation de la tenue mécanique des membranes nanomaillées

Afin d'examiner la flexibilité ainsi que la tenue mécanique des membranes conductrices, des études de la résistance électriques sous contraintes en courbure sont réalisés (**Figure 5.25a et b**). Nous avons sélectionné les membranes nanomaillées préparées à partir des couches ultraminces d'Au-Cu avec 17 at.% d'or et une épaisseur de 5 nm. Ces nanomailles ont été transférées sur un substrat en PET.

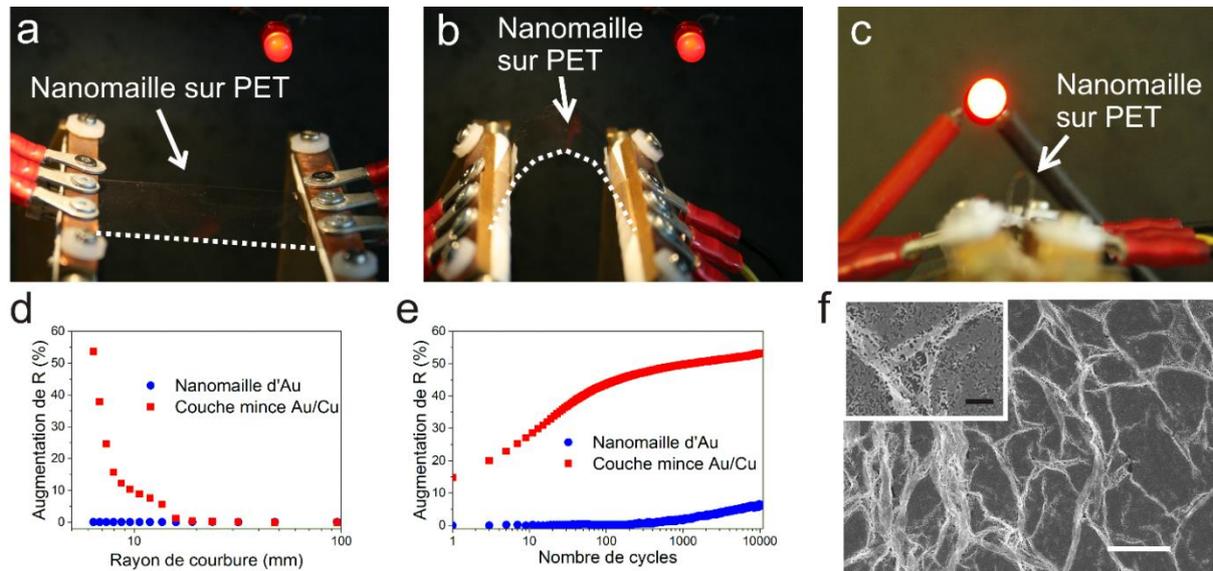


Figure 5.25. Figure récapitulative des propriétés mécaniques des membranes nanomaillées sur PET pour un échantillon avec 17 at.% d'or initial et un dépôt de 5 nm. Photographie de la membrane (a) avant déformation, (b) avec $\epsilon = 1,2 \%$ et (c) avec $\epsilon = 2,5 \%$. (d) Evolution de la résistance de la membrane en fonction du rayon de courbure en comparaison à une couche mince d'alliage Au-Cu. (e) Test lors de cycles de déformation de la membrane pendant 10 000 cycles avec $\epsilon = 1 \%$. (f) Image MEB représentative de la structure de la membrane après les tests lors de cycles de déformation avec un zoom sur les structures pliées. Echelle noire : 500 nm et échelle blanche : 5 μm .

Pour réaliser les études en courbure, nous avons fixé notre échantillon sur le banc avec une déformation nulle et une courbure infinie (**Figure 5.25a**). Ensuite nous avons imposé une déformation de 1,2 % (**Figure 5.25b**) et 2,5 % (**Figure 5.25c**), correspondant à un rayon de courbure de 5,2 et 2,5 mm, respectivement. Lors de ces premières mesures, la membrane reste conductrice, même après des déformations importantes. Afin d'examiner en détail les propriétés mécaniques de cette membrane, nous avons suivi l'évolution de sa résistance en fonction de la courbure et lors de cycles de déformation. En comparaison, les mêmes expériences ont été réalisées sur une couche mince d'alliage Au-Cu déposée directement sur PET sans désalliage considérée comme une référence. Dans un premier temps, les membranes nanomaillées sont pliées progressivement jusqu'à atteindre un rayon de courbure minimal de 6 mm qui correspond à une déformation de 1 % (**Figure 5.25d**). La résistance de la membrane ne montre pas de modification lorsque le rayon de courbure diminue, par contre pour la couche mince d'Au-Cu en référence, la résistance augmente fortement pendant la déformation. Cette expérience est une preuve directe de la grande tenue aux déformations des membranes. Ensuite, nous avons exploré la stabilité des électrodes lors de cycles de déformation. Les électrodes sont pliées

jusqu'à un rayon de courbure de 6 mm (soit $\varepsilon = 1\%$) pendant 10 000 cycles. Un cycle correspond au passage d'un rayon de courbure infini (**Figure 5.25a**) jusqu'à un rayon de courbure de 6 mm puis un retour à un rayon de courbure infini (**Figure 5.25e**). La résistance électrique des membranes est mesurée après chaque cycle de déformation. Cette résistance reste plutôt stable (augmentation de 7 % entre le premier cycle et 10 000^{ème} cycles) ce qui n'est pas le cas de celle de la couche mince d'Au-Cu pour laquelle on observe une augmentation de 54 % après 10 000 cycles. Dans le cas des couches d'ITO déposé sur PET, une augmentation de la résistance de 2 200 % a été reportée après 20 cycles de déformation à un rayon de courbure de 20 mm.²⁶⁴ En examinant la membrane nanomallée après 10 000 cycles (**Figure 5.25f**) par MEB, nous remarquons que la membrane est pliée localement à certains endroits. La capacité de ce matériau ligamentaire à se plier est le point central permettant à la membrane d'accommoder ces déformations mécaniques sévères.²⁶⁵

5.3. Résumé et conclusions

Dans ce chapitre, nous avons démontré la possibilité d'utiliser les couches d'or nanoporeux dans deux différentes applications technologiques : les capteurs à effet SERS et les conducteurs flexibles transparents.

L'étude a mis en évidence un effet SERS exploitable de l'or nanoporeux avec des limites de détection de la bipyridine (molécule sonde) située entre 10^{-10} et 10^{-12} mol.L⁻¹. Grâce aux architectures en couches minces lamellaires d'or nanoporeux, la limite de détection a pu être améliorée d'un facteur 100 par rapport à une couche d'or nanoporeux : on atteint des limites de détection de l'ordre du picomolaire. Ce résultat ouvre des possibilités intéressantes de futures études qui porteront sur la réalisation de capteurs à effet SERS fonctionnels à très grande sensibilité.

La deuxième partie de ce chapitre a été consacrée à la réalisation des membranes nanomallées d'or déposées sur PET susceptibles d'être utilisées en tant qu'électrode conductrice flexible transparente. L'un des résultats les plus marquants concerne la démonstration que l'utilisation de la vapeur d'acide conduit à la possibilité de fabriquer des membranes nanomallées transférables sur différents type de substrat (i.e. PET, verre, gant en nitrile). Les propriétés de ces membranes nanomallées transférées sur substrats en PET ont été optimisées pour obtenir la plus faible résistance par carré et la transmittance la plus grande. Les meilleures membranes obtenues possèdent une résistance par carré de $44 \Omega/\square$ avec une transmittance de 79 %. Ces performances sont comparables à certaines technologies obtenues dans la littérature avec des nanofils d'argents déposés sur PET. Dans un deuxième temps, il a été montré que la résistance des membranes augmentait relativement peu après 10 000 cycles de déformation maximale de 1 %. Les membranes peuvent tenir aussi des déformations allant jusqu'à plus de 2,5%. Enfin une étude préliminaire a montré que le développement de membranes sur des plus grandes surfaces est possible. Les membranes réalisées avec des surfaces

de 50 cm² (contre 6 cm² dans les premières études) possèdent des propriétés optoélectroniques proches de celles obtenues dans la première partie. A l'issue de cette étude, les résultats très prometteurs mis en évidence ouvrent la voie à un ensemble de perspectives d'études à l'avenir qui se focaliseront sur le développement d'électrodes flexibles transparentes sur de plus grandes surfaces en tentant de conserver les mêmes propriétés voire les améliorer en combinant les membranes nanomallées avec d'autres technologies tel que les nanotubes de carbone pour diminuer la résistance des membranes. De plus l'optimisation du procédé reste également un axe majeur de développement. L'utilisation d'un dispositif pour piéger les vapeurs d'acide plus efficacement lors du désalliage ainsi que l'utilisation du procédé de Langmuir Blodgett pour transférer les membranes pourrait permettre d'obtenir des membranes nanomallées de manière plus reproductible.

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail de thèse était d'améliorer la compréhension du procédé de désalliage des dépôts réalisés par co-pulvérisation magnétron et de tenter d'obtenir une gamme de couches minces et nanofils nanoporeux qui soit la plus large possible.

Concernant les couches minces nanoporeuses, l'un des résultats importants est la mise en évidence, pour des temps courts de désalliage, de l'apparition d'une structure en multicouche. Nous avons montré que cette structure provient du gradient de composition de la couche mince induit par la rotation du porte-substrat pendant le dépôt. Nous avons proposé un mécanisme de désalliage permettant d'expliquer l'apparition de ces structures. Ces travaux ont donné lieu à une publication.²⁸⁴ Un autre résultat important concerne l'influence de la température du substrat pendant le dépôt des couches minces d'alliage Au-Cu et Al-Ag. Nous avons remarqué que le désalliage de ces couches a mené à la création de structures nanoporeuses différentes de celles observées dans la littérature pour ces systèmes binaires. L'étude sur l'alliage Al-Ag a fait l'objet d'une publication.²⁸⁵ Enfin, nous avons montré la possibilité de créer une structure lamellaire d'or nanoporeux par gravure dans l'acide nitrique d'un empilement de lamelles d'or et de cuivre pur pour des épaisseurs des lamelles d'or de 8 nm et des épaisseurs des lamelles de cuivre inférieure à 90 nm. Un scénario basé sur le phénomène de coalescence des lamelles d'or pendant la gravure a été proposé afin d'expliquer la formation de ces structures.

Concernant les nanofils d'or nanoporeux, le premier objectif a été d'observer le comportement des nanofils désalliés par corrosion libre. Une cinétique de désalliage trop rapide a été mise en évidence. Elle engendre la délamination des nanofils du substrat. Le désalliage par voie électrochimique évite cet écueil. Nous avons démontré qu'il est possible de modifier la taille des nanopores, le diamètre des fils ainsi que le résidu de cuivre dans les nanofils en modifiant les paramètres de désalliage électrochimique (i.e. temps et potentiel de désalliage). La taille des nanopores peut ainsi être modifiée entre 6 et 21 nm et le résidu de cuivre de 55 at.% jusqu'à disparaître pour des diamètres de nanofils nanoporeux situés entre 100 et 200 nm. Nous avons également souligné l'importance des paramètres de dépôt de l'alliage pour obtenir une bonne organisation des nanofils sur le substrat (i.e. diamètre et composition initiale des nanofils). Pour que les nanofils soient bien organisés, le diamètre des nanofils doit être faible (< 200 nm) ou alors il faut travailler avec des taux d'or importants (> 11 at.%). Cette étude a fait l'objet d'une publication.²⁸⁶ Enfin, le troisième objectif a été la modification de la morphologie des nanofils nanoporeux en modifiant l'état de surface du substrat. L'influence des résidus de résine photosensible en surface des stries sur la morphologie des nanofils après dépôt a été explorée. Nous avons démontré qu'en appliquant un désalliage

électrochimique à des nanofils déposés dans de telles conditions il est possible d'obtenir des nanopores avec une géométrie en anneau. Cette étude a fait l'objet d'une publication.²⁸⁷

Enfin, nous avons évalué les possibilités d'utiliser ces matériaux nanoporeuses pour deux applications : capteur à effet SERS et électrodes flexibles transparentes. Le premier objectif a été d'évaluer les propriétés SERS des différentes structures d'or nanoporeux synthétisées dans ces travaux de thèse. Pour les couches minces d'or nanoporeux, nous avons démontré que l'intensité du signal Raman d'une molécule sonde (bipyridine ou naphthalène thiol) est la plus intense lorsque le temps de désalliage est le plus important et pour des taux d'or initiaux dans l'alliage le plus faible. Nous avons atteint une limite de détection entre 10^{-10} et 10^{-12} mol.L⁻¹ pour la molécule de bipyridine avec une couche mince nanoporeuse constituée de 16 at.% d'or à l'état initial et désalliée pendant 5 h. Pour les couches minces lamellaires d'or nanoporeux, les structures ayant une meilleure exaltation du signal sont celles possédant une épaisseur initiale de 8 nm et 90 nm pour l'or et le cuivre respectivement et gravées pendant 5 h. Ces structures ont permis d'optimiser la limite de détection comparée aux couches minces d'or nanoporeux entre 10^{-12} et 10^{-14} mol.L⁻¹ pour la bipyridine. Cette limite de détection se situe au niveau des structures d'or nanoporeux les plus performantes ayant une limite de détection de l'ordre de 10^{-14} mol.L⁻¹ pour la molécule de bipyridine.⁶⁵

Le second objectif, en terme applicatif, a été la réalisation d'électrode transparente conductrice flexible. L'un des résultats les plus remarquables concerne la mise au point d'un nouveau procédé de désalliage basé sur l'utilisation de la vapeur d'acide afin de créer des membranes nanomallées d'or susceptibles d'être transférables sur divers types de substrat (i.e. verre, polymère, élastomère, etc...). Grâce à ce nouveau procédé qui a donné lieu au dépôt d'un brevet ('Procédé de préparation d'une membrane conductrice, transparente et flexible'),²⁸⁸ nous avons pu obtenir des membranes nanomallées ayant une résistance par carré de $44 \Omega/\square$ avec une transmittance de 79 % et donc un facteur de Haacke de $2,13 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ (résultat qui se situe au niveau de certaines technologies utilisant des nanofils d'argents seul déposés sur des substrat en PET). Nous avons également démontré la grande stabilité mécanique de ces structures sous contrainte. Les membranes nanomallées restent conductrices après une déformation de 2,5 %. De plus, une augmentation de la résistance relativement modérée de 7 % est observée après 10 000 cycles de déformation de 1 %. Enfin, nous avons également obtenu des premiers résultats encourageants pour le développement de membranes nanomallées sur de plus grandes surfaces en passant d'une surface de membrane de 6 à 50 cm².

Le sujet abordé au cours de cette thèse est très vaste et il reste encore un nombre de sujets intéressants à explorer et à comprendre. Parmi ceux-ci, il apparaît nécessaire de continuer l'étude du dépôt de couches minces en température pour mieux comprendre les mécanismes à l'origine de l'épaississement des couches dans le cas de l'alliage Ag-Al, épaississement qui n'est pas observé dans le cas des couches Au-Cu. En effet, nous avons pu remarquer une augmentation de l'épaisseur du

dépôt d'alliage Al-Ag, pour des conditions de dépôt similaire (puissance et temps de dépôt), lorsque la température augmente. Des analyses cristallographiques de ces couches minces pourraient permettre de comprendre l'origine de cette structure. Il serait également important de compléter les analyses sur les mécanismes à l'origine de la croissance des couches lamellaires d'or nanoporeux. Par exemple, il serait intéressant d'observer si c'est possible d'obtenir une structure lamellaire nanoporeuse à partir d'un empilement de lamelles très fines de cuivre (épaisseur inférieure ou égale à 10 nm) et de lamelles d'or. Ensuite, il serait intéressant d'étudier l'effet des autres paramètres de dépôt (i.e. pression de décharge magnétron et polarisation du substrat) et d'analyser leurs influences sur le processus de désalliage des couches minces.

Pour les nanofils appliqués à la détection SERS, il serait nécessaire de comprendre l'origine de la pollution remarquée sur les spectres Raman des nanofils. L'utilisation de solution, utilisée lors du désalliage électrochimique, stockée dans des flacons en verre et le nettoyage de la verrerie utilisée lors du procédé de désalliage par électrochimie pourrait permettre d'éviter l'observation de cette pollution.

Pour les applications SERS, les résultats obtenus dans cette thèse alimentent les recherches qui se continuent à l'IMN dans le cadre de nouvelles collaborations. Il est prévu à court terme une analyse des données SERS obtenue en phase gazeuse pour la détection du gaz sarin. Ces analyses ont été réalisées en collaboration avec l'équipe du Dr. Pilar-Pina de Nanoscience Institute of Aragon. Grâce aux couches minces d'or nanoporeux, nous avons obtenu déjà des résultats très encourageants ; cependant des analyses restent à effectuer pour comprendre l'origine de l'effet SERS. Des analyses XPS du résidu de cuivre en surface des couches minces nanoporeuse ainsi que le dépouillement des données restent à effectuer. De plus, une étude plus précise sur les structures en multicouche devrait être menée. Une optimisation de l'épaisseur des nanocouches d'or entre 1 et 20 nanomètres permettant la meilleure exaltation du signal Raman devra être effectuée.

Pour les applications FTCE, il serait intéressant de développer un procédé de désalliage en phase vapeur plus fiable par la mise au point d'un dispositif qui piège les vapeurs d'acide plus efficacement et l'utilisation du procédé de Langmuir Blodgett pour le transfert des membranes afin d'obtenir des résultats avec une meilleure reproductibilité. Il serait également intéressant de travailler sur l'augmentation de la surface de ces membranes ainsi que sur leur optimisation en terme de résistance par carré en combinant par exemple les nanomeshes à d'autre technologie tel que les nanotubes de carbone.

Annexes

A.1. Performance SERS des différentes structures nanoporeuses obtenues par désalliage

Structure	Alliage	Technique de désalliage	Post traitement	Molécule sonde	Longueur d'onde (cm ⁻¹)	Concentration (mol.L ⁻¹)	Facteur d'amplification	Ref
Couche mince	AgAu	Corrosion libre	Recuit	CV	633	10 ⁻⁷		139
				R6G	514	10 ⁻¹⁰		147
				CV	633	10 ⁻⁵		147
			Aucun	R6G	514	10 ⁻⁷		247
				CV	633	10 ⁻⁵		247
				Fluorobenzène thiol	532	10 ⁻³	10 ⁺⁴	68
			Electrodépôt Au	R6G	633	10 ⁻¹⁰		144
				CV	633	10 ⁻⁸		144
				Aucun	R6G	514	10 ⁻⁷	
Couche mince à gradient de concentration	AgAu	Corrosion libre	Aucun	R6G	514	10 ⁻⁷	10 ⁺⁷	149
				CV	514	10 ⁻⁵	10 ⁺⁷	149
Couche mince verre métallique	AuCuAgPdSi	Electrochimie	Aucun	4,4 Bipyridine	785	10 ⁻¹¹		64
		Corrosion libre	Aucun	4,4 Bipyridine	785	10 ⁻¹⁴		65
Couche mince + nanoparticules	AgAu	Corrosion libre	Aucun	4-mercaptopyridine	785	10 ⁻¹¹	10 ⁺¹³	156
Couche mince à motifs	AgAu	Corrosion libre	Emboutissage	Benzène thiol	785	10 ⁻⁴	10 ⁺⁷	153
Couche mince ridée	AgAu	Corrosion libre	Recuit du substrat	R6G	514	10 ⁻¹¹	10 ⁺⁹	151
				CV	633	10 ⁻¹¹	10 ⁺⁹	151
				R6G	532	10 ⁻¹⁰	>10 ⁺⁹	152

				Adénine	785	10^{-12}	$>10^{+9}$	152
Nanodisques	AgAu	Corrosion libre	Recuit	Benzène thiol	785	10^{-3}		158
			Aucun	Benzène thiol	785	10^{-6}	10^{+8}	159
Nanopilliers	AgAu	Corrosion libre	Electrodépôt Ag	R6G	532	10^{-12}		162
				PCB77	532	10^{-7}		162
				PCB3+R6G	532	10^{-11}		162
Nanoparticules	AgAu	Corrosion libre	Aucun	CV	633	10^{-6}	10^{+7}	164
Couche mince + nanocones	AgAu	Corrosion libre	Aucun	R6G	633	10^{-12}	10^{+9}	155
Couche mince cuivre	CuMn	Electrochimie	Aucun	R6G	514	10^{-5}	10^{+5}	141
				CV	514	10^{-5}	10^{+5}	141
Couche mince argent	AgAl	Electrochimie	Aucun	R6G	532	10^{-7}	10^{+8}	143
				CV	633	10^{-7}	10^{+8}	143

Tableau A.1. Tableau récapitulatifs des performances SERS des différentes structures d'or nanoporeux obtenues par désalliage observées dans la littérature en comparaison à des structures nanoporeuses de cuivre et d'argent également obtenues par désalliage.

A.2. Identification des pics du spectre Raman de la bipyridine

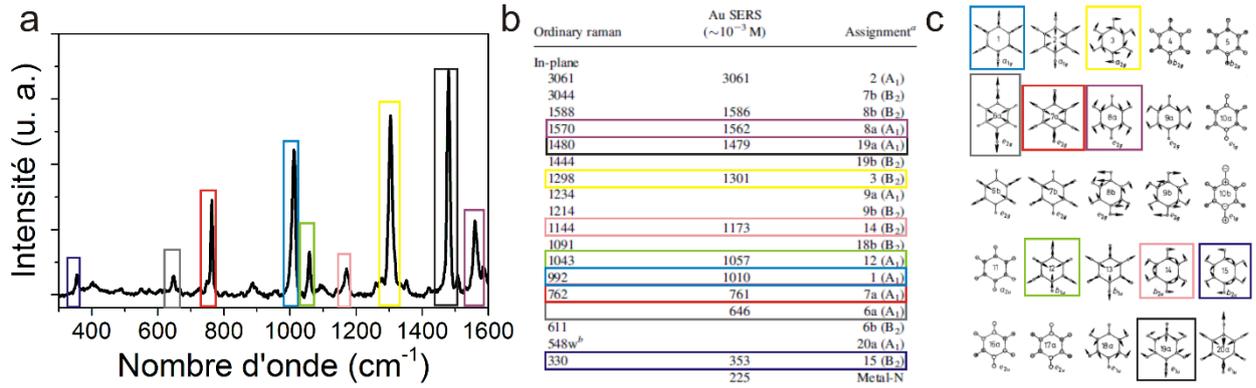


Figure A.2. Identification des pics du spectre Raman de la bipyridine. (a) Spectre Raman de la bipyridine à 10^{-3} mol.L⁻¹ sur une couche mince nanoporeuse d'or. (b) Tableau permettant l'identification de la position des pics en fonction de la mode de vibration.²³⁹ (c) Mode de vibration d'une fonction benzène selon l'attribution de Wilson.²⁴²

A.3. Identification des pics du spectre Raman du naphthalène thiol

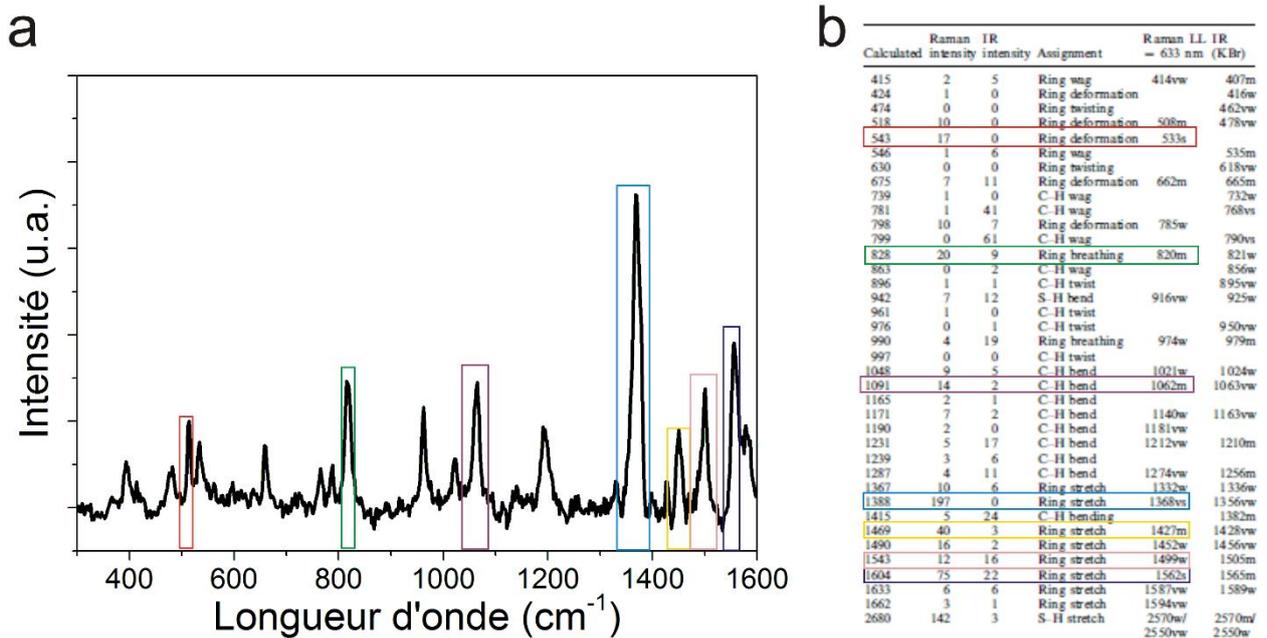


Figure A.3. Identification des pics du spectre Raman du naphthalène thiols. (a) Spectre Raman du naphthalène thiol à 10^{-3} mol.L⁻¹ sur une couche mince nanoporeuse d'or. (b) Tableau permettant l'assignation de la position des pics en fonction du mode de vibration.²⁴³

A.4. Données de la littérature sur les électrodes flexible transparentes

Technologie	Matériau	Résistance (Ω/\square)	Transparence à 550 (%)	Facteur de mérite (Ω^{-1})	Flexibilité	Tenue lors de cycles de déformation	Ref
Oxyde	NiO	4000,00	79	2,37E-05	-	-	289
	ITO/ZrCu	200,00	65	6,73E-05	-	-	290
	SnO ₂ :F	18,60	72,5	2,16E-03	-	Augmentation de 3 000% après 1000 cycles ($\epsilon=0,5\%$)	291
	ITO	17,00	96	3,91E-02	-	Augmentation de 2 200% après 20 cycles ($\epsilon=1\%$)	264
ZnO dopé	ZnO dopé Ga	4800,00	84	3,64E-05	-	-	292
	ZnO dopé In/Al	1000,00	87,00	2,48E-04	-	-	293
	InO dopé Si	144,40	81,2	8,63E-04	-	Stable après 10 000 cycles ($\epsilon=0.6\%$)	294
	ZnO dopé Ga	108,24	89,1	2,91E-03	-	-	295
	ZnO dopé Zr	90,00	88	3,09E-03	-	-	296
	ZnO dopé Al (AZO)	39,00	84,8	4,93E-03	-	-	268
	ZnO dopé Hf	16,00	80	6,71E-03	-	-	297
	ZnO dopé B	13,44	80	7,99E-03	-	-	298
	ZnO dopé In (IZO)	17,25	89,45	1,90E-02	-	Stable après 1500 cycles ($\epsilon=1\%$)	267
	ZnO dopé Ti (TZO)	18,00	92	2,41E-02	-	-	299
Nanofils d'argent	Dépôt par drop casting	88,60	80	1,21E-03	x100 pour $\epsilon=160\%$	Augmentation de 2000% après 5000 cycles ($\epsilon=90\%$)	300
	Dépôt par spray coating	35,00	80	3,07E-03	Stable ($\epsilon=15\%$)	-	301

	Nanofils purifiés	130,00	99	6,96E-03	-	-	302
	Dépôt par drop casting	50,80	90,2	7,02E-03	-	Augmentation de 850% après 600 cycles ($\epsilon=50\%$)	303
	Matrice élastomère	10,00	80	1,07E-02	Stable ($\epsilon=120\%$)	Stable après 1000 cycles ($\epsilon=30\%$)	304
	Coating	32,00	93	1,51E-02	-	Stable après 1000 cycles ($\epsilon=3\%$)	305
	Long nanofils	9,00	89	3,46E-02	-	Stable après 10 000 cycles ($\epsilon=4\%$)	263
Couche d'oxyde et nanofils d'argent	ITO/Ag	30,00	70	9,42E-04	-	-	290
	ZnO/Ag/ZnO	6,00	78	1,39E-02	-	-	306
	IZO/Ag/IZO	6,93	84,8	2,77E-02	-	Stable après 1800 cycles ($\epsilon=0.3\%$)	270
	AZO/Ag/AZO	4,05	85,6	5,22E-02	-	-	275
Polymère et nanofils Ag	PEDOT/Ag/PEDOT	13,96	80,48	8,17E-03	Stable ($\epsilon=2\%$)	-	274
Nanocarbone et nanofils d'argent	Graphene/Ag	98,80	92	4,40E-03	Stable ($\epsilon=100\%$)	Stable après 10 000 cycles ($\epsilon=100\%$)	307
	Graphene/Ag	25,00	90	1,39E-02	Stable ($\epsilon=20\%$)	-	308
	Nanotube/Ag	24,00	90	1,45E-02	Stable ($\epsilon=460\%$)	-	272
	Graphene/Ag	33,00	94	1,63E-02	Stable ($\epsilon=100\%$)	-	309
	Graphene oxide/Ag	14,00	88	1,99E-02	Stable ($\epsilon=100\%$)	Stable après 100 cycles ($\epsilon=40\%$)	310
	Graphene oxide/Ag	23,80	92,91	2,01E-02	-	Stable après 10 000 cycles ($\epsilon=4\%$)	273
Nanofils de cuivre		220,00	91	1,77E-03	x2 pour $\epsilon=15\%$	Augmentation linéaire	311

						après 20 cycles ($\epsilon=10\%$)	
		37,00	80	2,90E-03	Stable ($\epsilon=250\%$)	Augmentation de 20% après 800 cycles ($\epsilon=250\%$)	312
		56,20	84,5	3,30E-03	-	Stable après 200 cycles ($\epsilon=60\%$)	313
		100,00	92	4,34E-03	-	-	314
		55,00	94	9,79E-03	-	-	276
	CuS	20,00	80	5,37E-03	-	Stable après 500 cycles ($\epsilon=3.5\%$)	315
	Au	10,00	91	3,89E-02	Augmentation de 5% ($\epsilon=300\%$)	Stable après 100 000 cycles ($\epsilon=100\%$)	316
	CuZr	3,80	90	9,18E-02	Stable ($\epsilon=70\%$)	-	317
	Au	4,00	94	1,35E-01	Stable ($\epsilon=9\%$)	Stable après 10 000 cycles ($\epsilon=9\%$)	318
	Cu	2,00	90	1,74E-01	Augmentation de 40% ($\epsilon=50\%$)	-	264
	Au/graphene	1,00	91	3,89E-01	Augmentation de 60% ($\epsilon=80\%$)	-	278
	Pt	131,00	90	2,66E-03	Augmentation de 10% ($\epsilon=25\%$)	-	319
	Au	25,00	81	4,86E-03	Augmentation de 50% ($\epsilon=100\%$)	Stable après 1000 cycles ($\epsilon=10\%$)	320
	Cu	50,00	90	6,97E-03	Sable ($\epsilon=10\%$)	-	277
	Ruban	18800,00	60	3,22E-07	x1,5 ($\epsilon=120\%$)	Stable après 30 cycles ($\epsilon=100\%$)	321
	Couche mince	1000,00	80	1,07E-04	Stable ($\epsilon=200\%$)	-	322

	SWNT	53,00	62	1,58E-04	Augmentation de 125% ($\epsilon=60\%$)	Stable pour 500 cycles ($\epsilon=40\%$)	323
	Feuille	755,00	85	2,61E-04	Augmentation de 6% ($\epsilon=100\%$)	Stable après 5 cycles à ($\epsilon=100\%$)	324
	SWNT	328,00	79	2,89E-04	Augmentation de 5% ($\epsilon=150\%$)	Stable pour 12 500 cycles ($\epsilon=150\%$)	325
	CNT	120,00	80	8,95E-04	-	-	326
	Feuille	60,00	90,9	6,42E-03	-	-	280
Graphène		3560,00	80	3,02E-05	-	-	327
		280,00	80	3,83E-04	-	Destruction après 3 cycles ($\epsilon=6\%$)	328
		27,00	91,9	1,59E-02	Augmentation de 1.4% ($\epsilon=4\%$)	Augmentation de 70% après 10 000 cycles ($\epsilon=4\%$)	273
Nanomaille	Ag	90,00	64	1,28E-04	Augmentation de 2% a ($\epsilon=80\%$)	-	329
	Pt	71,00	75,2	8,15E-04	Stable ($\epsilon=16\%$)	-	330
	Grille d'AgNi	35,00	75	1,61E-03	Augmentation de 4% ($\epsilon=3\%$)	Stable pour 50 000 cycles ($\epsilon=1.5\%$)	331
	Gille d'AgCu	4,90	65	2,75E-03	-	Stable pour 100 000 cycles ($\epsilon=0.6\%$)	332
	Grille Ag	16,00	76	4,02E-03	Augmentation de 4% ($\epsilon=3\%$)	Stable pour 50 000 cycles ($\epsilon=1.5\%$)	331
	Ag	30,00	85	6,56E-03	-	Stable pour 5 000 ($\epsilon=0.6\%$)	333
	Au	21,00	82,5	6,96E-03	x3,2 pour	Stable pour 1000 cycles	334

					($\epsilon=160\%$)	($\epsilon=50\%$)	
	Grille d'Ag	20,00	83	7,76E-03	-	-	335
	Grille de Pd/Cu	8,10	79	1,17E-02	-	Stable pour 100 000 cycles ($\epsilon=0.6\%$)	332
	Au	6,00	82	2,29E-02	-	-	336
	Ag NW	6,20	84	2,82E-02	-	-	337
	Grille de Zn	0,52	75	1.08E-01	-	Stable pour 1000 cycle ($\epsilon=2\%$)	338
Nanomaille + nanotube de carbone	Ag	5,80	83,7	2,91E-02	Augmentation de 33% ($\epsilon=50\%$)	Augmentation linéaire après 50 cycles ($\epsilon=50\%$)	339
Nanomaille + graphène	Ag	12,30	82,2	1,15E-02	Augmentation de 34% ($\epsilon=1.2\%$)	Stable pour 1000 cycle ($\epsilon=0.3\%$)	340

Tableau A.4. Tableau récapitulatifs, non exhaustifs, des travaux de la littérature sur les électrodes transparente flexibles déposées sur un substrat polymère

Bibliographie

1. Xu, Q. *Nanoporous materials: synthesis and applications*. (CRC Press, 2013).
2. Cao, G. *Nanostructures and Nanomaterials - Synthesis, Properties and applications*. (Imperial College Press, 2004).
3. Wittstock, A., Biener, J., Erlebacher, J. & Bäumer, M. *Nanoporous gold: From an ancient technology to a high-tech material*. (Royal Society of Chemistry, 2012).
4. Fujita, T. *et al.* Atomic origins of the high catalytic activity of nanoporous gold. *Nature Materials* **11**, 775–780 (2012).
5. Dixon, M. C. *et al.* Preparation, Structure, and Optical Properties of Nanoporous Gold Thin Films. *Langmuir* **23**, 2414–2422 (2007).
6. Seker, E. *et al.* The effects of post-fabrication annealing on the mechanical properties of freestanding nanoporous gold structures. *Acta Materialia* **55**, 4593–4602 (2007).
7. Park, J. *et al.* Multimodal label-free detection and discrimination for small molecules using a nanoporous resonator. *Nature Communications* **5**, (2014).
8. Zhang, L., Lang, X., Hirata, A. & Chen, M. Wrinkled Nanoporous Gold Films with Ultrahigh Surface-Enhanced Raman Scattering Enhancement. *ACS Nano* **5**, 4407–4413 (2011).
9. Zhang, L. *et al.* Nanoporous Gold Based Optical Sensor for Sub-ppt Detection of Mercury Ions. *ACS Nano* **7**, 4595–4600 (2013).
10. Lang, X., Hirata, A., Fujita, T. & Chen, M. Nanoporous metal/oxide hybrid electrodes for electrochemical supercapacitors. *Nature Nanotechnology* **6**, 232–236 (2011).
11. Peng, Z., Freunberger, S. A., Chen, Y. & Bruce, P. G. A reversible and higher-rate Li-O₂ battery. *Science* **337**, 563–566 (2012).
12. Gittard, S. D. *et al.* Supercapacitive transport of pharmacologic agents using nanoporous gold electrodes. *Biotechnology Journal* **5**, 192–200 (2010).
13. Seker, E., Berdichevsky, Y., Staley, K. J. & Yarmush, M. L. Microfabrication-Compatible Nanoporous Gold Foams as Biomaterials for Drug Delivery. *Advanced Healthcare Materials* **1**, 172–176 (2012).

14. Sattayasamitsathit, S. *et al.* Tunable hierarchical macro/mesoporous gold microwires fabricated by dual-templating and dealloying processes. *Nanoscale* **5**, 7849 (2013).
15. Gogotsi, Y. *et al.* Nanoporous carbide-derived carbon with tunable pore size. *Nature Materials* **2**, 591–594 (2003).
16. Largeot, C. *et al.* Relation between the Ion Size and Pore Size for an Electric Double-Layer Capacitor. *Journal of the American Chemical Society* **130**, 2730–2731 (2008).
17. El Mel, A.-A. *et al.* Galvanic Replacement Reaction: A Route to Highly Ordered Bimetallic Nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry C* **120**, 17652–17659 (2016).
18. El Mel, A.-A. *et al.* Creating nanoporosity in silver nanocolumns by direct exposure to radio-frequency air plasma. *Nanoscale* **8**, 141–148 (2016).
19. Erlebacher, J., Aziz, M. J., Karma, A., Dimitrov, N. & Sieradzki, K. Evolution of nanoporosity in dealloying. *Nature* **410**, 450–453 (2001).
20. Bouts, N., El Mel, A.-A., Angleraud, B. & Tessier, P.-Y. Sponge-like carbon thin films: The dealloying concept applied to copper/carbon nanocomposite. *Carbon* **83**, 250–261 (2015).
21. Erlebacher, J. An Atomistic Description of Dealloying. *Journal of The Electrochemical Society* **151**, C614 (2004).
22. Gwak, E.-J. *et al.* Microstructure evolution in nanoporous gold thin films made from sputter-deposited precursors. *Scripta Materialia* **69**, 720–723 (2013).
23. Cheng, I. C. & Hodge, A. M. Morphology, Oxidation, and Mechanical Behavior of Nanoporous Cu Foams. *Advanced Engineering Materials* **14**, 219–226 (2012).
24. Pugh, D. V., Dursun, A. & Corcoran, S. G. Electrochemical and Morphological Characterization of Pt–Cu Dealloying. *Journal of The Electrochemical Society* **152**, B455 (2005).
25. Jia, F., Yu, C., Deng, K. & Zhang, L. Nanoporous Metal (Cu, Ag, Au) Films with High Surface Area: General Fabrication and Preliminary Electrochemical Performance. *Journal of Physical Chemistry C* **111**, 8424–8431 (2007).
26. Zhang, Z. *et al.* Generalized Fabrication of Nanoporous Metals (Au, Pd, Pt, Ag, and Cu) through Chemical Dealloying. *The Journal of Physical Chemistry C* **113**, 12629–12636 (2009).

27. Sieradzki, K. *et al.* The Dealloying Critical Potential. *Journal of The Electrochemical Society* **149**, B370 (2002).
28. Thornton, J. A. The microstructure of sputter-deposited coatings. *Journal of Vacuum Science & Technology A* **4**, 3059–3065 (1986).
29. Thornton, J. A. High rate thick film growth. *Annual review of materials science* **7**, 239–260 (1977).
30. Alexander, K. B., Legoues, F. K., Aaronson, H. I. & Laughlin, D. E. Faceting of GP zones in Al-Ag alloy. *Acta metallurgica* **32**, 2241–2249 (1984).
31. El Mel, A.-A. Etude de nanocomposites métal/carbone synthétisés par procédé plasma hybride : des couches minces aux nanofibres. (Université de Nantes, 2011).
32. Ding, Y., Kim, Y.-J. & Erlebacher, J. Nanoporous Gold Leaf: ?Ancient Technology?/Advanced Material. *Advanced Materials* **16**, 1897–1900 (2004).
33. Dorure par dépletion - Art Tumbaga. <https://fr.wikipedia.org>
34. Ding, Y. & Zhang, Z. *Nanoporous Metals for Advanced Energy Technologies*. (Springer International Publishing, 2016). doi:10.1007/978-3-319-29749-1
35. Forty, A. J. Corrosion micromorphology of noble metal alloys and depletion gilding. *Nature* **282**, 597 (1979).
36. Reti, L. Parting of Gold and Silver with Nitric Acid in a Page of the Codex Atlanticus of Leonardo da Vinci. *Isis* **56**, 307–319 (1965).
37. Raney, M. Method Of Preparing Catalytic Material. (1925).
38. Lieber, E. & Morrirtz, F. L. The Uses of Raney Nickel. **5**, 417–455 (1953).
39. Sieradzki, K., Kim, J. S., Cole, A. T. & Newman, R. C. The Relationship Between Dealloying and Transgranular Stress-Corrosion Cracking of Cu-Zn and Cu-Al Alloys. *J. Electrochem. Soc.* **134**, 1635–1639 (1987).
40. Pickering, H. W. & Swann, P. R. Electron metallography of chemical attack upon some alloys susceptible to stress corrosion cracking. *Corrosion - National association of corrosion engineers* **19**, 373t–389t (1963).

41. Keir, D. S. & Pryor, M. J. The Dealloying of Copper-Manganese Alloys. *J. Electrochem. Soc.* **127**, 2138–2144 (1990).
42. Oppenheim, I. C., Trevor, D. J., Chidsey, C. E. D., Trevor, P. L. & Sieradzki, K. In Situ Scanning Tunneling Microscopy of Corrosion of Silver-Gold Alloys. *Science* **254**, 687–689 (1991).
43. Zhang, Q., Wang, X., Qi, Z., Wang, Y. & Zhang, Z. A benign route to fabricate nanoporous gold through electrochemical dealloying of Al/Au alloys in a neutral solution. *Electrochimica Acta* **54**, 6190–6198 (2009).
44. Morrish, R., Dorame, K. & Muscat, A. J. Formation of nanoporous Au by dealloying AuCu thin films in HNO₃. *Scripta Materialia* **64**, 856–859 (2011).
45. Ateya, B. G., Fritz, J. D. & Pickering, H. W. Kinetics of Dealloying of a Copper-5 Atomic Percent Gold Alloy. *Journal of the Electrochemical Society* **144**, 2606–2613 (1997).
46. Chen-Wiegart, Y. K., Wang, S., McNulty, I. & Dunand, D. C. Effect of Ag/Au composition and acid concentration on dealloying front velocity and cracking during nanoporous gold formation. *Acta Materialia* **61**, 5561–5570 (2013).
47. Rouya, E. *et al.* Synthesis of Nanoporous Gold Structures via Dealloying of Electroplated Au-Ni Alloy Films. in **6**, 41–50 (ECS, 2007).
48. Pryor, M. J. & Fister, J. C. The mechanism of dealloying of copper solid solutions and intermetallic phases. *Journal of the Electrochemical Society* **131**, 1230–1235 (1984).
49. Hayes, J. R., Hodge, A. M., Biener, J., Hamza, A. V. & Sieradzki, K. Monolithic nanoporous copper by dealloying Mn–Cu. *Journal of Materials Research* **21**, 2611–2616 (2006).
50. Li, W.-C. & Balk, T. J. Preparation and Hydrogen Absorption/Desorption of Nanoporous Palladium Thin Films. *Materials* **2**, 2496–2509 (2009).
51. Song, T., Gao, Y., Zhang, Z. & Zhai, Q. Dealloying behavior of rapidly solidified Al–Ag alloys to prepare nanoporous Ag in inorganic and organic acidic media. *CrystEngComm* **13**, 7058 (2011).
52. Gardiazabal, J. I. & Galvele, J. R. Selective dissolution of Cd-Mg alloys : II Rotating Ring disk electrode. *J. Electrochem. Soc.* **127**, 259–265 (1984).

53. Khare, C., Stepanovich, A., Buenconsejo, P. J. S. & Ludwig, A. Synthesis of WO₃ nanoblades by the dealloying of glancing angle deposited W-Fe nanocolumnar thin films. *Nanotechnology* **25**, 205606 (2014).
54. Xu, C., Liu, Y., Wang, J., Geng, H. & Qiu, H. Nanoporous PdCu alloy for formic acid electro-oxidation. *Journal of Power Sources* **199**, 124–131 (2012).
55. Cui, R. *et al.* Facile Synthesis of Nanoporous Pt-Y alloy with Enhanced Electrocatalytic Activity and Durability. *Scientific Reports* **7**, 41826 (2017).
56. Snyder, J., Asanithi, P., Dalton, A. B. & Erlebacher, J. Stabilized Nanoporous Metals by Dealloying Ternary Alloy Precursors. *Advanced Materials* **20**, 4883–4886 (2008).
57. Dan, Z. *et al.* Nickel-stabilized nanoporous copper fabricated from ternary TiCuNi amorphous alloys. *Materials Letters* **94**, 128–131 (2013).
58. Hakamada, M. & Mabuchi, M. Preparation of nanoporous Ni and Ni–Cu by dealloying of rolled Ni–Mn and Ni–Cu–Mn alloys. *Journal of Alloys and Compounds* **485**, 583–587 (2009).
59. Detsi, E. *et al.* Mesoporous Ni₆₀Fe₃₀Mn₁₀-alloy based metal/metal oxide composite thick films as highly active and robust oxygen evolution catalysts. *Energy Environ. Sci.* **9**, 540–549 (2016).
60. Li, X., Qiu, H.-J., Wang, J. Q. & Wang, Y. Corrosion of ternary Mn–Cu–Au to nanoporous Au–Cu with widely tuned Au/Cu ratio for electrocatalyst. *Corrosion Science* **106**, 55–60 (2016).
61. Vega, A. A. & Newman, R. C. Methanol electro-oxidation on nanoporous metals formed by dealloying of Ag–Au–Pt alloys. *Journal of Applied Electrochemistry* **46**, 995–1010 (2016).
62. Wang, X. *et al.* Dealloyed PtAuCu electrocatalyst to improve the activity and stability towards both oxygen reduction and methanol oxidation reactions. *Electrochimica Acta* **212**, 277–285 (2016).
63. Duan, H., Hao, Q. & Xu, C. Nanoporous PtFe alloys as highly active and durable electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *Journal of Power Sources* **269**, 589–596 (2014).
64. Scaglione, F., Paschalidou, E. M., Rizzi, P., Bordiga, S. & Battezzati, L. Nanoporous gold obtained from a metallic glass precursor used as substrate for surface-enhanced Raman scattering. *Philosophical Magazine Letters* **95**, 474–482 (2015).

65. Xue, Y., Scaglione, F., Paschalidou, E. M., Rizzi, P. & Battezzati, L. Excellent surface enhanced Raman scattering obtained with nanoporous gold fabricated by chemical de-alloying. *Chemical Physics Letters* **665**, 6–9 (2016).
66. Pickering, H. W. & Wagner, C. Electrolytic dissolution of binary alloys containing a noble metal. *Journal of the Electrochemical Society* **114**, 698–706 (1967).
67. Mathur, A. & Erlebacher, J. Size dependence of effective Young's modulus of nanoporous gold. *Applied Physics Letters* **90**, 061910 (2007).
68. Dixon, M. C. *et al.* Preparation, Structure, and Optical Properties of Nanoporous Gold Thin Films. *Langmuir* **23**, 2414–2422 (2007).
69. Pourbaix, M. & Staehle, R. W. Electrochemical Equilibria. in *Lectures on Electrochemical Corrosion* 83–183 (Springer, 1973).
70. Pickering, H. W. & Byrne, P. J. On preferential anodic dissolution of alloys in the low-current region and the nature of the critical potential. *J. Electrochem. Soc.* **118**, 209–215 (1971).
71. Okman, O., Lee, D. & Kysar, J. W. Fabrication of crack-free nanoporous gold blanket thin films by potentiostatic dealloying. *Scripta Materialia* **63**, 1005–1008 (2010).
72. Okman, O. & Kysar, J. W. Fabrication of crack-free blanket nanoporous gold thin films by galvanostatic dealloying. *Journal of Alloys and Compounds* **509**, 6374–6381 (2011).
73. Senior, N. A. & Newman, R. C. Synthesis of tough nanoporous metals by controlled electrolytic dealloying. *Nanotechnology* **17**, 2311–2316 (2006).
74. Snyder, J., Livi, K. & Erlebacher, J. Dealloying Silver/Gold Alloys in Neutral Silver Nitrate Solution: Porosity Evolution, Surface Composition, and Surface Oxides. *Journal of The Electrochemical Society* **155**, C464 (2008).
75. Kim, M. *et al.* Fabrication of nanoporous gold thin films on silicon substrate by multilayer deposition of Au and Ag. *Journal of Alloys and Compounds* **484**, 28–32 (2009).
76. McCue, I. *et al.* Size Effects in the Mechanical Properties of Bulk Bicontinuous Ta/Cu Nanocomposites Made by Liquid Metal Dealloying: Size Effects in the Mechanical Properties of Bulk? *Advanced Engineering Materials* **18**, 46–50 (2016).

77. Geslin, P.-A., McCue, I., Gaskey, B., Erlebacher, J. & Karma, A. Topology-generating interfacial pattern formation during liquid metal dealloying. *Nature Communications* **6**, 8887 (2015).
78. Wada, T. & Kato, H. Three-dimensional open-cell macroporous iron, chromium and ferritic stainless steel. *Scripta Materialia* **68**, 723–726 (2013).
79. Wada, T., Yubuta, K., Inoue, A. & Kato, H. Dealloying by metallic melt. *Materials Letters* **65**, 1076–1078 (2011).
80. Erlebacher, J. & Sieradzki, K. Pattern formation during dealloying. *Scripta Materialia* **49**, 991–996 (2003).
81. Artymowicz, D. M., Erlebacher, J. & Newman, R. C. Relationship between the parting limit for de-alloying and a particular geometric high-density site percolation threshold. *Philosophical Magazine* **89**, 1663–1693 (2009).
82. Sieradzki, K., Corderman, R. R., Shukla, K. & Newman, R. C. Computer simulations of corrosion: Selective dissolution of binary alloys. *Philosophical Magazine A* **59**, 713–746 (1989).
83. Lorenz, C. D. & Ziff, R. M. Universality of the excess number of clusters and the crossing probability function in three-dimensional percolation. *Journal of Physics A: Mathematical and General* **31**, 8147 (1998).
84. Pickering, H. W. Characteristic features of alloy polarization curves. *Corrosion Science* **23**, 1107–1120 (1983).
85. Sieradzki, K. & Newman, R. C. Stress-corrosion cracking. *Journal of physics and chemistry of solids* **48**, 1101–1113 (1987).
86. McCue, I., Benn, E., Gaskey, B. & Erlebacher, J. Dealloying and Dealloyed Materials. *Annual Review of Materials Research* **46**, 263–286 (2016).
87. Renner, F. U. *et al.* Initial corrosion observed on the atomic scale. *Nature* **439**, 707–710 (2006).
88. Cahn, J. W. On spinodal decomposition. *Acta metallurgica* **9**, 795–801 (1961).
89. Qian, L. H. & Chen, M. W. Ultrafine nanoporous gold by low-temperature dealloying and kinetics of nanopore formation. *Applied Physics Letters* **91**, 083105 (2007).

90. Zhang, Z. *et al.* Formation of ultrafine nanoporous gold related to surface diffusion of gold adatoms during dealloying of Al₂Au in an alkaline solution. *Scripta Materialia* **62**, 137–140 (2010).
91. Chapman, C. A. R. *et al.* Engineering on-chip nanoporous gold material libraries via precision photothermal treatment. *Nanoscale* **8**, 785–795 (2016).
92. Erlebacher, J. Mechanism of Coarsening and Bubble Formation in High-Genus Nanoporous Metals. *Physical Review Letters* **106**, (2011).
93. Liu, L.-Z., Ye, X.-L. & Jin, H.-J. Interpreting anomalous low-strength and low-stiffness of nanoporous gold: Quantification of network connectivity. *Acta Materialia* **118**, 77–87 (2016).
94. Rosner, H., Parida, S., Kramer, D., Volkert, C. A. & Weismüller, J. Reconstructing a Nanoporous Metal in Three Dimensions: An Electron Tomography Study of Dealloyed Gold Leaf. *Advanced Engineering Materials* **9**, 535–541 (2007).
95. Schofield, E. J., Ingham, B., Turnbull, A., Toney, M. F. & Ryan, M. P. Strain development in nanoporous metallic foils formed by dealloying. *Applied Physics Letters* **92**, 043118 (2008).
96. Dotzler, C. J. *et al.* In Situ Observation of Strain Development and Porosity Evolution in Nanoporous Gold Foils. *Advanced Functional Materials* **21**, 3938–3946 (2011).
97. Sun, X.-Y., Xu, G.-K., Li, X., Feng, X.-Q. & Gao, H. Mechanical properties and scaling laws of nanoporous gold. *Journal of Applied Physics* **113**, 023505 (2013).
98. Kolluri, K. & Demkowicz, M. J. Coarsening by network restructuring in model nanoporous gold. *Acta Materialia* **59**, 7645–7653 (2011).
99. Xia, R., Wu, R., Liu, Y. & Sun, X. The Role of Computer Simulation in Nanoporous Metals—A Review. *Materials* **8**, 5060–5083 (2015).
100. Parida, S. *et al.* Volume Change during the Formation of Nanoporous Gold by Dealloying. *Physical Review Letters* **97**, (2006).
101. Seker, E. *et al.* The effects of post-fabrication annealing on the mechanical properties of freestanding nanoporous gold structures. *Acta Materialia* **55**, 4593–4602 (2007).
102. Chen, A. Y. *et al.* Effect of annealing atmosphere on the thermal coarsening of nanoporous gold films. *Applied Surface Science* **355**, 133–138 (2015).

103. Kosinova, A. *et al.* Fabrication of hollow gold nanoparticles by dewetting, dealloying and coarsening. *Acta Materialia* **102**, 108–115 (2016).
104. Pedersen, M. o, Larsen, A., Pedersen, D. S., Stoltenberg, M. & Penkova, M. Metallic gold treatment reduces proliferation of inflammatory cells, increases expression of VEGF and FGF, and stimulates cell proliferation in the subventricular zone following experimental traumatic brain injury. *Histology and histopathology* **24**, 573 (2009).
105. *Precious Metals for Biomedical Applications*. (Woodhead, 2014).
106. Kurtulus, O., Daggumati, P. & Seker, E. Molecular release from patterned nanoporous gold thin films. *Nanoscale* **6**, 7062–7071 (2014).
107. Garcia-Gradilla, V. *et al.* Ultrasound-Propelled Nanoporous Gold Wire for Efficient Drug Loading and Release. *Small* 1–6 (2014). doi:10.1002/sml.201401013
108. Xue, Y., Markmann, J., Duan, H., Weissmüller, J. & Huber, P. Switchable imbibition in nanoporous gold. *Nature Communications* **5**, (2014).
109. Kafi, A. K. M., Ahmadalinezhad, A., Wang, J., Thomas, D. F. & Chen, A. Direct growth of nanoporous Au and its application in electrochemical biosensing. *Biosensors and Bioelectronics* **25**, 2458–2463 (2010).
110. Qiu, H. *et al.* Enzyme-modified nanoporous gold-based electrochemical biosensors. *Biosensors and Bioelectronics* **24**, 3014–3018 (2009).
111. Yang, Q., Liang, Y., Zhou, T., Shi, G. & Jin, L. Electrochemical investigation of platinum-coated gold nanoporous film and its application for Escherichia coli rapid measurement. *Electrochemistry Communications* **11**, 893–896 (2009).
112. Wei, Q. *et al.* Nanoporous gold film based immunosensor for label-free detection of cancer biomarker. *Biosensors and Bioelectronics* **26**, 3714–3718 (2011).
113. Liu, Z. *et al.* Electrochemical sensor for detection of p-nitrophenol based on nanoporous gold. *Electrochemistry Communications* **11**, 1365–1368 (2009).
114. Lang, X. Y., Yuan, H. T., Iwasa, Y. & Chen, M. W. Three-dimensional nanoporous gold for electrochemical supercapacitors. *Scripta Materialia* **64**, 923–926 (2011).

115. Chen, L. Y. *et al.* High-energy-density nonaqueous MnO₂@nanoporous gold based supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A* **1**, 9202 (2013).
116. Guo, X. *et al.* Hierarchical nanoporosity enhanced reversible capacity of bicontinuous nanoporous metal based Li-O₂ battery. *Scientific Reports* **6**, (2016).
117. Chen, L. Y. *et al.* Nanoporous metal/oxide hybrid materials for rechargeable lithium–oxygen batteries. *J. Mater. Chem. A* **3**, 3620–3626 (2015).
118. Yu, Y. *et al.* Li Storage in 3D Nanoporous Au-Supported Nanocrystalline Tin. *Advanced Materials* **23**, 2443–2447 (2011).
119. Jin, H.-J. & Weissmüller, J. Bulk Nanoporous Metal for Actuation. *Advanced Engineering Materials* **12**, 714–723 (2010).
120. Kramer, D., Viswanath, R. N. & Weissmüller, J. Surface-Stress Induced Macroscopic Bending of Nanoporous Gold Cantilevers. *Nano Letters* **4**, 793–796 (2004).
121. Weissmüller, J. *et al.* Charge-induced reversible strain in a metal. *Science* **300**, 312–315 (2003).
122. Biener, J. *et al.* Surface-chemistry-driven actuation in nanoporous gold. *Nature Materials* **8**, 47–51 (2009).
123. Zielasek, V. *et al.* Gold Catalysts: Nanoporous Gold Foams. *Angewandte Chemie International Edition* **45**, 8241–8244 (2006).
124. Haruta, M., Kobayashi, T., Sano, H. & Yamada, N. Novel Gold Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide at a Temperature far Below 0°C. *Chemistry letters* 405–408 (1987).
125. Wallace, W. T. & Whetten, R. L. Coadsorption of CO and O₂ on Selected Gold Clusters: Evidence for Efficient Room-Temperature CO₂ Generation. *Journal of the American Chemical Society* **124**, 7499–7505 (2002).
126. Zugic, B. *et al.* Dynamic restructuring drives catalytic activity on nanoporous gold–silver alloy catalysts. *Nature Materials* **16**, 558–564 (2016).
127. Fujita, T. *et al.* Earth-Abundant and Durable Nanoporous Catalyst for Exhaust-Gas Conversion. *Advanced Functional Materials* **26**, 1609–1616 (2016).
128. Suëtaka, W. *Surface Infrared and Raman Spectroscopy*. (Springer US, 1995). doi:10.1007/978-1-4899-0942-8

129. Aroca, R. *Surface enhanced vibrational spectroscopy*. (Wiley, 2006).
130. Ding, Y. & Chen, M. Nanoporous metals for catalytic and optical applications. *MRS bulletin* **34**, 569–576 (2009).
131. Ruffato, G., Romanato, F., Garoli, D. & Cattarin, S. Nanoporous gold plasmonic structures for sensing applications. *Optics express* **19**, 13164–13170 (2011).
132. Willets, K. A. & Van Duyne, R. P. Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing. *Annual Review of Physical Chemistry* **58**, 267–297 (2007).
133. Willets, K. A. & Van Duyne, R. P. Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing. *Annual Review of Physical Chemistry* **58**, 267–297 (2007).
134. Smith, E. & Dent, G. *Modern raman spectroscopy: a practical approach*. (Wiley, 2008).
135. Maher, R. C. SERS Hot Spots. in *Raman Spectroscopy for Nanomaterials Characterization* (ed. Kumar, C. S. S. R.) 215–260 (Springer Berlin Heidelberg, 2012). doi:10.1007/978-3-642-20620-7_10
136. Etchegoin, P. G. & Le Ru, E. C. A perspective on single molecule SERS: current status and future challenges. *Physical Chemistry Chemical Physics* **10**, 6079 (2008).
137. Zhang, W., Cui, X. & Martin, O. J. F. Local field enhancement of an infinite conical metal tip illuminated by a focused beam. *Journal of Raman Spectroscopy* **40**, 1338–1342 (2009).
138. Lang, X. Y., Guan, P. F., Zhang, L., Fujita, T. & Chen, M. W. Characteristic Length and Temperature Dependence of Surface Enhanced Raman Scattering of Nanoporous Gold. *The Journal of Physical Chemistry C* **113**, 10956–10961 (2009).
139. Kucheyev, S. O. *et al.* Surface-enhanced Raman scattering on nanoporous Au. *Applied Physics Letters* **89**, 053102 (2006).
140. Zhang, Q., Blom, D. A. & Wang, H. Nanoporousity-Enhanced Catalysis on Subwavelength Au Nanoparticles: a Plasmon-Enhanced Spectroscopic Study. *Chemistry of Materials* **26**, 5131–5142 (2014).
141. Chen, L.-Y., Yu, J.-S., Fujita, T. & Chen, M.-W. Nanoporous Copper with Tunable Nanoporousity for SERS Applications. *Advanced Functional Materials* **19**, 1221–1226 (2009).

142. Qiu, H., Zhang, Z., Huang, X. & Qu, Y. Dealloying Ag-Al Alloy to Prepare Nanoporous Silver as a Substrate for Surface-Enhanced Raman Scattering: Effects of Structural Evolution and Surface Modification. *ChemPhysChem* **12**, 2118–2123 (2011).
143. Li, R. *et al.* Nanoporous silver with tunable pore characteristics and superior surface enhanced Raman scattering. *Corrosion Science* **84**, 159–164 (2014).
144. Lang, X. Y., Chen, L. Y., Guan, P. F., Fujita, T. & Chen, M. W. Geometric effect on surface enhanced Raman scattering of nanoporous gold: Improving Raman scattering by tailoring ligament and nanopore ratios. *Applied Physics Letters* **94**, 213109 (2009).
145. Zhang, L. *et al.* Effect of Residual Silver on Surface-Enhanced Raman Scattering of Dealloyed Nanoporous Gold. *The Journal of Physical Chemistry C* **115**, 19583–19587 (2011).
146. Wittstock, A., Biener, J. & Bäumer, M. Nanoporous gold: a new material for catalytic and sensor applications. *Physical Chemistry Chemical Physics* **12**, 12919 (2010).
147. Qian, L. H., Yan, X. Q., Fujita, T., Inoue, A. & Chen, M. W. Surface enhanced Raman scattering of nanoporous gold: Smaller pore sizes stronger enhancements. *Applied Physics Letters* **90**, 153120 (2007).
148. Link, S. & El-Sayed, M. A. Size and Temperature Dependence of the Plasmon Absorption of Colloidal Gold Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B* **103**, 4212–4217 (1999).
149. Huang, J. *et al.* Gradient nanoporous gold: a novel surface-enhanced Raman scattering substrate. *RSC Adv.* **7**, 15747–15753 (2017).
150. Chiang, H.-P., Leung, P. T. & Tse, W. S. Remarks on the substrate- temperature dependence of surface-enhanced raman scattering. *The Journal of Physical Chemistry B* **104**, 2348–2350 (2000).
151. Zhang, L., Lang, X., Hirata, A. & Chen, M. Wrinkled Nanoporous Gold Films with Ultrahigh Surface-Enhanced Raman Scattering Enhancement. *ACS Nano* **5**, 4407–4413 (2011).
152. Liu, H. *et al.* Single molecule detection from a large-scale SERS-active Au₇₉Ag₂₁ substrate. *Scientific Reports* **1**, (2011).
153. Jiao, Y. *et al.* Patterned nanoporous gold as an effective SERS template. *Nanotechnology* **22**, 295302 (2011).

154. Weiss, S. M., Jiao, Y., Ryckman, J. D., Ciesielski, P. N. & Jennings, G. K. Nanoscale porous gold film SERS template. *8* (2017).
155. Zhang, L. *et al.* Large-scale growth of sharp gold nano-cones for single-molecule SERS detection. *RSC Adv.* **6**, 2882–2887 (2016).
156. Qian, L., Das, B., Li, Y. & Yang, Z. Giant Raman enhancement on nanoporous gold film by conjugating with nanoparticles for single-molecule detection. *Journal of Materials Chemistry* **20**, 6891 (2010).
157. Zhao, F. *et al.* Monolithic NPG nanoparticles with large surface area, tunable plasmonics, and high-density internal hot-spots. *Nanoscale* **6**, 8199 (2014).
158. Arnob, M. M. P. *et al.* Laser rapid thermal annealing enables tunable plasmonics in nanoporous gold nanoparticles. *Nanoscale* **6**, 12470–12475 (2014).
159. Qi, J. *et al.* Surface-enhanced Raman spectroscopy with monolithic nanoporous gold disk substrates. *Nanoscale* **5**, 4105 (2013).
160. Zeng, J. *et al.* Morphological control and plasmonic tuning of nanoporous gold disks by surface modifications. *J. Mater. Chem. C* **3**, 247–252 (2015).
161. Shih, W.-C. Nanoporous gold nanoparticules as high-payload molecular cargos, photothermal/photodynamic therapeutic agents, and ultrahigh Surface-to-volume plasmonic sensors. *30* (2014).
162. Chen, B. *et al.* Green Synthesis of Large-Scale Highly Ordered Core@Shell Nanoporous Au@Ag Nanorod Arrays as Sensitive and Reproducible 3D SERS Substrates. *ACS Applied Materials & Interfaces* **6**, 15667–15675 (2014).
163. Qian, L.-H., Ding, Y., Fujita, T. & Chen, M.-W. Synthesis and Optical Properties of Three-Dimensional Porous Core–Shell Nanoarchitectures. *Langmuir* **24**, 4426–4429 (2008).
164. Liu, K. *et al.* Porous Au–Ag Nanospheres with High-Density and Highly Accessible Hotspots for SERS Analysis. *Nano Letters* **16**, 3675–3681 (2016).
165. Mattox, D. M. *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*. (Elsevier, 2010).
166. Institute of Materials and Machine Mechanics Slovak Academy of sciences. Available at: <http://www.umms.sav.sk>.

167. Penfold, A. S. Magnetron sputtering. in *Handbook of Thin Film Process Technology* (eds. Glocker, D. A. & Shah, S. I.) **1**, Section A3.2 (2002).
168. Reichelt, K. Nucleation and growth of thin films. *Vacuum* **38**, 1083–1099 (1988).
169. *Sputtering by Particle Bombardment I*. **110**, (2007).
170. Choi, C.-H. & Kim, C.-J. Fabrication of a dense array of tall nanostructures over a large sample area with sidewall profile and tip sharpness control. *Nanotechnology* **17**, 5326–5333 (2006).
171. Karlik, M. & Jouffrey, B. Étude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET) Formation des images. *Techniques de l'ingénieur* (2008).
172. Hollinger, G. Spectroscopies de photoélectrons: XPS ou ESCA et UPS. *Techniques de l'ingénieur* (1986).
173. Rivoal, J.-C. & Frétygny, C. Microscopie à force atomique (AFM). *Techniques de l'ingénieur* (2005).
174. Barbillat, J. *et al.* Spectrométrie raman. *Techniques de l'ingénieur* **9**, 1–31 (1999).
175. El Mel, A.-A. *et al.* Unusual Dealloying Effect in Gold/Copper Alloy Thin Films: The Role of Defects and Column Boundaries in the Formation of Nanoporous Gold. *ACS Applied Materials & Interfaces* **7**, 2310–2321 (2015).
176. Erlebacher, J., Aziz, M. J., Karma, A., Dimitrov, N. & Sieradzki, K. Evolution of nanoporosity in dealloying. *Nature* **410**, 450–453 (2001).
177. Okamoto, H., Chakrabarti, D. J., Laughlin, D. E. & Massalski, T. B. The Au- Cu (gold-copper) system. *Journal of Phase Equilibria* **8**, 454–474 (1987).
178. Thornton, J. A. The microstructure of sputter-deposited coatings. *Journal of Vacuum Science & Technology A* **4**, 3059–3065 (1986).
179. Thornton, J. A. High rate thick film growth. *Annual review of materials science* **7**, 239–260 (1977).
180. Davis, M. E. Ordered porous materials for emerging applications. *Nature* **417**, 813–821 (2002).
181. Erlebacher, J. Mechanism of Coarsening and Bubble Formation in High-Genus Nanoporous Metals. *Physical Review Letters* **106**, (2011).

182. Wang, X., Qi, Z., Zhao, C., Wang, W. & Zhang, Z. Influence of Alloy Composition and Dealloying Solution on the Formation and Microstructure of Monolithic Nanoporous Silver through Chemical Dealloying of Al–Ag Alloys. *The Journal of Physical Chemistry C* **113**, 13139–13150 (2009).
183. Li, L. & Zhu, Y.-J. High chemical reactivity of silver nanoparticles toward hydrochloric acid. *Journal of Colloid and Interface Science* **303**, 415–418 (2006).
184. Kim, M.-S. & Nishikawa, H. Fabrication of nanoporous silver and microstructural change during dealloying of melt-spun Al–20 at.%Ag in hydrochloric acid. *Journal of Materials Science* **48**, 5645–5652 (2013).
185. Moffat, T. P., Fan, F.-R. F. & Bard, A. J. Electrochemical and scanning tunneling microscopic study of dealloying of Cu₃Au. *Journal of The Electrochemical Society* **138**, 3224–3235 (1991).
186. McAlister, A. J. The Ag–Al (Silver–Aluminum) System. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* **8**, 526–536 (1987).
187. Petrov, I., Barna, P. B., Hultman, L. & Greene, J. E. Microstructural evolution during film growth. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **21**, S117 (2003).
188. Longworth, H. P. & Thompson, C. V. Abnormal grain growth in aluminum alloy thin films. *Journal of Applied Physics* **69**, 3929–3940 (1991).
189. Hillert, M. On the theory of normal and abnormal grain growth. *Acta metallurgica* **13**, 227–238 (1965).
190. Andersen, I., Grong, Ø. & Ryum, N. Analytical modelling of grain growth in metals and alloys in the presence of growing and dissolving precipitates—II. Abnormal grain growth. *Acta metallurgica et materialia* **43**, 2689–2700 (1995).
191. Barranco, A., Borrás, A., Gonzalez-Eliphe, A. R. & Palmero, A. Perspectives on oblique angle deposition of thin films: From fundamentals to devices. *Progress in Materials Science* **76**, 59–153 (2016).
192. Donero, L. Développement de micro-capteurs et de nanomatériaux pour des applications de détection en milieu liquide. (Université de Nantes, 2017).

193. Alvarez, R. *et al.* Growth regimes of porous gold thin films deposited by magnetron sputtering at oblique incidence: from compact to columnar microstructures. *Nanotechnology* **24**, 045604 (2013).
194. Fullerton, E. E. *et al.* Interfacial roughness of sputtered multilayers: Nb/Si. *Physical Review B* **48**, 17432 (1993).
195. Salditt, T., Lott, D., Metzger, T. H. & Peisl, J. Interfacial roughness and related growth mechanisms in sputtered W/Si multilayers. *Physical Review B* **54**, 5860–5872 (1996).
196. Czigany, Z. & Radnoczi, G. Columnar growth structure and evolution of wavy interface morphology in amorphous and polycrystalline multilayered thin films. *Thin Solid Films* **347**, 133–145 (1999).
197. Erlebacher, J. & Sieradzki, K. Pattern formation during dealloying. *Scripta Materialia* **49**, 991–996 (2003).
198. Gadkari, P. R., Warren, A. P., Todi, R. M., Petrova, R. V. & Coffey, K. R. Comparison of the agglomeration behavior of thin metallic films on SiO₂. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **23**, 1152–1161 (2005).
199. Thompson, C. V. Solid-State Dewetting of Thin Films. *Annual Review of Materials Research* **42**, 399–434 (2012).
200. Ding, Y. & Erlebacher, J. Nanoporous Metals with Controlled Multimodal Pore Size Distribution. *Journal of the American Chemical Society* **125**, 7772–7773 (2003).
201. Parida, S. *et al.* Volume Change during the Formation of Nanoporous Gold by Dealloying. *Physical Review Letters* **97**, 035504 (2006).
202. Gu, X., Xu, L., Tian, F. & Ding, Y. Au-Ag alloy nanoporous nanotubes. *Nano Research* **2**, 386–393 (2009).
203. Chen, B. *et al.* Green Synthesis of Large-Scale Highly Ordered Core@Shell Nanoporous Au@Ag Nanorod Arrays as Sensitive and Reproducible 3D SERS Substrates. *ACS Applied Materials & Interfaces* **6**, 15667–15675 (2014).
204. Wang, D., Ji, R., Albrecht, A. & Schaaf, P. Ordered arrays of nanoporous gold nanoparticles. *Beilstein Journal of Nanotechnology* **3**, 651–657 (2012).

205. Pedireddy, S. *et al.* One-step synthesis of zero-dimensional hollow nanoporous gold nanoparticles with enhanced methanol electrooxidation performance. *Nature Communications* **5**, 4947 (2014).
206. Li, X. *et al.* Dealloying of Noble-Metal Alloy Nanoparticles. *Nano Letters* **14**, 2569–2577 (2014).
207. Ji, C. & Searson, P. C. Fabrication of nanoporous gold nanowires. *Applied Physics Letters* **81**, 4437 (2002).
208. Laocharoensuk, R. *et al.* Shape-Tailored Porous Gold Nanowires: From Nano Barbells to Nano Step-Cones. *ACS Nano* **1**, 403–408 (2007).
209. Liu, Z. & Searson, P. C. Single Nanoporous Gold Nanowire Sensors. *The Journal of Physical Chemistry B* **110**, 4318–4322 (2006).
210. Liu, L., Lee, W., Huang, Z., Scholz, R. & Gösele, U. Fabrication and characterization of a flow-through nanoporous gold nanowire/AAO composite membrane. *Nanotechnology* **19**, 335604 (2008).
211. Ji, C. *et al.* Deposition of Au_xAg_{1-x}/Au_yAg_{1-y} Multilayers and Multisegment Nanowires. *Journal of The Electrochemical Society* **150**, C523 (2003).
212. El Mel, A. A. *et al.* Titanium carbide/carbon composite nanofibers prepared by a plasma process. *Nanotechnology* **21**, 435603 (2010).
213. El Mel, A. A. *et al.* Fabrication of a nickel nanowire mesh electrode suspended on polymer substrate. *Nanotechnology* **23**, 275603 (2012).
214. El Mel, A.-A. *et al.* Direct Synthesis of ZnO Nanowires on Nanopatterned Surface by Magnetron Sputtering. *Chemical Vapor Deposition* **17**, 337–341 (2011).
215. Dotzler, C. J. *et al.* In Situ Observation of Strain Development and Porosity Evolution in Nanoporous Gold Foils. *Advanced Functional Materials* **21**, 3938–3946 (2011).
216. Senior, N. A. & Newman, R. C. Synthesis of tough nanoporous metals by controlled electrolytic dealloying. *Nanotechnology* **17**, 2311–2316 (2006).
217. Okman, O. & Kysar, J. W. Fabrication of crack-free blanket nanoporous gold thin films by galvanostatic dealloying. *Journal of Alloys and Compounds* **509**, 6374–6381 (2011).

218. Wang, X., Qi, Z., Zhao, C., Wang, W. & Zhang, Z. Influence of Alloy Composition and Dealloying Solution on the Formation and Microstructure of Monolithic Nanoporous Silver through Chemical Dealloying of Al–Ag Alloys. *The Journal of Physical Chemistry C* **113**, 13139–13150 (2009).
219. *Handbook of corrosion data*. (1995).
220. Dona, J. M. & Gonzalez-Velasco, J. The dependence of the surface diffusion coefficients of gold atoms on the potential: its influence on reconstruction of metal lattices. *Surface science* **274**, 205–214 (1992).
221. Policastro, S. A. *et al.* Surface Diffusion and Dissolution Kinetics in the Electrolyte–Metal Interface. *Journal of The Electrochemical Society* **157**, C328 (2010).
222. Pourbaix, M. & Staehle, R. W. Electrochemical Equilibria. in *Lectures on Electrochemical Corrosion* 83–183 (Springer, 1973).
223. Xia, J., Ambrozik, S., Crane, C. C., Chen, J. & Dimitrov, N. Impact of Structure and Composition on the Dealloying of $\text{Cu}_x\text{Au}_{(1-x)}$ Bulk and Nanoscale Alloys. *The Journal of Physical Chemistry C* **120**, 2299–2308 (2016).
224. Zhang, Q. & Zhang, Z. On the electrochemical dealloying of Al-based alloys in a NaCl aqueous solution. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 1453–1472 (2010).
225. Strasser, P., Koh, S. & Greeley, J. Voltammetric surface dealloying of Pt bimetallic nanoparticles: an experimental and DFT computational analysis. *Physical Chemistry Chemical Physics* **10**, 3670 (2008).
226. Parks, B. W., Fritz, J. D. & Pickering, H. W. The difference in the electrochemical behavior of the ordered and disordered phases of Cu_3Au . *Scripta Metallurgica* **23**, 951–956 (1989).
227. Kolb, D. M., Przasnyski, M. & Gerischer, H. Underpotential deposition of metals and work function differences. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **54**, 25–38 (1974).
228. Smith, A. J., Tran, T. & Wainwright, M. S. Kinetics and mechanism of the preparation of Raney® copper. *Journal of applied electrochemistry* **29**, 1085–1094 (1999).

229. Snyder, J., Livi, K. & Erlebacher, J. Dealloying Silver/Gold Alloys in Neutral Silver Nitrate Solution: Porosity Evolution, Surface Composition, and Surface Oxides. *Journal of The Electrochemical Society* **155**, C464 (2008).
230. Sieradzki, K. *et al.* The Dealloying Critical Potential. *Journal of The Electrochemical Society* **149**, B370 (2002).
231. Panjan, P. *et al.* Growth defect density in PVD hard coatings prepared by different deposition techniques. *Surface and Coatings Technology* **237**, 349–356 (2013).
232. Panjan, P., Čekada, M., Panjan, M. & Kek-Merl, D. Growth defects in PVD hard coatings. *Vacuum* **84**, 209–214 (2009).
233. Müller-Pfeiffer, S. & Anklam, H.-J. Computer simulation of hillock growth. *Vacuum* **42**, 113–116 (1991).
234. Spalvins, T. & Brainard, W. A. Nodular growth in thick-sputtered metallic coatings. *Journal of Vacuum Science and Technology* **11**, 1186–1192 (1974).
235. Dubost, L., Rhallabi, A., Perrin, J. & Schmitt, J. Growth of nodular defects during film deposition. *Journal of Applied Physics* **78**, 3784–3791 (1995).
236. Stearns, D. G., Mirkarimi, P. B. & Spiller, E. Localized defects in multilayer coatings. *Thin Solid Films* 37–39 (2004).
237. Guerrini, L. *et al.* Importance of Metal–Adsorbate Interactions for the Surface-enhanced Raman Scattering of Molecules Adsorbed on Plasmonic Nanoparticles. *Plasmonics* **2**, 147–156 (2007).
238. Streckas, T. C. & Diamandopoulos, P. S. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy of Bipyridines and Phenylpyridines. *Journal of Physical Chemistry* **94**, 1986–1991 (1990).
239. Joo, S. Adsorption of Bipyridine Compounds on Gold Nanoparticle Surfaces Investigated by UV-Vis Absorbance Spectroscopy and Surface Enhanced Raman Scattering. *Spectroscopy Letters* **39**, 85–96 (2006).
240. Muniz-Miranda, M. Surface Enhanced Raman Scattering of 4, 4'-Bipyridine Adsorbed on Smooth Copper, Silver and Aluminium Surfaces Activated by Deposited Silver Particles. *Journal of Raman spectroscopy* **27**, 435–437 (1996).

241. McNay, G., Eustace, D., Smith, W. E., Faulds, K. & Graham, D. Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) and Surface-Enhanced Resonance Raman Scattering (SERRS): A Review of Applications. *Applied Spectroscopy* **65**, 825–837 (2011).
242. Varsányi, G. *Vibrational spectra of benzene derivatives*. (Elsevier, 2012).
243. Alvarez-Puebla, R. A., Dos Santos Jr, D. S. & Aroca, R. F. Surface-enhanced Raman scattering for ultrasensitive chemical analysis of 1 and 2-naphthalenethiols. *The Analyst* **129**, 1251 (2004).
244. Brolo, A. G., Jiang, Z. & Irish, D. E. The orientation of 2,2'-bipyridine adsorbed at a SERS-active Au(111) electrode surface. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **547**, 163–172 (2003).
245. Luo, Z., Loo, B. H., Cao, X., Peng, A. & Yao, J. Probing the Conformational Transition of 2,2'-Bipyridyl under External Field by Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C* **116**, 2884–2890 (2012).
246. Qian, L. H., Yan, X. Q., Fujita, T., Inoue, A. & Chen, M. W. Surface enhanced Raman scattering of nanoporous gold: Smaller pore sizes stronger enhancements. *Applied Physics Letters* **90**, 153120 (2007).
247. Qian, L. H., Inoue, A. & Chen, M. W. Large surface enhanced Raman scattering enhancements from fracture surfaces of nanoporous gold. *Applied Physics Letters* **92**, 093113 (2008).
248. Detsi, E., Salverda, M., Onck, P. R. & De Hosson, J. T. M. On the localized surface plasmon resonance modes in nanoporous gold films. *Journal of Applied Physics* **115**, 044308 (2014).
249. Hallock, A. J., Redmond, P. L. & Brus, L. E. Optical forces between metallic particles. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **102**, 1280–1284 (2005).
250. Huang, J. *et al.* Gradient nanoporous gold: a novel surface-enhanced Raman scattering substrate. *RSC Adv.* **7**, 15747–15753 (2017).
251. Maher, R. C. SERS Hot Spots. in *Raman Spectroscopy for Nanomaterials Characterization* (ed. Kumar, C. S. S. R.) 215–260 (Springer Berlin Heidelberg, 2012). doi:10.1007/978-3-642-20620-7_10

252. Qian, L., Das, B., Li, Y. & Yang, Z. Giant Raman enhancement on nanoporous gold film by conjugating with nanoparticles for single-molecule detection. *Journal of Materials Chemistry* **20**, 6891 (2010).
253. Gu, H.-X., Hu, K., Li, D.-W. & Long, Y.-T. SERS detection of polycyclic aromatic hydrocarbons using a bare gold nanoparticles coupled film system. *The Analyst* **141**, 4359–4365 (2016).
254. Liu, R., Liu, J., Zhou, X., Sun, M.-T. & Jiang, G. Fabrication of a Au Nanoporous Film by Self-Organization of Networked Ultrathin Nanowires and Its Application as a Surface-Enhanced Raman Scattering Substrate for Single-Molecule Detection. *Analytical Chemistry* **83**, 9131–9137 (2011).
255. Zhang, X. *et al.* Ultrasensitive SERS performance in 3D “sunflower-like” nanoarrays decorated with Ag nanoparticles. *Nanoscale* **9**, 3114–3120 (2017).
256. Hildebrandt, P. & Stockburger, M. Surface-enhanced resonance Raman spectroscopy of Rhodamine 6G adsorbed on colloidal silver. *The Journal of Physical Chemistry* **88**, 5935–5944 (1984).
257. Maxwell, D. J., Emory, S. R. & Nie, S. Nanostructured Thin-Film Materials with Surface-Enhanced Optical Properties. *Chemistry of Materials* **13**, 1082–1088 (2001).
258. *Stretchable conductor material market - Global forecast to 2022*. (Market and market, 2017).
259. Kumar, A. & Zhou, C. The Race To Replace Tin-Doped Indium Oxide: Which Material Will Win? *ACS Nano* **4**, 11–14 (2010).
260. Ellmer, K. Past achievements and future challenges in the development of optically transparent electrodes. *Nature Photonics* **6**, 809–817 (2012).
261. Tahar, R. B. H., Ban, T., Ohya, Y. & Takahashi, Y. Tin doped indium oxide thin films: Electrical properties. *Journal of Applied Physics* **83**, 2631 (1998).
262. Corazza, C. & Tironi, S. *20 critical raw materials - major challenge for EU industry*. 2 (European commission, 2014).
263. Lee, J. *et al.* Very long Ag nanowire synthesis and its application in a highly transparent, conductive and flexible metal electrode touch panel. *Nanoscale* **4**, 6408 (2012).

264. Wu, H. *et al.* A transparent electrode based on a metal nanotrough network. *Nature Nanotechnology* **8**, 421–425 (2013).
265. Guo, C. F., Sun, T., Liu, Q., Suo, Z. & Ren, Z. Highly stretchable and transparent nanomesh electrodes made by grain boundary lithography. *Nature Communications* **5**, (2014).
266. Kim, D. Influence of negative metal ion bombardment on the properties of ITO/PET films deposited by dc magnetron sputtering. *Journal of Non-Crystalline Solids* **331**, 41–47 (2003).
267. Park, Y.-S., Kim, H.-K., Jeong, S.-W. & Cho, W.-J. Highly flexible indium zinc oxide electrode grown on PET substrate by cost efficient roll-to-roll sputtering process. *Thin Solid Films* **518**, 3071–3074 (2010).
268. Jeong, J.-A., Shin, H.-S., Choi, K.-H. & Kim, H.-K. Flexible Al-doped ZnO films grown on PET substrates using linear facing target sputtering for flexible OLEDs. *Journal of Physics D: Applied Physics* **43**, 465403 (2010).
269. Liu, H. & Lei, C. Low-temperature deposited Titanium-doped zinc oxide thin films on the flexible PET substrate by DC magnetron sputtering. *Vacuum* **86**, 483–486 (2011).
270. Cho, S.-W. *et al.* Highly flexible, transparent, and low resistance indium zinc oxide–Ag–indium zinc oxide multilayer anode on polyethylene terephthalate substrate for flexible organic light emitting diodes. *Thin Solid Films* **516**, 7881–7885 (2008).
271. Kim, Y.-H., Lee, J.-W. & Murakami, R.-I. Dependences of Sputtering Times on the Structural and Electrical Properties of ZnO/Ag/ZnO Thin Films on PET by DC Sputtering. *IEEE Transactions on Nanotechnology* **12**, 991–995 (2013).
272. Lee, P. *et al.* Highly Stretchable or Transparent Conductor Fabrication by a Hierarchical Multiscale Hybrid Nanocomposite. *Advanced Functional Materials* **24**, 5671–5678 (2014).
273. Moon, I. K. *et al.* 2D Graphene Oxide Nanosheets as an Adhesive Over-Coating Layer for Flexible Transparent Conductive Electrodes. *Scientific Reports* **3**, (2013).
274. Lee, J.-H., Shin, H.-S., Noh, Y.-J., Na, S.-I. & Kim, H.-K. Brush painting of transparent PEDOT/Ag nanowire/PEDOT multilayer electrodes for flexible organic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **114**, 15–23 (2013).

275. Miao, D., Jiang, S., Shang, S. & Chen, Z. Highly transparent and infrared reflective AZO/Ag/AZO multilayer film prepared on PET substrate by RF magnetron sputtering. *Vacuum* **106**, 1–4 (2014).
276. Mayousse, C., Celle, C., Carella, A. & Simonato, J.-P. Synthesis and purification of long copper nanowires. Application to high performance flexible transparent electrodes with and without PEDOT:PSS. *Nano Research* **7**, 315–324 (2014).
277. Wu, H. *et al.* Electrospun Metal Nanofiber Webs as High-Performance Transparent Electrode. *Nano Letters* **10**, 4242–4248 (2010).
278. An, B. W. *et al.* Stretchable and Transparent Electrodes using Hybrid Structures of Graphene–Metal Nanotrough Networks with High Performances and Ultimate Uniformity. *Nano Letters* **14**, 6322–6328 (2014).
279. Kim, K. S. *et al.* Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature* **457**, 706–710 (2009).
280. Hecht, D. S. *et al.* High conductivity transparent carbon nanotube films deposited from superacid. *Nanotechnology* **22**, 169501 (2011).
281. Erlebacher, J. & Ding, Y. *Method of forming nanoporous membranes*. (Google Patents, 2004).
282. Ciesielski, P. N. *et al.* Functionalized Nanoporous Gold Leaf Electrode Films for the Immobilization of Photosystem I. *ACS Nano* **2**, 2465–2472 (2008).
283. Retsch, M. *et al.* Fabrication of Large-Area, Transferable Colloidal Monolayers Utilizing Self-Assembly at the Air/Water Interface. *Macromolecular Chemistry and Physics* **210**, 230–241 (2009).
284. El Mel, A.-A. *et al.* Unusual Dealloying Effect in Gold/Copper Alloy Thin Films: The Role of Defects and Column Boundaries in the Formation of Nanoporous Gold. *ACS Applied Materials & Interfaces* **7**, 2310–2321 (2015).
285. Chauvin, A., Txia Cha Heu, W., Tessier, P.-Y. & El Mel, A.-A. Impact of the morphology and composition on the dealloying process of co-sputtered silver-aluminum alloy thin films: Impact of morphology and composition on dealloying of Ag-Al films. *physica status solidi (b)* **253**, 2167–2174 (2016).

286. Chauvin, A. *et al.* Planar Arrays of Nanoporous Gold Nanowires: When Electrochemical Dealloying Meets Nanopatterning. *ACS Applied Materials & Interfaces* **8**, 6611–6620 (2016).
287. Chauvin, A. *et al.* Dealloying of gold–copper alloy nanowires: From hillocks to ring-shaped nanopores. *Beilstein Journal of Nanotechnology* **7**, 1361–1367 (2016).
288. El Mel, A.-A., Chauvin, A. & Tessier, P.-Y. Procédé de préparation d'une membrane conductrice, transparente et flexible. (2017).
289. Nandy, S., Goswami, S. & Chattopadhyay, K. K. Ultra smooth NiO thin films on flexible plastic (PET) substrate at room temperature by RF magnetron sputtering and effect of oxygen partial pressure on their properties. *Applied Surface Science* **256**, 3142–3147 (2010).
290. Lee, C. J., Lin, H. K., Sun, S. Y. & Huang, J. C. Characteristic difference between ITO/ZrCu and ITO/Ag bi-layer films as transparent electrodes deposited on PET substrate. *Applied Surface Science* **257**, 239–243 (2010).
291. Huang, X. *et al.* Preparation of fluorine-doped tin oxide (SnO₂:F) film on polyethylene terephthalate (PET) substrate. *Materials Letters* **64**, 1701–1703 (2010).
292. Kim, B.-G. *et al.* Structural, electrical and optical properties of Ga-doped ZnO films on PET substrate. *Applied Surface Science* **257**, 1063–1067 (2010).
293. Park, S.-U. & Koh, J.-H. Low temperature rf-sputtered In and Al co-doped ZnO thin films deposited on flexible PET substrate. *Ceramics International* **40**, 10021–10025 (2014).
294. Cho, D.-Y., Shin, Y.-H. & Kim, H.-K. Highly transparent Si-doped In₂O₃ films prepared on PET substrate using roll-to-roll sputtering. *Surface and Coatings Technology* **259**, 109–112 (2014).
295. Chin, H.-S., Chao, L.-S. & Wu, C.-C. Crystal, optical, and electrical characteristics of transparent conducting gallium-doped zinc oxide films deposited on flexible polyethylene naphthalate substrates using radio frequency magnetron sputtering. *Materials Research Bulletin* **79**, 90–96 (2016).
296. Zhang, H., Lei, C., Liu, H. & Yuan, C. Low-temperature deposition of transparent conducting ZnO:Zr films on PET substrates by DC magnetron sputtering. *Applied Surface Science* **255**, 6054–6056 (2009).

297. Zhou, X., Zhang, Y., Shi, W. & Guo, T. Growth and properties of HfxZn1-xO thin films on flexible PET substrate using pulsed laser deposition. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **24**, 362–367 (2013).
298. Chen, X. *et al.* Textured surface boron-doped ZnO transparent conductive oxides on polyethylene terephthalate substrates for Si-based thin film solar cells. *Thin Solid Films* **520**, 1263–1267 (2011).
299. Liu, H. & Lei, C. Low-temperature deposited Titanium-doped zinc oxide thin films on the flexible PET substrate by DC magnetron sputtering. *Vacuum* **86**, 483–486 (2011).
300. Yun, S. *et al.* Compliant Silver Nanowire-Polymer Composite Electrodes for Bistable Large Strain Actuation. *Advanced Materials* **24**, 1321–1327 (2012).
301. Akter, T. & Kim, W. S. Reversibly Stretchable Transparent Conductive Coatings of Spray-Deposited Silver Nanowires. *ACS Applied Materials & Interfaces* **4**, 1855–1859 (2012).
302. Li, B., Ye, S., Stewart, I. E., Alvarez, S. & Wiley, B. J. Synthesis and Purification of Silver Nanowires To Make Conducting Films with a Transmittance of 99%. *Nano Letters* **15**, 6722–6726 (2015).
303. Hu, W. *et al.* Intrinsically stretchable transparent electrodes based on silver-nanowire-crosslinked-polyacrylate composites. *Nanotechnology* **23**, 344002 (2012).
304. Liang, J., Li, L., Niu, X., Yu, Z. & Pei, Q. Elastomeric polymer light-emitting devices and displays. *Nature Photonics* **7**, 817–824 (2013).
305. Jin, Y. *et al.* Cohesively Enhanced Conductivity and Adhesion of Flexible Silver Nanowire Networks by Biocompatible Polymer Sol-Gel Transition. *Advanced Functional Materials* **25**, 1581–1587 (2015).
306. Kim, Y.-H., Lee, J.-W. & Murakami, R.-I. Dependences of Sputtering Times on the Structural and Electrical Properties of ZnO/Ag/ZnO Thin Films on PET by DC Sputtering. *IEEE Transactions on Nanotechnology* **12**, 991–995 (2013).
307. Lim, S. *et al.* Transparent and Stretchable Interactive Human Machine Interface Based on Patterned Graphene Heterostructures. *Advanced Functional Materials* **25**, 375–383 (2015).

308. Kim, J. *et al.* Highly Transparent and Stretchable Field-Effect Transistor Sensors Using Graphene-Nanowire Hybrid Nanostructures. *Advanced Materials* **27**, 3292–3297 (2015).
309. Lee, M.-S. *et al.* High-Performance, Transparent, and Stretchable Electrodes Using Graphene–Metal Nanowire Hybrid Structures. *Nano Letters* **13**, 2814–2821 (2013).
310. Liang, J. *et al.* Silver Nanowire Percolation Network Soldered with Graphene Oxide at Room Temperature and Its Application for Fully Stretchable Polymer Light-Emitting Diodes. *ACS Nano* **8**, 1590–1600 (2014).
311. Cheng, Y., Wang, S., Wang, R., Sun, J. & Gao, L. Copper nanowire based transparent conductive films with high stability and superior stretchability. *J. Mater. Chem. C* **2**, 5309–5316 (2014).
312. Han, S. *et al.* Fast Plasmonic Laser Nanowelding for a Cu-Nanowire Percolation Network for Flexible Transparent Conductors and Stretchable Electronics. *Advanced Materials* **26**, 5808–5814 (2014).
313. Hu, W., Wang, R., Lu, Y. & Pei, Q. An elastomeric transparent composite electrode based on copper nanowires and polyurethane. *J. Mater. Chem. C* **2**, 1298–1305 (2014).
314. Ye, S. *et al.* A rapid synthesis of high aspect ratio copper nanowires for high-performance transparent conducting films. *Chem. Commun.* **50**, 2562–2564 (2014).
315. Zhang, X. *et al.* CuS nanotrough-networks for highly stable transparent conducting electrodes. *J. Mater. Chem. C* **4**, 4733–4739 (2016).
316. Huang, S., Liu, Y., Guo, C. F. & Ren, Z. A Highly Stretchable and Fatigue-Free Transparent Electrode Based on an In-Plane Buckled Au Nanotrough Network. *Advanced Electronic Materials* **3**, 1600534 (2017).
317. An, B. W. *et al.* Stretchable, Transparent Electrodes as Wearable Heaters Using Nanotrough Networks of Metallic Glasses with Superior Mechanical Properties and Thermal Stability. *Nano Letters* **16**, 471–478 (2016).
318. Im, H.-G. *et al.* A high-performance, flexible and robust metal nanotrough-embedded transparent conducting film for wearable touch screen panels. *Nanoscale* **8**, 3916–3922 (2016).

319. Fuh, Y.-K. & Lien, L.-C. Pattern transfer of aligned metal nano/microwires as flexible transparent electrodes using an electrospun nanofiber template. *Nanotechnology* **24**, 055301 (2013).
320. Soltanian, S. *et al.* Highly Stretchable, Sparse, Metallized Nanofiber Webs as Thin, Transferrable Transparent Conductors. *Advanced Energy Materials* **3**, 1332–1337 (2013).
321. Zhang, Y. *et al.* Polymer-Embedded Carbon Nanotube Ribbons for Stretchable Conductors. *Advanced Materials* **22**, 3027–3031 (2010).
322. Xiao, L. *et al.* Flexible, Stretchable, Transparent Carbon Nanotube Thin Film Loudspeakers. *Nano Letters* **8**, 4539–4545 (2008).
323. Cai, L. *et al.* Highly Transparent and Conductive Stretchable Conductors Based on Hierarchical Reticulate Single-Walled Carbon Nanotube Architecture. *Advanced Functional Materials* **22**, 5238–5244 (2012).
324. Zhang, M. Strong, Transparent, Multifunctional, Carbon Nanotube Sheets. *Science* **309**, 1215–1219 (2005).
325. Lipomi, D. J. *et al.* Skin-like pressure and strain sensors based on transparent elastic films of carbon nanotubes. *Nature Nanotechnology* **6**, 788–792 (2011).
326. Li, J. *et al.* Organic Light-Emitting Diodes Having Carbon Nanotube Anodes. *Nano Letters* **6**, 2472–2477 (2006).
327. Lee, J. H. *et al.* One-Step Exfoliation Synthesis of Easily Soluble Graphite and Transparent Conducting Graphene Sheets. *Advanced Materials* **21**, 4383–4387 (2009).
328. Kim, K. S. *et al.* Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature* **457**, 706–710 (2009).
329. Liu, Y. *et al.* A new method for fabricating ultrathin metal films as scratch-resistant flexible transparent electrodes. *Journal of Materiomics* **1**, 52–59 (2015).
330. Jang, H. Y., Lee, S.-K., Cho, S. H., Ahn, J.-H. & Park, S. Fabrication of Metallic Nanomesh: Pt Nano-Mesh as a Proof of Concept for Stretchable and Transparent Electrodes. *Chemistry of Materials* **25**, 3535–3538 (2013).

331. Kim, H.-J. *et al.* High-Durable AgNi Nanomesh Film for a Transparent Conducting Electrode. *Small* **10**, 3767–3774 (2014).
332. Mohl, M., Dombovari, A., Vajtai, R., Ajayan, P. M. & Kordas, K. Self-assembled large scale metal alloy grid patterns as flexible transparent conductive layers. *Scientific Reports* **5**, (2015).
333. Hong, S. *et al.* Nonvacuum, Maskless Fabrication of a Flexible Metal Grid Transparent Conductor by Low-Temperature Selective Laser Sintering of Nanoparticle Ink. *ACS Nano* **7**, 5024–5031 (2013).
334. Guo, C. F., Sun, T., Liu, Q., Suo, Z. & Ren, Z. Highly stretchable and transparent nanomesh electrodes made by grain boundary lithography. *Nature Communications* **5**, (2014).
335. Kwon, N., Kim, K., Sung, S., Yi, I. & Chung, I. Highly conductive and transparent Ag honeycomb mesh fabricated using a monolayer of polystyrene spheres. *Nanotechnology* **24**, 235205 (2013).
336. Kiruthika, S., Rao, K. D. M., Kumar, A., Gupta, R. & Kulkarni, G. U. Metal wire network based transparent conducting electrodes fabricated using interconnected crackled layer as template. *Materials Research Express* **1**, 026301 (2014).
337. Tokuno, T., Nogi, M., Jiu, J., Sugahara, T. & Sugauma, K. Transparent Electrodes Fabricated via the Self-Assembly of Silver Nanowires Using a Bubble Template. *Langmuir* **28**, 9298–9302 (2012).
338. Khan, A. *et al.* High-Performance Flexible Transparent Electrode with an Embedded Metal Mesh Fabricated by Cost-Effective Solution Process. *Small* **12**, 3021–3030 (2016).
339. Wang, J., Zhang, J., Sundramoorthy, A. K., Chen, P. & Chan-Park, M. B. Solution-processed flexible transparent conductors based on carbon nanotubes and silver grid hybrid films. *Nanoscale* **6**, 4560 (2014).
340. Voronin, A. S. *et al.* High performance hybrid rGO/Ag quasi-periodic mesh transparent electrodes for flexible electrochromic devices. *Applied Surface Science* **364**, 931–937 (2016).

Liste des publications, brevets et communications issus de ce travail de thèse

Articles dans des revues disposant d'un comité de lecture :

1. 'Planar Arrays of Nanoporous Gold Nanowires: When Electrochemical Dealloying Meets Nanopatterning', **Chauvin, A.**; Delacôte, C.; Molina-Luna L.; Duerrschabel M.; Boujtita; M.; Thiry D.; Du, K.; Ding, J.; Choi, C.-H.; Tessier, P.-Y.; El Mel, A.-A., 2016, ACS Appl. Mater. Interfaces, 8, 6611–6620.
2. 'Impact of the morphology, grain boundaries and defects on the dealloying process of co-sputtered aluminum-silver alloy thin films', **Chauvin, A.**; Txia Cha Heu, W.; Tessier, P.-Y.; El Mel, A.-A., 2016, Physica Statu Solidi C, 1–8.
3. 'Dealloying of gold–copper alloy nanowires: From hillocks to ring-shaped nanopores', **Chauvin, A.**; Delacôte, C.; Boujtita, M.; Angleraud, B.; Ding, J.; Choi, C.-H., Tessier, P.-Y.; El Mel, A.-A., 2016, Beilstein J. Nanotechnol., 7, 1361–1367.
4. 'Large-Scale Fabrication of Porous Gold Nanowires via Laser Interference Lithography and Dealloying of Gold-Silver Nano-Alloys' **Chauvin, A.**; Stephant, N.; Du, K.; Ding, J.; Wathuthanthri, I.; Choi, C.-H., Tessier, P.-Y.; El Mel, A.-A., Micromachines, 8, 168, in press.
5. 'Unusual Dealloying Effect in Gold/Copper Alloy Thin Films: The Role of Defects and Column Boundaries in the Formation of Nanoporous Gold' El Mel, A.-A.; Boukli-Hacene, F.; Molina-Luna, L.; Bouts, N.; **Chauvin, A.**; Thiry, D.; Gautron, E.; Gautier, N.; Tessier, P.-Y., 2015, ACS Appl. Mater. Interfaces, 7, 2310–2321.

Brevets :

1. 'Procédé de préparation d'une membrane conductrice, transparente et flexible' ; El Mel, A.-A.; **Chauvin, A.**; Tessier, P.-Y.; Numéro de soumission : 1000405683 ; Date de soumission : 24 mai 2017

Communications dans des congrès :

1. CIP – Miatec 2017, **Présentation orale**, 29/06/2017, Nice, Symposium: 'Plasma and Nanosciences'
'Nanoporous gold thin films as a platform for the detection of small molecules'
Adrien Chauvin, Jean Yves Mevellec, Bernard Humbert, Pierre Yves Tessier, Abdel-Aziz El Mel
2. NIBS conference 2017, **Présentation orale**, 16/06/2017, Kaunas (Lituanie)
'Synthesis of nanoporous gold for the detection of small molecules'
Adrien Chauvin, Jean Yves Mevellec, Bernard Humbert, Pierre Yves Tessier, Abdel-Aziz El Mel
3. Nanotech 2016, **Présentation orale**, 25/05/2016, Washington, Symposium: 'Advanced manufacturing '

'Two-step approach for the nanofabrication of highly ordered ultra-long porous gold nanowires with an adjustable porosity for SERS-based sensors'

Adrien Chauvin, Cyril Delacôte, Leopoldo Molina-Luna, Mohammed Boujtita, Damien Thiry, Junjun Ding, Chang-Hwan Choi, Bernard Humbert, Jean Yves Mevellec, Pierre-Yves Tessier, and Abdel-Aziz El Mel

4. EMRS 2016, **Présentation orale**, 05/05/2016, Lille, Symposium BB : 'Defect-induced effects in nanomaterials'

'Surface engineering of nanowires by direct control of defects on the nanoscale'

Adrien Chauvin, Cyril Delacôte, Leopoldo Molina-Luna, Eric Gautron, Nicolas Gautier, Mohammed Boujtita, Damien Thiry, Junjun Ding, Chang-Hwan Choi, Pierre-Yves Tessier, and Abdel-Aziz El Mel

5. EMRS 2015, **Présentation orale**, 15/05/2015, Lille, Symposium FF : 'Electrochemical processes for nanomaterials and their properties'

'Electrochemical dealloying: A route to highly ordered ultra long porous gold nanowire'

Adrien Chauvin, Cyril Delacôte, Mohammed Boujtita, Damien Thiry, Ke Du, Junjun Ding, Chang-Hwan Choi, Pierre-Yves Tessier, Abdel-Aziz El Mel

6. 13th International Symposium on Bioscience and Nanotechnology, **Présentation orale**, 27/11/2015, Kawagoe (Japan)

'Tunable morphology and porosity in one dimensional nanostructures'

Adrien Chauvin, Damien Thiry, Cyril Delacôte, Leopoldo Molina-Luna, Michael Duerrschabel, Mohammed Boujtita, Ke Du, Junjun Ding, Chang-Hwan Choi, Pierre-Yves Tessier, and Abdel-Aziz El Mel

7. GFSV 2017, **Poster**, 28/06/2017, Le Mans

'SERS detection of bipyridine molecule at nano-molar level with nanoporous gold platform'

Adrien Chauvin, Jean Yves Mevellec, Bernard Humbert, Pierre Yves Tessier, Abdel-Aziz El Mel

Thèse de Doctorat

Adrien CHAUVIN

Couches minces et nanofils métalliques nanoporeux : de la synthèse aux applications comme capteurs à effet SERS ou conducteur flexible transparent

Nanoporous metallic thin films and nanowires: from synthesis to the development of SERS based sensors or flexible transparent electrode

Résumé

Cette thèse se focalise sur l'étude du procédé de désalliage de couches minces d'alliages métalliques Au-Cu et Ag-Al déposés par pulvérisation cathodique magnétron. Une très large gamme de morphologie et de composition est obtenue grâce à ce procédé de dépôt. L'influence des paramètres de dépôt et des paramètres de désalliage sur la morphologie finale des couches minces nanoporeuses d'or et d'argent est étudiée. La possibilité de créer une structure lamellaire nanoporeuses d'or par la gravure chimique dans l'acide nitrique d'un empilement de couches d'or et de cuivre est également démontrée. Nous montrons aussi qu'il est possible de réaliser des réseaux bien organisés de nanofils d'or nanoporeux de plusieurs centimètres de long en combinant des dépôts sur des surfaces « template » et un désalliage par électrochimie. L'évaluation des couches minces d'or nanoporeux pour application comme capteur à effet SERS de petites molécules a été réalisée. On obtient des limites de détection de l'ordre du picomolaire (entre 10^{-12} et 10^{-14} mol.L⁻¹) pour la bipyridine comme molécule sonde sur des structures lamellaires d'or nanoporeux. Enfin, nous avons développé un nouveau procédé de désalliage basé sur l'utilisation de vapeur d'acide permettant la création de membranes nanomaillées d'or pour des applications comme électrodes flexibles transparentes. On atteint des performances de $44 \Omega/\square$ avec une transmittance de 79 % avec une variation de résistance de moins de 8 % après 10 000 cycles de courbure sous une déformation de 1 %.

Mots clés :

couches minces métalliques nanoporeuses, or, argent, désalliage, pulvérisation cathodique magnétron, SERS, conducteur transparent flexible

Abstract

The main objective of this thesis is to study the dealloying process of metal alloy thin films and nanowires deposited by magnetron sputtering which is a versatile process allowing growing alloys with a large panel of morphologies. We explore the influence of the deposition parameters on the morphology of the alloy films and nanowires and how in turn they impact the dealloying process. We further demonstrate that it is possible to create nanoporous lamellar films by selective etching in nitric acid of multilayered thin films consisting of stacks of gold/copper nanolayers. Furthermore, we show how by combining the deposition of gold-copper alloy by magnetron sputtering on "template" substrate and electrochemical dealloying one can create planar arrays of nanoporous gold nanowires with a tunable morphology. In term of application, the various nanoporous structures developed so far in this work are then used for the development of SERS-based sensors for the detection of small molecules. We obtain a detection limit at picomolar level (between 10^{-12} and 10^{-14} mol.L⁻¹) with bipyridine as probe molecule using the nanoporous lamellar films. Moreover, we demonstrate a novel process based on applying dealloying using acidic vapors allowing fabricating highly flexible and transparent gold nanomesh electrodes suitable for flexible electronics. The obtained gold nanomesh electrodes may exhibit a resistivity as low as $44 \Omega/\square$ and a transmittance of 79 % with a slight increase in resistance of less than 8 % after 10 000 bending cycles at 1 %.

Key Words

nanoporous metallic thin film, gold, silver, dealloying, cathodic magnetron sputtering, SERS, flexible conductive transparent electrode