HAL
open science

Propriétés optiques d'agrégats mixtes de métaux de transition en matrice d'alumine : Effets de taille et de composition

Mélanie Gaudry

▶ To cite this version:

Mélanie Gaudry. Propriétés optiques d'agrégats mixtes de métaux de transition en matrice d'alumine : Effets de taille et de composition. Physique [physics]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2002. Français. NNT : . tel-00001513

HAL Id: tel-00001513
https://theses.hal.science/tel-00001513v1

Submitted on 26 Jul 2002

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

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

N° d'ordre : 68-2002 Année 2002

THESE

présentée

devant l'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

pour l'obtention

du DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 30 mars 1992)

présentée et soutenue publiquement le 24 Juin 2002

par

Mélanie GAUDRY

Propriétés optiques d'agrégats mixtes de métaux de transition en matrice d'alumine : Effets de taille et de composition

JURY : M. Michel BROYER, Directeur de Thèse
M. Philippe CAHUZAC, Président du jury
M. Pierre LABASTIE, Rapporteur
M. Patrice MELINON,
M. Michel PELLARIN,
M. Fabrice VALLEE, Rapporteur

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON I

Président de l'Université	M. le Professeur D. DEBOUZIE
Vice-Président Fédération Santé	M. le Professeur J.DOURY
Vice-Président Fédération Sciences	M. le Professeur R.GARRONE
Vice-Président du Conseil Scientifique	M. le Professeur J.REMILLIEUX
Vice-Présidents Recherche	MM. les Professeurs J. CHEVALEYRE et D. REVEL
Vice-Président Etudes Doctorales	M. le Professeur J.F. MORNEX
Vice-Présidente du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire	Mme J. GALLEZOT Maître de Conférences
Secrétaire Général	M. J.P. BONHOTAL

FEDERATION SANTE

Composantes

UFR de Médecine Lyon R.T.H. Laënnec	Directeur : M. le Professeur D. VITAL-DURAND
UFR de Médecine Lyon Grange-Blanche	Directeur : M. le Professeur X. MARTIN
UFR de Médecine Lyon-Nord	Directeur : M. le Professeur F. MAUGUIERE
UFR de Médecine Lyon-Sud	Directeur : M. le Professeur F.N. GILLY
UFR d'Odontologie	Directeur : M. le Professeur J.DOURY
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques	Directeur : M. le Professeur F. LOCHER
Institut Techniques de Réadaptation	Directeur : Mme le Professeur D. BOISSON
Département de Formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directeur : M. le Professeur J.F. MORNEX
Département de Formation à la Recherche et à l'Evaluation Pédagogiques	Directeur : M. le Professeur M.LAVILLE

FEDERATION SCIENCES

Composantes :

UFR de Physique	Directeur : M. le Professeur J.L. VIALLE
UFR de Biologie	Directeur : M. le Professeur G. BOSQUET
UFR de Mécanique	Directeur : M. le Professeur J.N. GENCE
UFR de Génie Electrique et des Procédés	Directeur : M. le Professeur A. BRIGUET
UFR Sciences de la Terre	Directeur : M. le Professeur P. HANTZPERGUE
UFR de Mathématiques	Directeur : M. le Professeur Y. KERBRAT
UFR d'Informatique	Directeur : M. le Professeur D. VANDORPE
UFR de Chimie Biochimie	Directeur : M. le Professeur J.P. SCHARFF
UFR STAPS	Directeur : M. P. THIRIET Maître de Conférences
Observatoire de Lyon	Directeur : M. le Professeur R. BACON
Institut des Sciences et des Techniques de l'Ingénieur de Lyon	Directeur : M. le Professeur J.P. PUAUX
Département de 1er cycle Sciences	Directeur : M. J.C. DUPLAN
IUT A	Directeur : M. le Professeur M. ODIN
IUT B	Directeur : M. le Professeur G. MAREST
Institut de Science Financière et d'Assurances	Directeur : M. le Professeur D. SERANT

06/02/2002

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire de Spectrométrie Ionique et Moléculaire, dont je remercie chaque membre du personnel pour la bonne ambiance générale et l'efficacité du travail qui y est fourni à tous les niveaux. Je remercie particulièrement chaleureusement son directeur, Michel Broyer, qui a également été mon directeur de thèse et a su me guider pendant ces trois années, tout en me laissant une grande liberté d'action.

Bien sûr, le travail présenté dans ce manuscrit est celui d'une équipe. Je tiens donc à y associer Emmanuel Cottancin, Brigitte Prével, Michel Pellarin, Jean-Roch Huntzinger, Michel Treilleux et Juliette Tuaillon-Combes, les efficaces expérimentateurs aux compétences variées, Jean Lermé, l'irremplaçable théoricien, Jean-Louis Vialle, Patrice Mélinon et Alain Perez, nos grands chefs vénérés et Laurent Arnaud, Christian Clavier, Olivier Boisron, Alain Bourgey et Gérard Guiraud qui ont assuré un support technique sans faille… et parfois plus encore ! J'adresse des remerciements particulièrement chaleureux à Emmanuel Cottancin pour m'avoir guidé au quotidien. Merci également aux membres du DPM et de l'IRC avec lesquels j'ai eu l'occasion de discuter.

Ces trois années de thèse ont encore été marquées par des fructueuses collaborations, dont je n'expose pas les résultats ici par manque de temps et non par manque d'intérêt, c'est sûr ! Ainsi, je salue Hervé Portalès, Lucien Saviot et Eugène Duval pour les expériences de spectroscopie Raman Basse Fréquence ; Jean-Luc Rousset pour les expériences de LEIS et enfin Christophe Voisin, Natalia Del Fatti et Fabrice Vallée pour des études de dynamique de relaxation électronique. Merci à tous de m'avoir si gentiment accueilli pour ces expériences et pour les nombreuses discussions qui ont suivi.

Un grand merci à mes rapporteurs, Pierre Labastie et Fabrice Vallée pour avoir accepté cette lourde tache, au président de mon jury, Philippe Cahuzac, ainsi qu'aux autres membres de mon jury : Michel Pellarin, Patrice Mélinon et Michel Broyer.

Je remercie également Bruno Palpant, dont la thèse constitue le point de départ de celle-ci, Cédric Ray et Emmanuel Bénichou qui ont chacun su me montrer immédiatement à quel point ce travail est passionnant, et qui ont su me soutenir à chaque instant.

Une thèse, c’est aussi une expérience professionnelle qu’il faut apprendre à valoriser. Je salue donc mes compagnons de route au laboratoire (qui sont les prochains, hein ???), mes petits camarades de DEA et tous ceux que j’ai eu l’occasion de croiser par le biais de mon investissement associatif (d’ailleurs, adhérez à l’ADSL, on le dira jamais assez), qu’on organise des colloques ou des barbecues !

Je profite enfin de cette thèse pour remercier ma famille pour leur soutien sans faille tout au long de mes études, et particulièrement Marc qui m’a permis de mieux gérer mon stress des derniers mois

Table des matières

INTRODUCTION **13**

CHAPITRE I : TECHNIQUES EXPERIMENTALES **19**

A. PRODUCTION DES ECHANTILLONS 20

1. Sources d'agrégats en phase libre *20*

a) Différents types de sources 20

b) Source à vaporisation laser à jet pulsé de gaz 22

c) Source à vaporisation laser à flux continu de gaz 23

2. Dépôt des agrégats en matrice *25*

a) Choix du substrat 27

b) Principe du dépôt 27

c) Protocole expérimental du dépôt et porte-échantillon 28

d) La matrice : contraintes et choix 30

B. CARACTERISATION DES ECHANTILLONS 31

1. Morphologie et composition des échantillons déterminées par microscopie électronique à transmission (MET) *31*

2. Détermination des distributions de taille par analyse d'images MET *36*

a) L'œil comme premier outil de traitement de l'image : extraction « manuelle » des contours des nanoparticules 36

b) Extraction automatique des contours par traitement d'image 37

c) Un exemple comparatif 39

3. Mesures de l'épaisseur des couches minces par talystep *41*

4. Analyse de la composition par rétrodiffusion Rutheford d'ions He^+ (RBS) *42*

a) Principes de base de la RBS : 42

b) Exemple de dépouillement d'un spectre RBS 44

C. QUELQUES INNOVATIONS EXPERIMENTALES MARQUANTES 45

1. Echantillons recuits *46*

2. Effet de la température du substrat lors du dépôt *48*

3. Un hacheur mécanique *50*

a) Synchronisation du laser sur le chopper 52

b) Délai entre les déclenchements du laser et du chopper 53

c) Résultats expérimentaux pour le platine et l'or 55

D. ETUDE DE LA REPONSE OPTIQUE PAR SPECTROMETRIE D'ABSORPTION 57

1. Spectrométrie d'absorption UV-Vis *57*

2. La matrice d'alumine *58*

3. Mesure de la transmission en incidence de Brewster *60*

a) Modèle multicouches 61

(1) Coefficient de Fresnel à l'interface de deux milieux quelconques 62

(2) Coefficients de Fresnel aux interfaces de la couche mince 63

(3) Transmittance et réflectance de l'échantillon global 65
b) Calculs multicouches pour un film d'alumine 66
c) Le film mince nanocomposite : théorie de Maxwell-Garnett 68
d) Film nanocomposite d'agrégats d'argent enrobés d'alumine 69
e) Film nanocomposite d'agrégats mixtes nickel-argent enrobés d'alumine 72
E. CONCLUSION 74
REFERENCES DU CHAPITRE I 75

CHAPITRE II : MODELISATION 79

A. REPONSE OPTIQUE D'UNE SPHERE METALLIQUE : POINT DE VUE CLASSIQUE 79
1. Le solide massif métallique 79
a) Fonction diélectrique 79
b) Modèle de Drude et plasmon de volume 80
c) Les métaux nobles 82
(1) Généralités sur les métaux nobles : électrons d et transitions interbandes 82
(2) Evaluation des fonctions diélectriques 83
2. Réponse optique d'un agrégat sphérique dans l'approximation quasi-statique 85
a) Agrégat métallique simple en matrice diélectrique 85
b) Agrégat mixte sous forme ségrégé en matrice diélectrique 89
B. UN MODELE SEMI-QUANTIQUE 91
1. Calcul quantique de la réponse optique d'une sphère de métal noble en matrice diélectrique 93
a) Description générale 93
b) Etat fondamental 94
c) Agrégat soumis à un champ extérieur de la forme $\vec{E}_0 . e^{-i\omega t}$ 96
2. Un modèle semi-quantique plus sophistiqué 99
a) Description générale 99
C. UN EXEMPLE : INTERPRETATION DES EFFETS DE TAILLE POUR DES AGREGATS D'OR ET D'ARGENT EN MATRICE D'ALUMINE 102
D. CONCLUSION 106
REFERENCES DU CHAPITRE II 108

CHAPITRE III : AGREGATS MIXTES OR-ARGENT 111

A. INTRODUCTION 111
B. FONCTIONS DIELECTRIQUES D'AGREGATS $(Au_xAg_{1-x})_N$ 115
C. EFFET DE LA STŒCHIOMETRIE X DE L'AGREGAT $(Au_xAg_{1-x})_N$ 119
1. Résultats expérimentaux 119
2. Interprétation 121
a) Allure générale des spectres : comparaison avec le modèle classique 121
b) Evolution de l'énergie de résonance plasmon de surface en fonction de la stœchiométrie de l'agrégat 124
D. EFFETS DE TAILLE AU-AG 127
1. Résultats expérimentaux 127
2. Comparaison avec les résultats de la théorie semi-quantique 129

E. CONCLUSION 135
REFERENCES DU CHAPITRE III 137

CHAPITRE IV : DES AGREGATS MIXTES 141

A. INTRODUCTION 141
B. LE SYSTEME NICKEL-ARGENT 146
1. Un agrégat sous forme Ni-core / Ag-shell 146
2. Comparaison des spectres d'agrégats d'argent pur et de nickel-argent 149
3. Stabilité des échantillons 150
4. Effet de concentration 156
5. Effet de taille 158
C. LE SYSTEME COBALT-ARGENT 160
D. LE SYSTEME PLATINE –ARGENT 163
1. Introduction 163
2. Agrégats de diamètre inférieur à 5 nm 165
3. Agrégats de diamètre supérieur à 5 nm 166
E. CONCLUSION 168
REFERENCES DU CHAPITRE IV 170

CONCLUSION 175

ANNEXE I : ANALYSE DE LA COMPOSITION PAR RETRODIFFUSION RUTHEFORD D'IONS HE^+ (RBS) 183

A. PRINCIPES DE BASE DE LA RBS : 183
B. ALLURE GENERALE DES SPECTRES RBS 186
REFERENCES DE L'ANNEXE I 190

ANNEXE II : CALCUL CLASSIQUE DE LA REPONSE OPTIQUE D'UNE SPHERE METALLIQUE A PLUSIEURS COUCHES DANS L'APPROXIMATION DIPOLAIRE[1] 191

REFERENCES DE L'ANNEXE II : 194

ANNEXE III : CARACTERISTIQUES DES ECHANTILLONS CONTENANT DES AGREGATS MIXTES $(AU_XAG_{1-X})_N$ 195

ANNEXE IV : COMPOSITION DE SURFACE DES AGREGATS PAR RETRODIFFUSION D'IONS LENTS (TECHNIQUE LEIS) 198

A. LE PRINCIPE : MODELE DE COLLISION SIMPLE ELASTIQUE 198
B. DESCRIPTION DE L'ECHANTILLON ET DE L'APPAREILLAGE 199

Introduction

Introduction

Depuis les travaux précurseurs de Maxwell-Garnett et de Mie, un intérêt croissant, expérimental comme théorique, est porté à l'étude de particules métalliques de taille nanométrique, qu'on appellera indifféremment agrégats ou nanoparticules métalliques dans ce manuscrit. En particulier, en raison du confinement des électrons, elles ont des propriétés électroniques, magnétiques, optiques, … tout à fait fascinantes, très différentes de celles du solide massif. Certaines de ces propriétés sont utilisées depuis très longtemps, par exemple pour la coloration des verres (vitraux au Moyen-Age) bien que leurs explications n'aient été données que plus récemment. En réalité, la couleur des verres contenant des nanoparticules est attribuée au phénomène de résonance plasmon de surface. Dans les petites particules métalliques, ce terme désigne classiquement l'oscillation collective des électrons de conduction de la particule en réponse à une onde électromagnétique. Dans le cas des métaux nobles, elle se situe dans le visible ou le proche ultra-violet ce qui explique la coloration des verres dans lesquels elles sont dispersées.

C'est principalement de ce phénomène de résonance plasmon de surface dont il sera question dans ce travail. Il se manifeste dans la réponse optique par une bande d'absorption dont la largeur et la position spectrale dépendent en particulier de l'environnement et de la taille de la nanoparticule. Pour des agrégats alcalins, il a été observé un déplacement de la fréquence plasmon de surface vers les basses énergies quand la taille des agrégats diminue, contrairement aux nanoparticules de métaux nobles pour lesquelles l'énergie de résonance plasmon de surface augmente quand leur taille diminue. La différence entre ces évolutions est attribuée à l'influence cruciale des électrons de cœur des métaux nobles sur l'oscillation collective des électrons, en compétition avec le phénomène de spill-out, comme cela a été montré notamment dans la thèse de B. Palpant, mon prédécesseur dans ce laboratoire.

Les propriétés des nanoparticules bimétalliques sont également d'un grand intérêt : fondamental bien sûr, mais également appliqué. A ce sujet, on peut prendre l'exemple des expériences de SERS (« surface enhanced Raman spectroscopy »). Il a été montré qu'il est

possible d'augmenter de façon significative le signal Raman de nanoparticules d'or en les couvrant d'une fine pellicule d'argent, formant ainsi des agrégats bimétalliques or-argent. De même, on peut envisager de greffer des molécules optiquement actives sur des nanoparticules de métaux nobles pour bénéficier du couplage avec le plasmon de surface, par exemple pour faire de l'optique non linaire. Cette thèse se propose de montrer les influences de la composition et de la taille d'agrégats bimétalliques M-Ag (M=Au, Ni, Co, Pt) en matrice d'alumine sur leurs propriétés optiques.

Dans ce travail, les agrégats sont produits dans une source à vaporisation laser puis déposés simultanément sur un substrat avec un matériau diélectrique, formant ainsi des films minces de nanoparticules en matrice d'alumine. Ces films sont caractérisés par plusieurs techniques permettant d'établir leur épaisseur, leur morphologie, leur composition ainsi que la taille et la structure des agrégats qu'ils contiennent. L'ensemble de ces techniques d'élaboration et de caractérisation, préliminaires indispensables à cette étude, sont décrites dans le début du premier chapitre. Quelques raffinements expérimentaux visant à élargir la gamme de tailles des nanoparticules produites ou affiner la distribution de leurs tailles dans l'échantillon sont ensuite exposés. Enfin est présentée la technique de spectrométrie d'absorption, dans le visible et le proche ultra-violet, utilisée pour caractériser la réponse optique des films nanocomposites, en incidence normale ou en incidence de Brewster pour s'affranchir des phénomènes de réflexion sur la surface de nos échantillons multicouches.

Le deuxième chapitre introduit les notions théoriques et les modèles utilisés pour interpréter la réponse optique d'agrégats mixtes de métaux de transition, classiques d'abord puis semi-quantique dans le formalisme de l'approximation de la densité locale dépendant du temps (TDLDA) pour rendre compte de l'évolution de la résonance plasmon de surface avec la taille des agrégats. Ce dernier introduit de façon phénoménologique l'influence des électrons de cœur qui écrantent les interactions coulombiennes entre les électrons de conduction, modifiant ainsi notablement la réponse optique des agrégats de métaux nobles.

Nous présenterons ensuite, dans le troisième chapitre, les résultats expérimentaux concernant la réponse optique d'agrégats mixtes or-argent sous forme d'alliage, de différentes tailles (entre 2 et 4 nm de diamètre) et de différentes compositions (25%, 50% et 75% d'atomes d'argent dans la nanoparticule). Ces résultats seront comparés aux calculs réalisés dans les modèles classiques, et les effets de taille interprétés dans le cadre du modèle semi-

quantique. Deux hypothèses sont notamment comparées concernant la détermination de la fonction diélectrique interbandes de l'alliage.

Enfin, le quatrième et dernier chapitre est consacré aux résultats expérimentaux et à l'interprétation dans des modèles classiques de la réponse optique d'agrégats mixtes nickel-argent, cobalt-argent et platine-argent en matrice d'alumine. Nous verrons en particulier que les agrégats nickel-argent (pour des tailles et des compositions différentes) et cobalt-argent (pour des tailles variées et une seule composition : 50% d'atomes d'argent dans la nanoparticule) s'organisent à priori sous la forme d'un cœur magnétique entouré d'argent, tandis que ceux de platine-argent adoptent une forme moins bien définie. La réponse optique de tous ces systèmes est différente de celle d'agrégats d'argent pur.

Chapitre I: Techniques expérimentales

Chapitre I : Techniques expérimentales

Ce premier chapitre présente l'ensemble des techniques expérimentales utilisées pour l'étude des effets de taille dans les propriétés optiques d'agrégats de métaux en matrice d'alumine. Dans une première partie, la méthode d'élaboration des matériaux nanocomposites est explicitée. Après un bref rappel des différents types de sources utilisées pour produire des agrégats en phase gazeuse, la source à vaporisation laser du laboratoire est décrite en détail. Son emploi se justifie pleinement puisqu'elle permet de produire des agrégats de masse variable, de quelques atomes à quelques milliers d'atomes, constitués de divers matériaux et en particulier des métaux réfractaires. La technique de dépôt simultané des agrégats et de la matrice sur un substrat est exposée ensuite.

La deuxième partie de ce chapitre porte sur la caractérisation des échantillons ainsi produits : l'analyse de micrographies MET (microscope électronique à transmission) permet de déterminer la morphologie et la composition des échantillons, ainsi que la distribution de taille des nanoparticules ; l'épaisseur du film mince est mesurée et la composition chimique établie par le biais d'une mesure par rétrodiffusion Rutherford (RBS). Cette étape est essentielle pour interpréter plus tard les spectres optiques expérimentaux.

Dans une troisième partie, une liste d'innovations expérimentales les plus récentes est dressée, visant à faire varier dans une plus grande proportion la taille moyenne des agrégats et à affiner la distribution de leurs tailles dans l'échantillon.

Enfin, la dernière partie expose la technique de spectrométrie d'absorption utilisée pour caractériser les propriétés optiques des agrégats et les résultats concernant la réponse optique de la matrice sont détaillés. Des phénomènes de fluctuations des spectres liés à l'absorption de la matrice et à la géométrie des films minces étudiés sont mis en évidence. Dans certains cas (par exemple pour des agrégats mixtes nickel-argent), il est montré qu'il s'avère nécessaire d'effectuer les mesures de transmission en incidence de Brewster en réalisant une ligne de base sur un échantillon d'alumine de même épaisseur.

A. Production des échantillons

Après une revue des principales sources de production d'agrégats par méthode physique, celle utilisée pour notre étude est présentée plus précisément. Je détaille alors le dispositif expérimental permettant d'encapsuler les agrégats dans une matrice et décris le protocole expérimental.

1. Sources d'agrégats en phase libre

a) Différents types de sources

Il existe une grande variété de sources qui produisent des jets d'agrégats. Ainsi, l'expérimentateur choisira la source la plus adaptée en fonction du type de matériau qu'il souhaite étudier mais aussi des caractéristiques du jet dont il aura besoin, notamment son intensité et la distribution de masse des particules en son sein. Les sources les plus utilisées sont détaillées dans l'article de revue de W. A. de Heer[1].

Beaucoup fonctionnent sur le même principe : elles génèrent une vapeur métallique du matériau à étudier, cette vapeur subit ensuite des collisions avec un gaz inerte. Ainsi, la source thermique à condensation, dite source Sattler[2], utilise un four à haute température pour créer la vapeur métallique. Celle-ci est mélangée dans une chambre à condensation avec un gaz inerte à faible pression, refroidi à la température de l'azote liquide. A l'intérieur de la chambre, la vapeur est sursaturée et des processus de nucléation engendrent la formation des agrégats. Le jet d'agrégats en sortie de ce type source est donc continu et elle permet de produire un large éventail de tailles d'agrégats (de quelques centaines d'atomes à plusieurs dizaines de milliers d'atomes par agrégat). Cette source est particulièrement utile pour produire de gros agrégats.

La source à jet ensemencé[3] utilise également un four à haute température pour produire la vapeur métallique qui est alors mélangée à un gaz porteur inerte sous haute pression (quelques atmosphères). Le mélange subit une détente supersonique et quasi-adiabatique à travers une buse vers une enceinte sous vide secondaire. Le jet obtenu est continu et plus dense qu'en sortie d'une source Sattler mais la gamme de taille des nanoparticules moins étendue (jusqu'à une centaine d'atomes par agrégat).

Un autre type de source existe : on fait subir à un barreau du matériau à étudier soit une ablation laser (source à vaporisation laser[4]), soit une décharge électrique intense (source PACIS : « pulsed arc cluster ion source »[5]), créant ainsi un plasma atomique très chaud. Ce plasma est entraîné par un gaz porteur et subit une détente supersonique à travers une buse. Ces deux sources fonctionnent en mode pulsé puisqu'il faut une énergie très importante pour obtenir un plasma. Les nanoparticules produites sont majoritairement neutres et leur taille est de quelques atomes à quelques milliers d'atomes, en fonction des conditions de la source. Notons que le flux de particules est plus intense à la sortie d'une source de type PACIS que d'une source à vaporisation laser.

Il existe encore d'autres types de sources qui ne sont pas basées sur le principe de condensation d'une vapeur métallique dans un gaz inerte. Citons par exemple la source à pulvérisation (ou « sputtering »[6,7]) qui arrache directement des agrégats très petits (jusqu'à 30 atomes par agrégat) en bombardant une surface métallique avec des ions de gaz inerte à haute énergie, ou encore la source LIMS[8,9] (« liquid-metal ion source »), dans laquelle une électrode de tungstène est mouillée avec le métal fondu à évaporer et portée à un haut potentiel, créant ainsi des gouttelettes métalliques chargées qui vont se fragmenter et se refroidir. Ces deux sources produisent des agrégats en majorité chargés et même multi-chargés dans le cas d'une source LIMS.

Au laboratoire, compte tenu des projets développés par les équipes du LASIM, du DPM et de l'IRC[*], la source doit être capable de produire une large gamme de tailles d'agrégats, y compris d'agrégats réfractaires, à faible température pour pouvoir les déposer sur un substrat. Ainsi, les différentes équipes du « Centre Agrégats » pourront travailler sur des projets variés avec un même appareillage. Le choix s'est alors porté sur une source à vaporisation laser.

---

[*] LASIM : Laboratoire de spectrométrie ionique et moléculaire (Université C. Bernard – CNRS) ;
DPM : Département de physique des matériaux (Université C. Bernard – CNRS) ;
IRC : Institut de recherche sur la catalyse (CNRS).

b) Source à vaporisation laser à jet pulsé de gaz

Pour nos expériences, nous avons choisi la source à vaporisation laser avec la géométrie développée par P. Milani et W. A. De Heer[10] sur le principe de R. E. Smalley[11]. Elle permet de produire des agrégats de tout type de matériaux, y compris de métaux réfractaires ou encore des agrégats mixtes à partir d'un barreau d'alliage (Au-Ag par exemple). La taille des nanoparticules préparées peut être de deux à quelques milliers d'atomes. La Figure I-1 donne le principe de fonctionnement d'une source à vaporisation laser à jet de gaz délivré en impulsions[12]. Son principe et ses spécificités sont largement commentées dans la thèse de B. Palpant[13], aussi la description qui suit restera succincte.

Un faisceau laser pulsé (laser YAG dopé Nd^{3+}, doublé en fréquence), de longueur d'onde λ=532nm, est focalisé sur un barreau de métal pur. Ce barreau, maintenu dans un fourreau en inox, est situé dans une enceinte : le bloc-source. L'ensemble est placé dans une chambre sous vide secondaire (10^{-7} à 10^{-8}mbar). Le barreau est entraîné par un moteur dans un mouvement hélicoïdal, ce qui évite de former un cratère à sa surface qui entraînerait une chute rapide de la vitesse d'évaporation des agrégats, donc une instabilité de la production. L'énergie fournie au barreau par le faisceau laser engendre la formation d'une vapeur métallique chaude et partiellement ionisée: le plasma.

Synchronisée avec le laser, une vanne pulsée délivre un jet de gaz inerte (hélium ou argon) sous haute pression (quelques bars). Les collisions entre les atomes du plasma créent des regroupements d'atomes métalliques sous forme d'agrégats jusqu'à ce que la densité d'atomes soit trop faible pour que la probabilité de collisions métalliques soit significative, et l'ensemble est refroidi par collisions avec les atomes du gaz porteur. Puis le mélange d'agrégats et de gaz porteur subit une détente supersonique dans le vide à travers une buse, refroidissant ainsi le jet d'agrégats. Enfin, le jet est collimaté par un écorceur (ou skimmer) et est dirigé vers la chambre de dépôt. Soulignons que les agrégats en sortie de source sont froids (leur énergie cinétique en sortie de source est de l'ordre de 1 eV par atome).

De nombreux paramètres influent sur le taux de production des agrégats. Dans la source, la pression d'hélium, la durée d'ouverture de la vanne pulsée et le délai entre celle-ci et l'impulsion de déclenchement du laser ainsi que la géométrie de la buse utilisée sont déterminantes. Le type de laser utilisé[14] (sur notre montage, nous pouvons utiliser un laser

YAG ou un laser Ti : saphir) et sa puissance sont également critiques. Enfin, la position de la lentille de focalisation fait varier la taille de l'impact laser sur le barreau. Plus cet impact est grand, plus on peut supposer augmenter la quantité de matière évaporée et par là le taux de production d'agrégats. Mais ce n'est pas le cas puisque lorsque l'impact est plus gros, la puissance laser est localement plus petite ce qui tendrait à diminuer le taux de production. Le réglage optimal est empirique, résultats d'une compétition entre ces deux phénomènes. De plus, il est délicat d'obtenir un taux de dépôt stable. L'inconvénient de cette source est qu'elle ne permet pas de faire varier la taille des nanoparticules de façon significative à cause des fuites de gaz importantes (en particulier, le diamètre de la buse doit être grand) qui empêchent de beaucoup modifier la pression effective de gaz dans la chambre de nucléation.

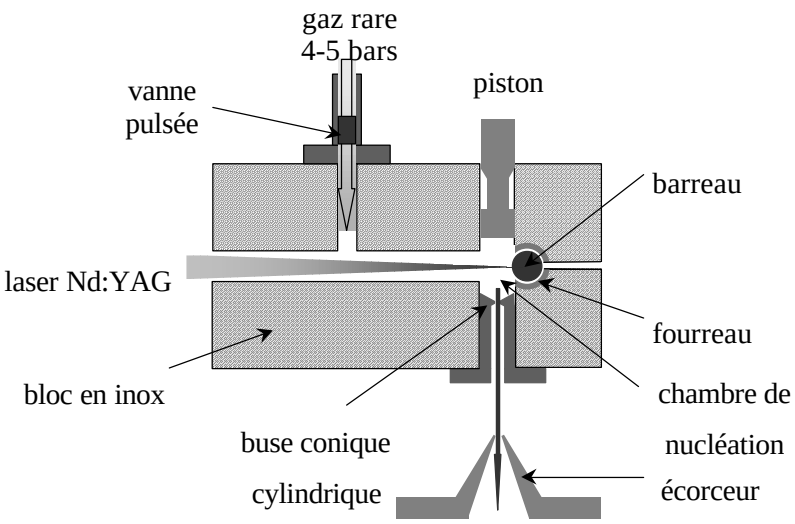

Figure I-1 : Vue schématique de la source à vaporisation laser à jet pulsé de gaz.

c) Source à vaporisation laser à flux continu de gaz

Pour pouvoir faire varier la taille des agrégats et ainsi étudier l'influence de la taille des nanoparticules sur leurs propriétés optiques et électroniques, l'équipe à développé une source à flux de gaz continu. Cette source a initialement été développée par S. J. Riley[15,16] pour étudier la réactivité des agrégats. Dans cette source, le gaz rare n'est plus délivré sous forme d'impulsions de haute pression et de courte durée, mais de manière continue à une pression beaucoup plus faible de l'ordre de quelques dizaines de mbars. Cette dernière est contrôlée par un capteur de pression différentielle. C'est en jouant sur la pression du gaz qu'il

est possible de faire varier la taille des agrégats : les agrégats sont d'autant plus gros que la pression de gaz est élevée. En effet, le plasma est alors plus fortement confiné ce qui conduit à augmenter la quantité de collisions avant que la densité d'atomes ne soit trop faible pour que des collisions métalliques aient lieu. Dans le cas d'éléments métalliques lourds (Au, Ag, …), on peut aussi injecter de l'argon dans l'entrée de gaz la plus proche du barreau ; le gaz étant plus lourd il favorise la nucléation et on obtient ainsi des agrégats de plus grande taille.

Le schéma de cette source est représenté sur la Figure I-2. Le dispositif est fermé hermétiquement grâce à une lame de verre en entrée de source et à un joint torique en sortie. Notons la présence d'une entrée de gaz au voisinage de la lame de verre : elle sert à protéger la lame contre un reflux d'agrégats qui la rendrait opaque et diminuerait très rapidement le rendement de vaporisation.

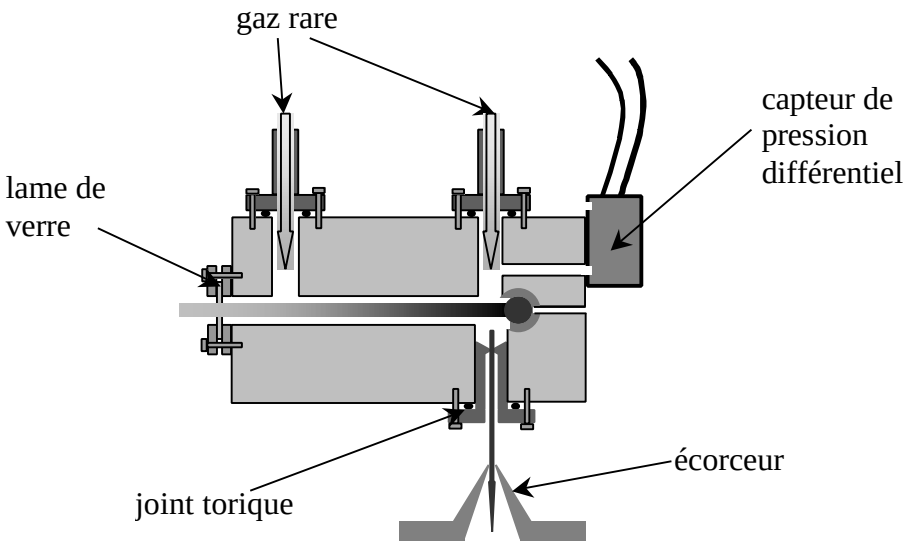

Figure I-2 : Vue schématique d'une source à vaporisation laser à jet continu de gaz.

Cette source présente plusieurs avantages par rapport à la source pulsée : plus simple d'utilisation car le problème de synchronisation entre le pulse laser et le jet de gaz ne se pose plus, elle permet d'obtenir plus aisément des jets d'agrégats ayant des taux de production stables, mais surtout de couvrir une gamme de tailles moyennes bien plus large. Il est également possible, comme pour la source à jet pulsé de gaz, de préparer des nanoparticules de matériaux mixtes. Cette source est donc adaptée à l'étude des effets de taille sur les propriétés optiques des agrégats que nous souhaitons mener. Dans la suite du texte, on notera

$(A_xB_{1-x})_n$ les agrégats préparés à partir d'un barreau composite A_xB_{1-x}, où x désigne donc la fraction atomique de l'élément A dans l'agrégat.

2. Dépôt des agrégats en matrice

Les agrégats sont ensuite déposés en couche mince, ou en concomitance, avec la vapeur de la matrice, sur un substrat. Pour réaliser ce dépôt, nous avons choisi une méthode basée sur la technique « Low Energy Cluster Beam Deposition » (LECBD)[17]. Elle permet de déposer les agrégats issus de la source sans qu'ils ne se fragmentent sur le substrat. En effet, en sortie de source, les agrégats se déplacent avec une vitesse d'ensemble faible, de l'ordre de 600 m/s en sortie d'une source avec une buse[18]. L'énergie cinétique par atome correspondante étant inférieure à l'énergie de cohésion d'un atome dans un agrégat (quelques eV/atome pour les métaux étudiés), ces derniers ne se fragmentent pas lors de l'impact.

Nous produisons des échantillons de faible concentration en agrégat ($C_{volumique}$<7% ce qui correspond à une distance moyenne d entre agrégats supérieure au rayon moyen des agrégats dans l'échantillon : d>R), de telle façon que les agrégats n'interagissent que de façon négligeable entre eux. Nous les considérerons isolés dans l'interprétation des propriétés optiques. L'ensemble du dispositif expérimental, représenté schématiquement sur la Figure I-3, est maintenu sous vide secondaire (10^{-7} à 10^{-8} mbar). Les agrégats sont produits dans la source à vaporisation laser ; un spectromètre de masse par temps de vol permet l'analyse du jet d'agrégats en phase libre et les dépôts simultanés de matrice et d'agrégats sont réalisés dans la chambre de dépôt.

Nous verrons dans cette partie que nous avons préparé des échantillons très variés en fonction de l'expérience à réaliser, suivant une technique et un protocole expérimental bien définis. Enfin, nous expliquerons pourquoi le choix de la matrice s'est porté sur de l'alumine évaporée par un canon à électrons.

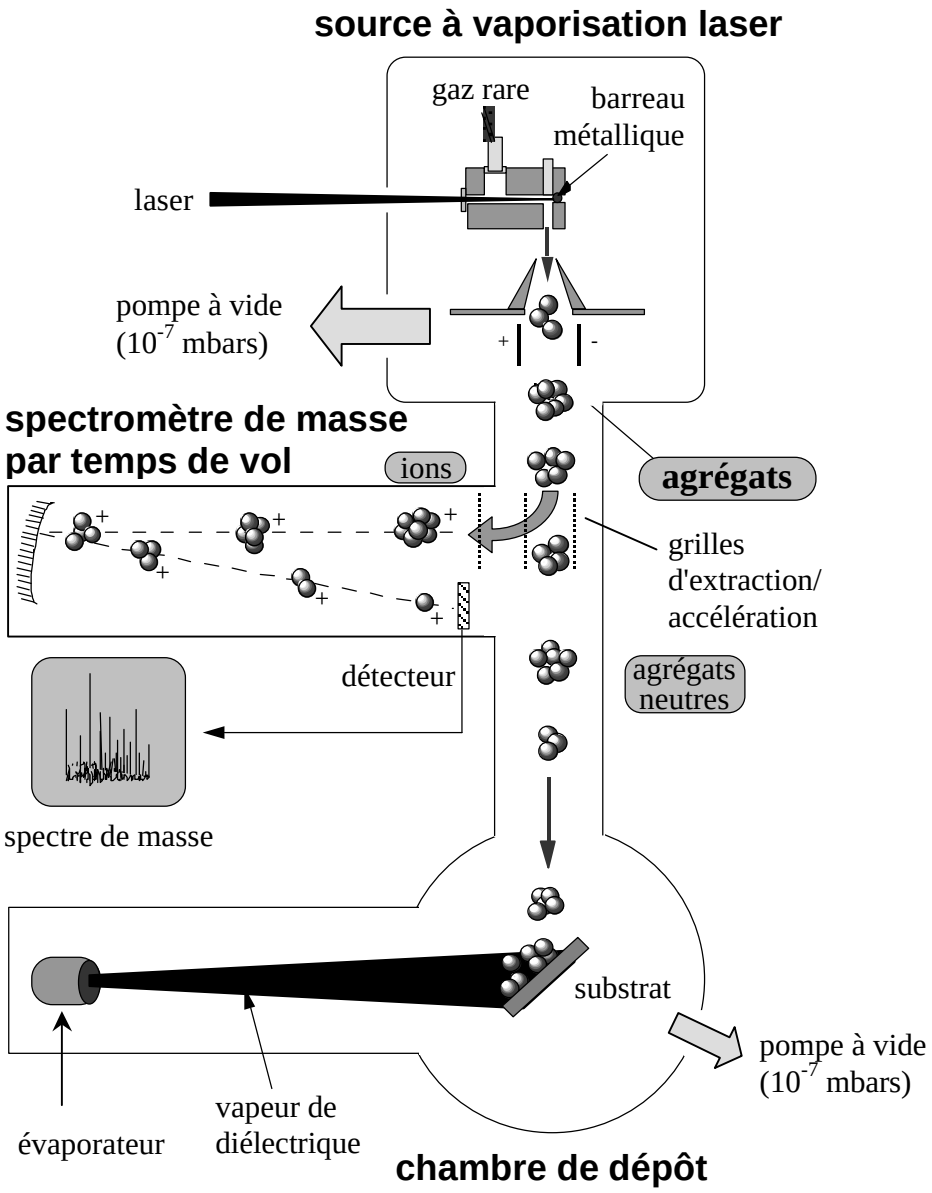

Figure I-3 : Schéma général du dispositif expérimental utilisé pour l'élaboration des films minces d'agrégats en matrice.

a) Choix du substrat

Plusieurs types de mesures seront nécessaires pour caractériser un dépôt (cf. p31) et selon la mesure à réaliser, nous avons utilisé des substrats différents:

- des grilles carbonées pour la microscopie électronique de 2 mm de diamètre constitués d'un réseau dense de fils de cuivre très fins, recouvert d'une couche de 50 Å de carbone amorphe;
- des lames de silice commerciales (suprasil) pour la spectrophotométrie;
- des plaquettes de silicium cristallin pour la spectroscopie Raman Basse Fréquence;
- des pastilles de carbone amorphe ou des plaquettes de silicium pour la rétrodiffusion Rutherford (RBS);

Les plaquettes de silicium et de suprasil sont nettoyées au préalable par des bains successifs aux ultrasons de dix minutes chacun, dans du trichloréthylène, de l'acétone, de l'éthanol et de l'eau distillée. Elles sont ensuite séchées et stockées, de même que les échantillons, dans un dessiccateur à gel de silice sous vide primaire.

b) Principe du dépôt

L'idée est d'encapsuler les agrégats dans une matrice diélectrique avec une concentration volumique de nanoparticules faible (inférieure à 7%). Ces échantillons sont ainsi transportables et durables car les nanoparticules étant encapsulées, elles sont relativement bien protégées de l'oxydation. On peut donc réaliser des expériences auprès de montages spécifiques.

Le principe retenu est simple (cf. Figure I-4) : le substrat est incliné de 45° vers le bas par rapport à l'axe du jet d'agrégats et la vapeur de diélectrique, évaporée par un canon à électrons maintenu sous vide, est déposée simultanément sur le substrat. Une première microbalance à quartz située pratiquement dans l'axe du faisceau du diélectrique permet de contrôler le taux de dépôt de la matrice. Un système d'autorégulation ajuste automatiquement la puissance du faisceau d'électrons nécessaire pour maintenir un taux programmé. Nous

pouvons rétracter le porte-échantillon pour y substituer une deuxième microbalance à quartz, perpendiculairement au faisceau d'agrégats. Ainsi, on contrôle le taux d'agrégats à l'emplacement où se fera le dépôt, soit à une quarantaine de centimètres de la source. L'ensemble est situé dans la chambre de dépôt, dans laquelle règne un vide secondaire (environ 10^{-7}mbars) assuré par une pompe à diffusion. La qualité du vide est améliorée par une garde d'azote liquide qui entoure la chambre et piège sur ses parois les molécules résiduelles. Pour protéger les dépôts de toute pollution extérieure, on dépose souvent une fine couche supplémentaire de diélectrique (environ 50Å) sur le film composite.

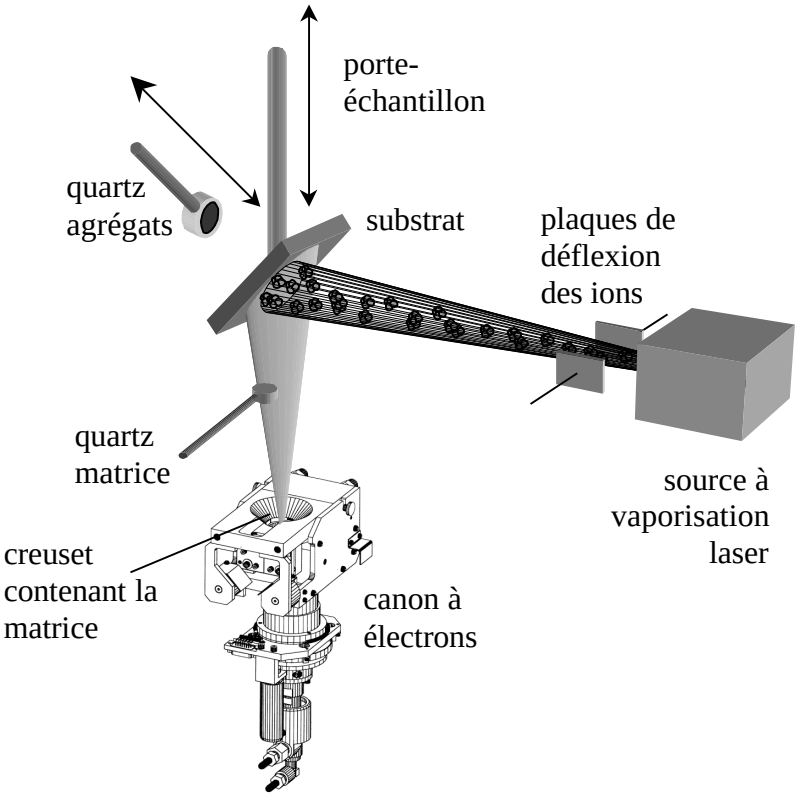

Figure I-4 : Schéma de principe du co-dépôt d'agrégats en matrice

c) Protocole expérimental du dépôt et porte-échantillon

Pour chaque type de dépôt, nous avons réalisé une série de trois échantillons préparés dans des conditions identiques de source et de matrice : même concentration volumique en agrégats, taille moyenne des nanoparticules identique. Ces dépôts ont une épaisseur variable selon l'expérience à réaliser, donc selon le substrat utilisé : environ 50Å sur les grilles carbonées pour la microscopie électronique, 2000Å sur les plaquettes de silicium et de suprasil. Ces spécificités nous ont amenés à développer un porte-échantillon pratique,

schématisé ci-dessous, Figure I-5, permettant de préparer ces trois échantillons à la suite, sans sortir l'échantillon de la chambre de dépôt (sous vide) pour chaque nouveau substrat.

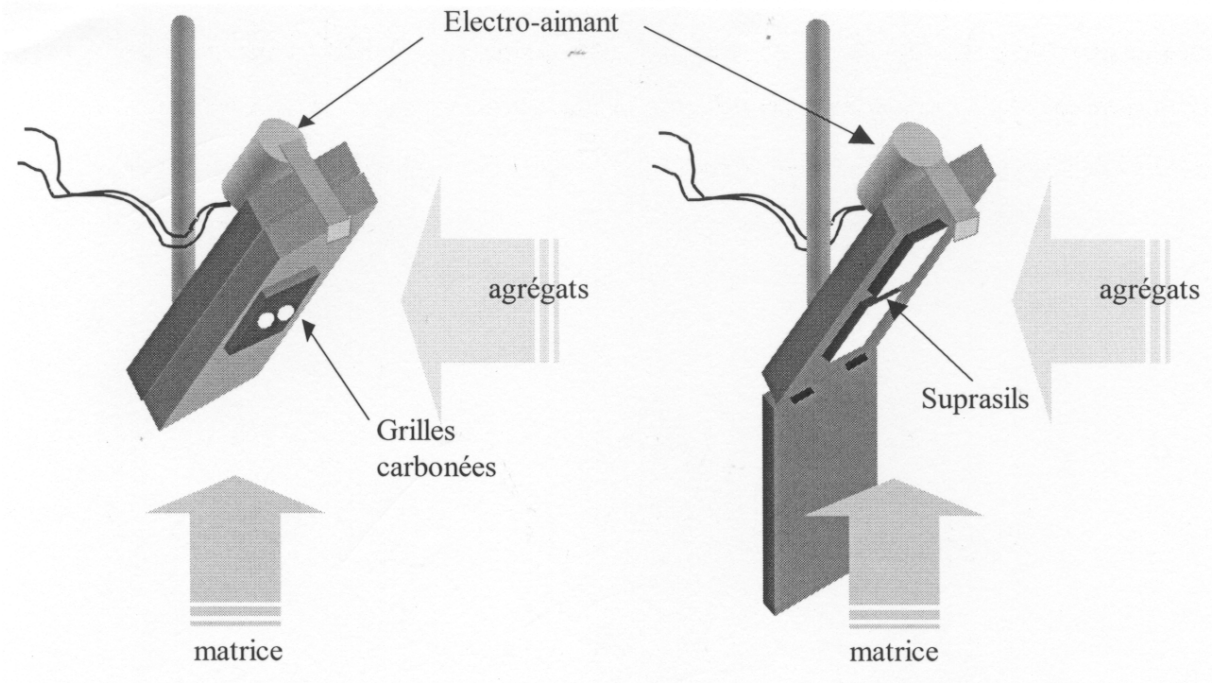

Figure I-5 : Vue schématique du porte-échantillon en position fermée pour le dépôt sur les grilles carbonées (à gauche) et ouverte pour le dépôt sur des substrats de suprasil et/ou de silicium.

Ce porte-échantillon est mis en place dans la chambre de dépôt, en position fermée, comme on le voit à gauche sur la figure. On réalise le co-dépôt des agrégats en matrice sur des grilles carbonées (deux sont prévues au cas où l'une serait mal carbonée ou pour conserver une référence si on recuit une série d'échantillons). Il suffit alors d'alimenter l'électro-aimant pour dégager la partie inférieure du porte-échantillon (qui supporte les grilles) et la faire pivoter suivant un axe horizontal. Le porte-échantillon est alors en position ouverte, comme représenté à droite sur la figure ci-dessus, ce qui permet de déposer un film mince d'agrégats en matrice sur deux substrats simultanément. Généralement, on place un substrat de silicium et un de suprasil, sauf si on prévoit de faire une étude nécessitant de recuire un échantillon, auquel cas ils est indispensable de disposer de deux substrats de suprasil pour conserver une référence.

Une petite pièce métallique placée entre les deux substrats, non représentée sur la figure ci-dessus, orientée de façon perpendiculaire au jet d'agrégats permet de préparer des échantillons d'épaisseur approximativement constante et dont une zone ne contient pas

d'agrégat. Ainsi, comme on le verra dans la suite, on peut réaliser des spectres d'absorption normalisés par rapport à l'alumine et au substrat (cf. Chapitre I : D.3.b).

d) La matrice : contraintes et choix

La matrice hôte doit répondre à plusieurs critères : elle doit être transparente dans notre domaine spectral d'étude (environ 200 à 800nm) et être compatible avec notre système d'évaporation. Son indice, qui va contribuer à déplacer la fréquence de résonance plasmon de surface des agrégats et permet de l'amener dans le visible ou le proche UV. Elle doit également être résistante aux rayonnements auxquels l'échantillon sera soumis lors des expériences de caractérisation (faisceau d'électrons en microscopie électronique, ions hélium en rétrodiffusion Rutherford RBS*, laser en optique non linéaire…) et être suffisamment dense pour piéger les agrégats et empêcher leur diffusion dans la couche mince. Pour respecter ces contraintes, nous avons opté pour l'alumine (Al_2O_3) et quelquefois pour du fluorure de magnésium (MgF_2), évaporés par un canon à électrons. Notons qu'on aurait également pu choisir la silice SiO_2.

Les performances et limites du dispositif d'évaporation par canon à électrons (« EVM-5 » de AP&T) sont détaillées dans la thèse de B. Palpant[13]. Un filament de tungstène est chauffé par un courant électrique créant un nuage d'électrons par émission thermoïonique. Ces électrons sont accélérés par une différence de potentiel appliquée entre le filament et une anode pour former un faisceau très fin d'électrons au niveau du creuset. Il est alors dévié de façon contrôlée pour balayer la surface du diélectrique, disposé dans un creuset en cuivre ou en carbone. Rappelons que ce canon à électrons est couplé à un régulateur automatique qui ajuste la puissance du faisceau d'électrons nécessaire pour maintenir un taux d'évaporation programmé, contrôlé par une microbalance à quartz perpendiculaire au faisceau du diélectrique.

Le canon à électrons permet d'évaporer des matériaux variés, même réfractaires (l'alumine, par exemple, a une température de fusion de 2100°C) à une vitesse d'évaporation stable. La quantité de matériau évaporée sans remplir à nouveau le creuset est cependant limitée. En effet, l'utilisation répétée de la charge du creuset pendant de longues durées (en

* La technique de caractérisation RBS sera explicitée dans la suite du chapitre.

une ou plusieurs fois) conduit inévitablement à la dégradation de l'état de surface du matériau (formation de gros blocs après le refroidissement, apparition de cratères,…). Le régulateur automatique doit alors imposer une intensité plus élevée au faisceau d'électrons pour maintenir la vitesse d'évaporation, ce qui finit par provoquer des micro-explosions et des projections brusques de matière dans l'enceinte. Le taux de dépôt devient alors instable ce qui altère la qualité du dépôt. A terme, la pression résiduelle dans la chambre du canon remonte fortement et le système de sécurité se déclenche, coupant la haute tension. On sait néanmoins minimiser ces risques en remplaçant régulièrement la charge du creuset, en préparant correctement sa surface (on dégaze le creuset en balayant en mode manuel le faisceau d'électrons à faible puissance sur la surface du matériau) et en limitant la vitesse de dépôt imposée. Pour l'alumine, nous avons ainsi pu travailler à des taux compris entre 0,3 et 2,5 Å/s pendant des temps pouvant aller jusqu'à 3 heures.

B. Caractérisation des échantillons

Il est capital de bien connaître les caractéristiques structurales de l'échantillon pour en interpréter la réponse optique. En effet, la matrice hôte, la concentration volumique en agrégats, leur distribution de taille et de forme entre autres sont autant de paramètres qui vont influer sur la réponse optique du film mince. Nous nous sommes donc attachés à déterminer de façon systématique les caractéristiques des échantillons qui nous ont semblé les plus importantes pour l'étude des propriétés optiques. Une revue des techniques utilisées, toutes issues de la physique des solides, est présentée dans cette partie.

1. Morphologie et composition des échantillons déterminées par microscopie électronique à transmission (MET)

La Microscopie Electronique à Transmission permet de recueillir de nombreuses informations[19,20]. Les images de MET ont été réalisées par M. Treilleux (Département de Physique des Matériaux de Lyon), avec un microscope de type TOPCON.

Sans entrer dans les détails, rappelons brièvement le principe du microscope électronique à transmission (MET) : un faisceau d'électrons interagit avec un échantillon mince constitué dans notre cas d'agrégats cristallisés en matrice. Les électrons sont donc soit

diffusés par les atomes constituants l'échantillon, soit diffractés par une famille de plans *hkl* des cristallites. Selon le mode d'observation choisi, on va visualiser sur un écran fluorescent (ou enregistrer sur un film) soit l'image, soit le diagramme de diffraction de l'objet.

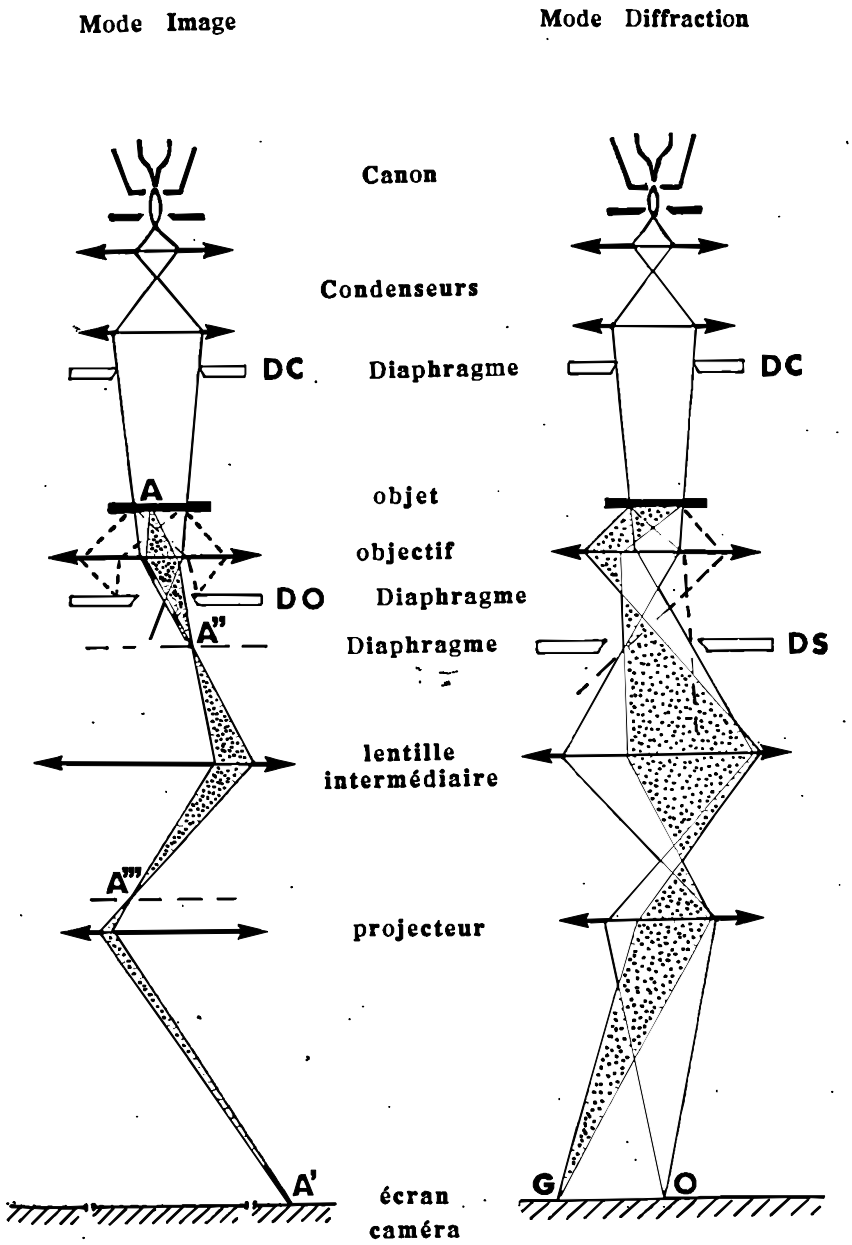

Figure I-6 : Schéma d'une colonne de microscope électronique à transmission en mode image (à gauche) dans lequel un diaphragme est placé dans le plan focal image de l'objectif et laisse passer le faisceau transmis directement, et en mode diffraction (à droite) dans lequel le diaphragme laisse passer le faisceau diffracté par les plans *hkl* de l'échantillon cristallin.

Un microscope électronique à transmission est constitué d'éléments analogues à ceux d'un microscope photonique, avec des différences correspondant à la nature des ondes utilisées. En particulier, les lentilles sont des lentilles magnétiques alimentées par un courant stabilisé. Dans le champ magnétique créé par ces lentilles, les électrons suivent un trajet hélicoïdal. Le microscope est formé de quatre parties (cf. Figure I-6) : un canon à électrons qui produit un faisceau d'électrons de 20 à 300 keV en énergie, un condenseur (2 à 4 lentilles) dont le réglage change le mode d'éclairement de l'objet, un objectif (une lentille) dont le réglage assure la mise au point sur l'objet et un système de projection (2 à 4 lentilles) qui transfère l'image en sortie de l'objectif sur un écran fluorescent ou sur un film. L'objet à étudier est situé en avant de l'objectif et très proche de celui-ci. Compte tenu des pertes d'énergie dans l'objet, celui-ci doit être mince pour conserver une bonne résolution.

Nous avons observé nos échantillons en mode dit « champ clair ». Dans ce mode, un diaphragme, appelé diaphragme de contraste (DO), est situé dans le plan focal image de l'objectif, et centré sur le faisceau direct (faisceau transmis). Seuls les rayons transmis sans diffraction contribuent donc à la formation de l'image. A l'observation sur l'écran, l'image de l'objet apparaît d'autant plus sombre que le numéro atomique Z de son constituant est grand, donc que son pouvoir diffusant est important. Dans notre expérience, la matrice est peu diffusante et les agrégats apparaissent comme des tâches sombres, comme l'illustre la Figure I-7 ci-dessous. Les images sont enregistrées sur des films dont les négatifs sont ensuite analysés numériquement.

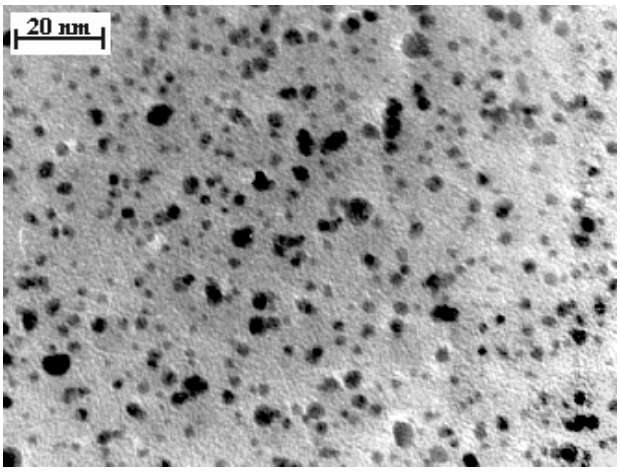

Figure I-7 : Exemple d'image en champ clair d'agrégats d'or enrobés de matrice d'alumine.

En mode diffraction, on observe à l'écran le diagramme de diffraction de l'objet (le diaphragme est centré sur un faisceau diffracté par les plans *hkl*). Dans nos échantillons, l'orientation des agrégats étant aléatoire, le diagramme de diffraction est constitué de cercles concentriques dont le rayon est inversement proportionnel à la distance inter-réticulaire des plans *hkl*.

La résolution du microscope est sa capacité à séparer dans l'image deux points de l'échantillon. La limite de résolution du microscope électronique que nous avons utilisé est de 1,8 Å.

Pour observer une image structurale de l'échantillon (image des plans atomiques) par microscopie électronique à haute résolution (METHR), on introduit un diaphragme de contraste de plus grand diamètre. Il laisse passer à la fois le faisceau transmis et des faisceaux diffractés. Par un phénomène d'interférences entre le faisceau transmis sans diffraction et les faisceaux diffractés par les plans *hkl* des agrégats, on visualise les plans cristallins à l'échelle atomique. L'interprétation de ces images n'est pas triviale et se fait par traitement d'image ou par comparaison avec des images calculées. Pour notre étude, nous n'avons réalisé que peu d'images en haute résolution. Elles ont cependant été utiles dans le cas d'agrégats mixtes, comme l'illustre la Figure I-8 sur laquelle on voit bien les plans cristallins d'un agrégat $(Ni_{50}Ag_{50})_n$ d'environ 4,5 nm de diamètre.

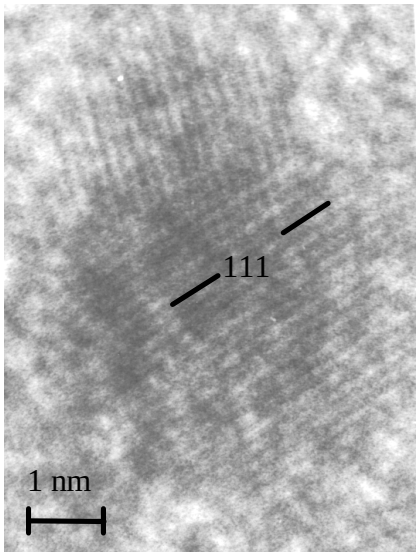

Figure I-8 : Image METHR d'un agrégat $(Ni_{0,5}Ag_{0,5})_n$. On distingue en fait deux directions de plans réticulaires sur cette micrographie, qui correspondent à deux grains. A titre d'exemple, sur le plus gros, on n'observe que les plans réticulaires *(111)* de l'argent.

Cet appareil permet encore d'analyser la composition chimique de la zone sondée de l'échantillon par spectrométrie EDX : Energy Dispersive X-Ray Spectrometry. L'intérêt de ce type de mesure est de vérifier les proportions de chaque élément dans l'échantillon et de les comparer aux mesures des deux microbalances à quartz. Dans un domaine de quelques micromètres, on détecte les rayonnements secondaires radiatifs de désexcitation des atomes de l'échantillon sous l'effet du faisceau d'électrons. En effet, une partie de l'énergie du faisceau électronique incident est transférée à des atomes de la matière. Dans un MET, ce sont surtout les niveaux atomiques profonds qui sont dépeuplés sous l'effet du faisceau d'électrons. Les atomes retournent à leur état fondamental par émission radiative d'un rayonnement X caractéristique de l'atome. Les raies du spectre sont caractéristiques des éléments présents et la concentration atomique de chaque espèce est déduite de l'intensité des pics. Cette technique d'analyse chimique a une précision de l'ordre de 5 à 15% dans le meilleur des cas, compte tenu des erreurs statistiques de mesure et des erreurs systématiques de l'analyse.

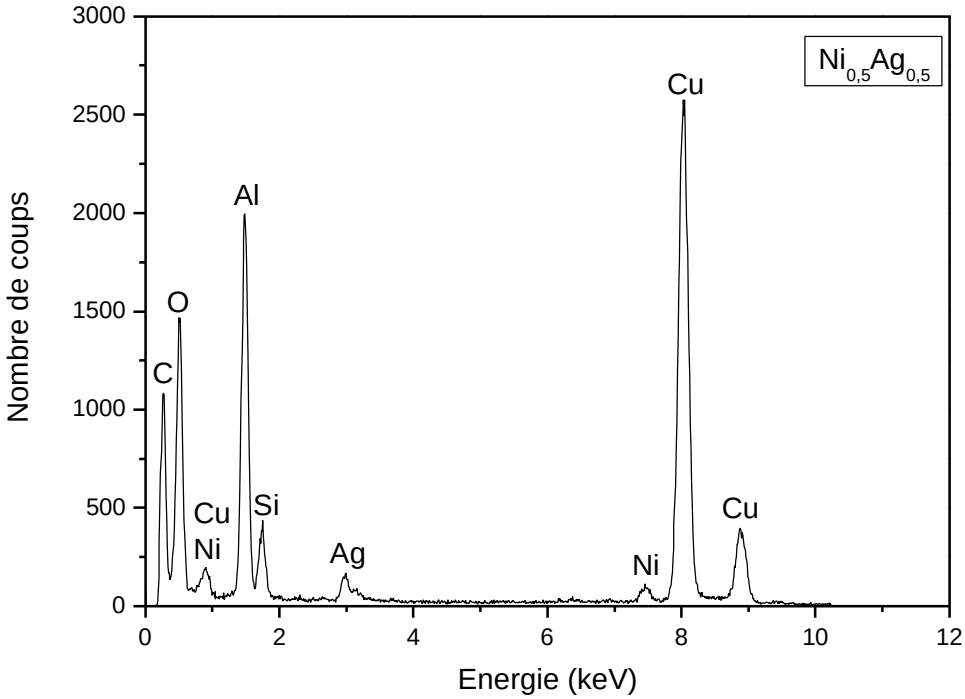

Figure I-9 : Spectre EDX pour un échantillon composé d'un film mince d'agrégats $(Ni_{0,5}Ag_{0,5})_n$ dans l'alumine, déposé sur une grille de cuivre carbonée. Le pic du Nickel est centré sur 7.477 keV, tandis que celui d'argent est centré sur 2.984 keV, ce qui correspond aux raies Kα et Lα respectivement.

Un exemple de spectre EDX pour un échantillon d'agrégats $(Ni_{50}Ag_{50})_n$ enrobés d'alumine et déposés sur une grille de cuivre carbonée est donné Figure I-9. On identifie les

raies correspondant au substrat ($K\alpha_1$ du carbone, $L\alpha_1$, $K\alpha_1$ et $K\beta_1$ du cuivre) ainsi que celles du film mince ($K\alpha_1$ de l'aluminium, du nickel et de l'oxygène, $L\alpha_1$ de l'argent) et une raie du silicium provenant des huiles utilisées dans les pompes à diffusion. La proportion de chaque espèce dans l'agrégat mixte, ainsi que la concentration volumique de nanoparticules dans le film mince nanocomposite, moyennées sur la zone sondée de l'échantillon, sont calculées à partir de la surface de chaque pic. Ici, on retrouve une proportion moyenne de 50% de nickel dans les nanoparticules NiAg sondées dans l'échantillon, identique à celle du barreau utilisé pour la vaporisation laser.

2. Détermination des distributions de taille par analyse d'images MET

Pour chaque échantillon, nous analysons les images (en champ clair) de microscopie électronique à transmission pour réaliser un histogramme de taille des nanoparticules. Une bonne statistique de comptage, soit au minimum 500 agrégats, nécessite un traitement informatique des micrographies MET. Deux méthodes ont été utilisées pour déterminer cette distribution de taille, suivant le contraste des images. La première utilise l'œil pour extraire le contour des agrégats ; elle est utilisable dans tous les cas. La seconde est une méthode de segmentation automatique de l'image couplée à une rectification visuelle qui permet de traiter beaucoup plus confortablement et rapidement les images les plus contrastées.

a) L'œil comme premier outil de traitement de l'image : extraction « manuelle » des contours des nanoparticules

La procédure est la suivante : on développe sur papier des photos des négatifs issus du microscope. On reporte alors à la main le contour intérieur de chaque particule détectée à l'œil sur un support transparent ; cette image des contours des agrégats de la couche mince est numérisée sous l'objectif d'une caméra CCD. On utilise alors le programme Visilog NOESIS selon un protocole mis au point par J. Dumas (Département de Physique des Matériaux de Lyon).

Après réglage de la focalisation, du contraste et de la luminosité, on transforme l'image en une image binaire à l'aide d'un filtre morphologique (Tophat) et on procède à l'élimination du bruit de fond en définissant un seuil de niveau de gris en dessous duquel on élimine les objets. C'est l'opération la plus délicate, car il faut prendre garde à ne pas éliminer

ou élaguer des particules. Puis, une série de procédures pré-programmées remplit les contours des objets, élimine ceux qui touchent les bords et calcule l'aire de chacun en $(pixel)^2$. On établit ensuite la correspondance entre pixel et longueur réelle en nm, compte tenu des grossissements de l'objectif de la caméra CCD, du développement photographique et du microscope. En considérant les particules sphériques, on peut déduire l'histogramme des diamètres en nm. Lorsque cette procédure est réalisée avec soin, l'incertitude qu'elle engendre est assez faible, de l'ordre de 0,1 nm sur la taille moyenne.

Le report du contour des particules sur le support transparent est cependant une tâche particulièrement ingrate lorsque l'on veut disposer d'une bonne statistique (plus de 500 particules par échantillon), d'autant que de nombreux échantillons ont été réalisés pour chaque série. De plus, le report des contours à la main peut être sujet à caution : il dépend de l'opérateur. Nous avons cependant vérifié sur plusieurs échantillons que le diamètre moyen des agrégats dans chaque échantillon ne varie que très peu en fonction de l'opérateur (0,2 nm d'écart au maximum) puisque chacun suit un mode opératoire bien déterminé, ne laissant que peu de place à l'interprétation. Pour éviter tout problème, nous avons développé une méthode plus confortable et moins subjective, consistant à numériser directement les négatifs sous l'objectif de la caméra CCD puis à extraire automatiquement les contours par analyse d'image.

b) Extraction automatique des contours par traitement d'image

Il existe de nombreuses méthodes de traitement de l'image plus ou moins complexes permettant de travailler sur des images de qualités diverses par leur contraste, leur bruit de fond… Nous avons privilégié la simplicité et la rapidité d'exécution en choisissant une procédure basée sur l'utilisation de filtres successifs morphologiques, tout en étant conscients qu'elle ne permet pas de traiter toutes les qualités d'images. Le programme d'analyse utilisé a été mis au point par L. Arnaud du LASIM.

On numérise directement la micrographie MET avec une caméra CCD. Pour avoir une bonne définition de l'image numérisée, c'est-à-dire un nombre suffisant de pixels par objet analysé, on utilise le zoom de la caméra pour isoler six images par négatif.

L'image subit ensuite plusieurs opérations visant à extraire les contours des particules et calculer les paramètres liés à leur taille et à leur morphologie. Un premier filtre

passe-bas nettoie le bruit de fond en atténuant les variations rapides de niveaux de gris. Puis, avec un filtre morphologique, on extrait les images des agrégats (zones claires de l'image) du fond en fonction d'un critère de forme, de taille de l'objet à analyser et en fonction du contraste de l'image, c'est-à-dire des niveaux de gris relatifs des pixels par rapport à leur voisinage. Ensuite, on procède à une opération de seuillage, qui utilise deux valeurs de seuil, *sh* et *sb* : les pixels dont le niveau de gris est supérieur à *sh* sont conservés, ainsi que leurs voisins dont la valeur est au moins supérieure à *sb*. Cette opération permet d'obtenir une image binaire: objets blancs sur fond noir. Enfin, un nouveau filtre nettoie le contour extérieur des objets, les contours sont extraits et labellisés, les objets touchant les bords sont éliminés et les paramètres de taille (surface, périmètre) calculés en nombre de pixels. Compte tenu des grossissements de l'objectif de la caméra CCD et du microscope, on établit la correspondance entre pixel et longueur réelle en nm pour obtenir les tailles en nm.

La grande originalité de cette technique de traitement d'image réside en une étape finale de rectification visuelle. L'image brute initiale est superposée directement à l'image finale des contours des objets pour vérification. Les erreurs détectées à l'œil sont rectifiées par reprise manuelle, en particulier on sépare les objets accolés abusivement, on les élimine s'ils ne sont pas significatifs, on modifie ceux pour lesquels le traitement automatique n'a pas été efficace (contraste non homogène, zone bruitée….) comme on peut le voir sur les images (c) et (d) de la Figure I-10. Cette dernière étape, prise en compte dans les calculs de paramètres des objets, est très importante et doit être effectuée avec soin pour que le résultat soit valable. On obtient ainsi de nombreux paramètres concernant les objets analysés : ceux issus des mesures en pixels (la surface *S*, le contour et la position des objets) et ceux calculés (le diamètre moyen $<D>$ des agrégats supposés sphériques et leur périmètre *P* en nm ; un facteur de forme défini dans la suite).

Cette deuxième méthode est plus rapide et plus économique, puisqu'elle évite le développement photographique des négatifs et le report des contours sur transparent. On ne peut l'utiliser que sur des négatifs ayant un bon contraste particules / fond et à condition que le fond soit suffisamment homogène. La rectification manuelle, étape nécessaire pour obtenir une distribution de taille réaliste, reste cependant assez longue pour soigner le résultat.

c) Un exemple comparatif

Comparons les images des contours des particules obtenues par chacune des méthodes (cf. images (a), (b), et (d) de la Figure I-10), pour des agrégats d'argent dans l'alumine. La méthode manuelle permet de travailler à partir d'une image photographique, de meilleure qualité qu'une image numérisée, c'est pourquoi certaines des grosses particules ont été considérées comme une superposition visuelle d'agrégats alors que le traitement informatique n'autorise pas une telle conclusion. En effet, confrontés à une image déformée comme sur la Figure I-10-a en bas à droite, en se basant sur une photographie, plusieurs interprétations sont envisageables :

- on peut considérer cet amas comme des agrégats superposés en profondeur dans l'échantillon mais pourtant éloignés les uns des autres, et le décomposer arbitrairement, comme on l'a fait manuellement (image b),

- on peut aussi conclure qu'il s'agit d'un ensemble d'agrégats coalescés et ne pas sélectionner l'amas,

- enfin, on peut décomposer l'amas plus grossièrement, comme on l'a fait avec la deuxième technique basée sur une image numérisée (images c et d).

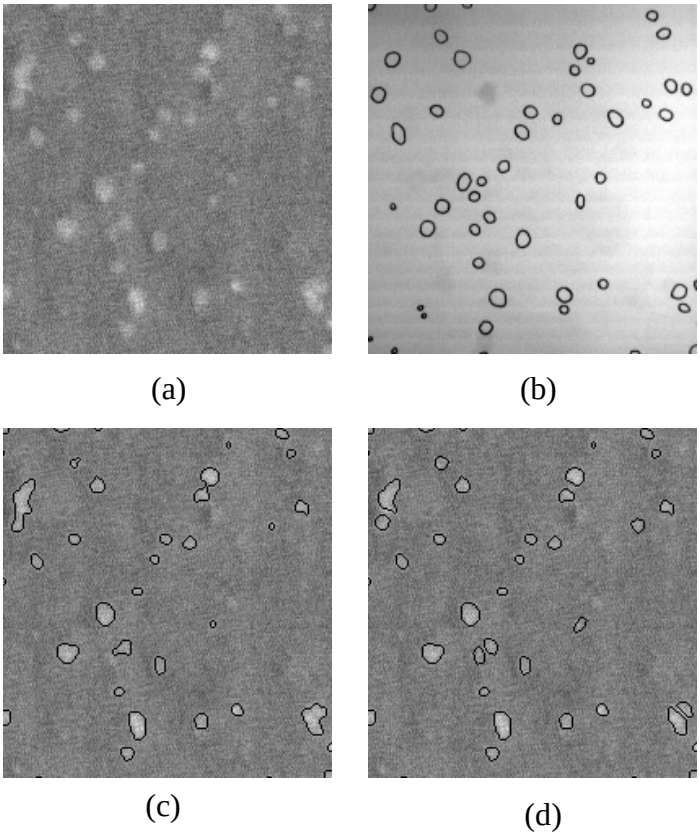

Figure I-10 : Visualisation des différentes étapes et possibilités de traitement de l'image, sur une zone identique (75.5 nm * 77.2 nm) d'un échantillon d'agrégats d'argent dans l'alumine.

<u>Image (a)</u> : image numérisée de la zone, avant traitement.

<u>Image (b)</u> : report manuel du contour des particules sur transparent.

<u>Image (c)</u> : superposition de l'image numérisée aux contours extraits par traitement informatique, suivant le protocole de L. Arnaud, avant l'étape de rectification manuelle.

<u>Image (d)</u> : idem, après rectification manuelle.

Les processus de seuillage sur l'image numérisée éliminent également certaines particules (on en a un exemple vers le centre droit de l'image) par rapport au traitement visuel. Il faudra donc observer une zone plus grande de l'échantillon par traitement informatique pour avoir un nombre de particules suffisant sélectionnées pour l'analyse.

Conformément à l'examen détaillé des images (b) et (d), on observe des différences entre les distributions de tailles obtenues avec chacune des méthodes (cf. Figure I-11) : elle est plus large et la taille maximale des nanoparticules plus élevée dans le cas du traitement informatique, ce qui explique une taille moyenne légèrement plus grande. Ceci est partiellement lié à l'interprétation lors du report visuel des contours des nanoparticules, comme commenté précédemment. Soulignons que la différence sur la taille moyenne n'est pas significative puisque les valeurs sont cohérentes entre elles, compte tenu des incertitudes.

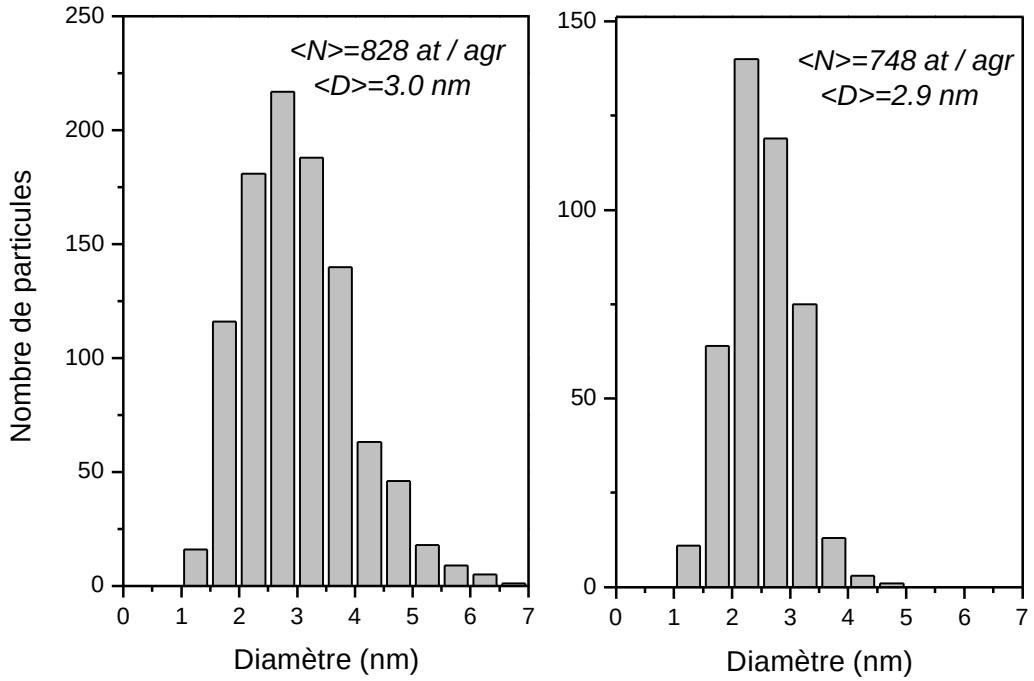

Figure I-11 : Distributions de taille obtenues par traitement « informatique » (a) et par traitement « manuel » (b) à partir d'images MET d'un échantillon d'agrégats d'argent dans l'alumine. <D> désigne le diamètre moyen et <N> est le nombre moyen d'atomes par agrégat défini par : $<N> = \left(\frac{V_{agrégat}}{V_{atom}}\right) = \frac{<D^3>}{(2r_s)^3}$**, où r_s est le rayon de Wigner-Seitz caractérisant le volume moyen occupé par chaque atome dans le matériau massif (r_s=3.02 a. u. pour l'argent) et $<D^3>$ la valeur moyenne du cube des diamètres des nanoparticules, proportionnelle au volume moyen des agrégats dans l'échantillon. On voit plus de grosses particules avec le traitement informatique, ce qui explique une taille moyenne légèrement supérieure au traitement manuel.**

S'il est impossible de conclure sur la valeur absolue de la taille des agrégats dans l'échantillon, on peut cependant affirmer que les deux méthodes de détermination des distributions de taille sont cohérentes entre elles. Elles donnent toutes deux assez précisément la gamme de taille des nanoparticules. Cependant, pour une étude plus rigoureuse, un même opérateur a utilisé une des deux méthodes décrites ci-avant, pour une série d'échantillons du même type. Ainsi, s'il persiste une erreur systématique liée à l'opérateur, elle est la même pour tous les échantillons de la série. Le plus important est qu'on peut avoir confiance dans les tailles des agrégats en terme de grandeurs relatives dans une même série.

3. Mesures de l'épaisseur des couches minces par talystep

La détermination de l'épaisseur réelle de l'échantillon, couplée aux épaisseurs équivalentes en matériau dense issues des mesures par les microbalances à quartz lors du dépôt, permet de déterminer la porosité de la matrice. De plus, cette valeur servira à transformer les spectres en transmission en spectres d'absorption en suivant la loi de Beer-Lambert, comme on le verra au Chapitre I : D.1.

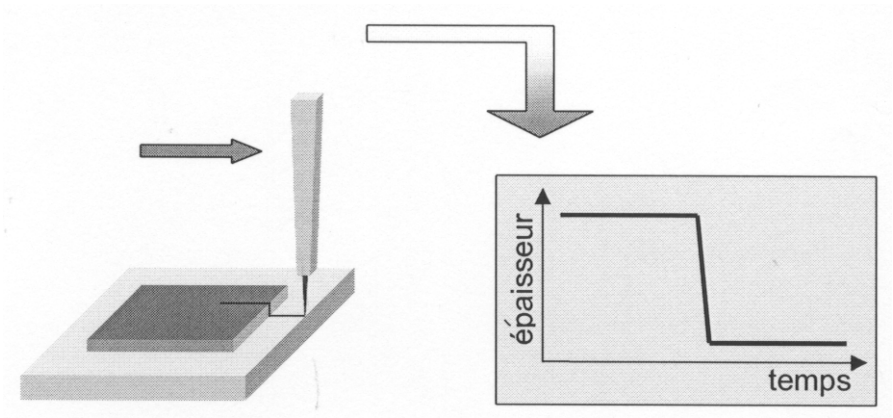

Figure I-12 : Schéma de fonctionnement du talystep pour la mesure d'épaisseur des films minces d'agrégats en matrice

L'épaisseur des échantillons est mesurée par « talystep ». Le principe de cet instrument est purement mécanique. On approche une pointe de la zone de laquelle on veut obtenir la topographie. Puis on la déplace sur la surface de l'échantillon jusqu'à ce qu'elle ait descendu la marche que constitue le dépôt : un dispositif électronique relié au bobinage entourant la pointe permet de détecter les mouvements de la pointe. Cette évolution est enregistrée sur table traçante. On détermine l'épaisseur en différents endroits du dépôt (5 à 8 mesures), on obtient ainsi une valeur moyenne de l'épaisseur, avec son incertitude statistique.

4. Analyse de la composition par rétrodiffusion Rutheford d'ions He^+ (RBS)

Cette technique permet une détermination quantitative précise de la composition d'un matériau déposé en couche mince, ce qui nous a été très utile pour vérifier que les agrégats déposés ont, en moyenne tout au moins, la même stœchiométrie que le barreau utilisé pour la vaporisation laser. Les mesures ont été réalisées sur l'accélérateur Van de Graaf du Département de Physique des Matériaux.

Le principe de cette technique repose sur la diffusion élastique d'ions incidents par les atomes de la cible lorsqu'ils interagissent avec le potentiel coulombien des noyaux de la cible[21]. L'énergie de l'ion diffusé est caractéristique de l'atome cible. Le lecteur pourra trouver plus de détails sur cette technique en Annexe I.

a) Principes de base de la RBS :

Considérons un ion He^+, de masse *m*, d'énergie incidente E_i qui interagit avec un atome « cible » de l'échantillon, de masse *M*, de numéro atomique *Z*[22,23]. Le projectile est alors rétrodiffusé, avec une énergie E_d suivant un angle q par rapport à sa direction incidente (cf. schéma de principe Figure I-13) qui vaut :

$$E_d = E_i \left[\frac{\sqrt{\left(M^2 - m^2 \sin^2\theta\right)} + m\cos\theta}{M+m} \right]^2 = K.E_i$$

On mesure l'énergie des particules rétrodiffusées. Ainsi, pour une géométrie donnée de détecteur (dans notre cas, le détecteur fait un angle fixe avec la direction du faisceau incident : $q = 160°$) et connaissant l'énergie des ions incidents ($E_i = 2MeV$ pour nous), nous avons accès à la masse des atomes cibles.

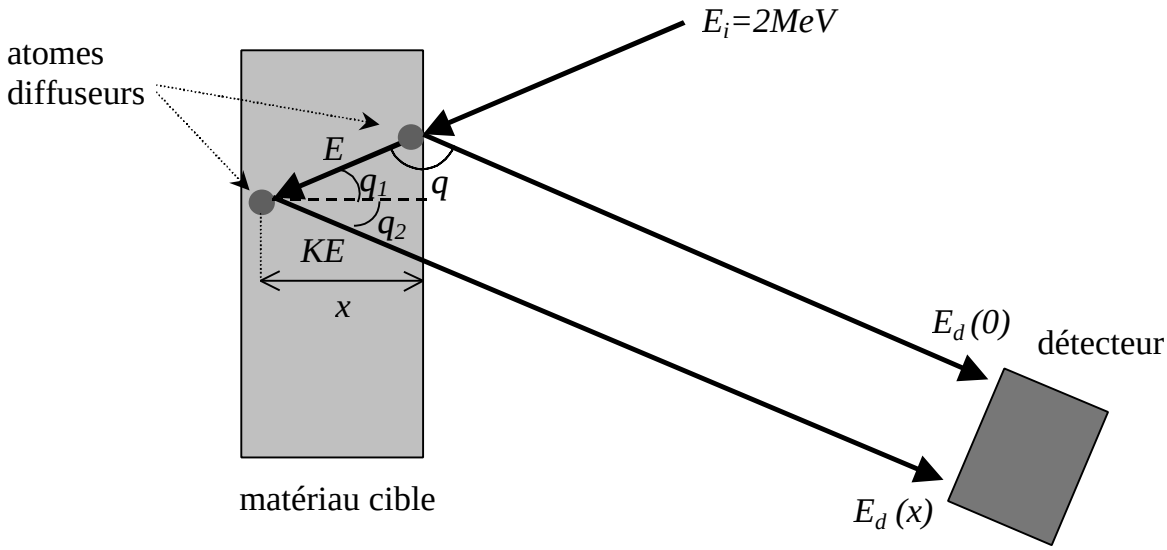

Figure I-13 : Schéma de principe de la rétrodiffusion Rutherford d'ions He+. Dans notre dispositif, le détecteur fait un angle *q =160°* avec le faisceau incident.

La section efficace de diffusion s'écrit :

$$\sigma(\theta)=\left(\frac{4Ze^2}{2E_i}\right)^2\frac{1}{4\sin^4\frac{\theta}{2}}$$ **Équation I-1**

Un deuxième principe intervient dans l'exploitation des spectres expérimentaux : la perte d'énergie des ions dans la matière, lorsqu'ils traversent l'échantillon. Pour un angle de diffusion q donné, la perte d'énergie dans le matériau, à la profondeur x, défini par : $\Delta E(x) = E_d(0) - E_d(x)$ s'écrit (cf. Annexe I) :

$$\Delta E(x) = N\cdot x\cdot\left[\frac{K.\varepsilon(E_0)}{\cos\theta_1}+\frac{\varepsilon(K.E_0)}{\cos\theta_2}\right]=\left[S(E_o)\right].x$$ **Équation I-2**

où q_1 désigne l'angle entre le faisceau incident et la normale à la surface de l'échantillon et q_2 l'angle entre le faisceau rétrodiffusé et la normale à la surface de l'échantillon, et $\varepsilon(E_0)$ la section efficace d'arrêt à l'énergie E_0. On nomme $\left[S(E_o)\right]$ « facteur de perte d'énergie » pour des ions d'énergie incidente E_0. Il dépend de l'énergie des ions incidents, de la géométrie de l'appareil RBS, de l'épaisseur x de matériau cible traversé et des sections efficaces d'arrêt des

éléments de la cible. Pour un élément α de la cible, on défini de même le facteur équivalent de perte d'énergie par :

$$\Delta E_{\alpha}(x) = [S_{\alpha}] \cdot x$$

b) Exemple de dépouillement d'un spectre RBS

Prenons l'exemple d'un film mince (environ 500 Å) d'agrégats mixtes préparés à partir d'un barreau $Au_{0,5}Ag_{0,5}$, de proportion atomique de 50% d'or, déposé sur un substrat de silicium (cf. Figure I-14). Le spectre RBS présente un large plateau entre 0,2 et 1,2 eV environ attribué au substrat épais de silicium. Les épaisseurs équivalentes d'or et d'argent étant très faibles, on visualise des pics de détection pour ces deux éléments, centrés sur les énergies : $E_{Ag} = K_{Ag}. E_o = 0,866 * 2$ MeV = 1,732 MeV et $E_{Au} = 0,924 * 2 = 1,848$ MeV.

Les agrégats déposés ont, en moyenne tout au moins, la stœchiométrie $Au_{0,5}Ag_{0,5}$ du barreau utilisé pour la vaporisation laser. Notons que cette proportion correspond à un spectre pour lequel la surface du pic d'or est plus grande que celle du pic de l'argent. En effet, on montre que le rapport des surfaces de ces pics vaut :

$$\frac{A_{Ag}}{A_{Au}} = \frac{N_{Ag}}{N_{Au}} \cdot \frac{\sigma_{Ag}}{\sigma_{Au}}$$

où A_{Ag} et A_{Au} sont les surfaces des pics du spectre pour l'argent et pour l'or, N_{Ag} et N_{Au} le nombre d'atomes d'argent et d'or présents dans la couche par unité de surface et σ_{Ag} et σ_{Au} les sections efficaces de diffusion des ions incidents par les atomes d'argent et d'or respectivement. Puisque les agrégats ont en moyenne la stœchiométrie du barreau alors $N_{Ag}=N_{Au}$. De plus, la section efficace de diffusion est directement proportionnelle à Z^2 de l'élément (voir équation I-1), donc le rapport des aires des pics est proportionnel au rapport des Z^2 :

$$\frac{A_{Ag}}{A_{Au}} = \frac{Z_{Ag}^2}{Z_{Au}^2}$$

Dans notre exemple, on doit avoir : $\frac{A_{Ag}}{A_{Au}} = \frac{Z_{Ag}^2}{Z_{Au}^2} \approx 0{,}35$ car Z_{Au}=79 et Z_{Ag}=47. C'est bien ce qu'on observe sur la Figure I-14.

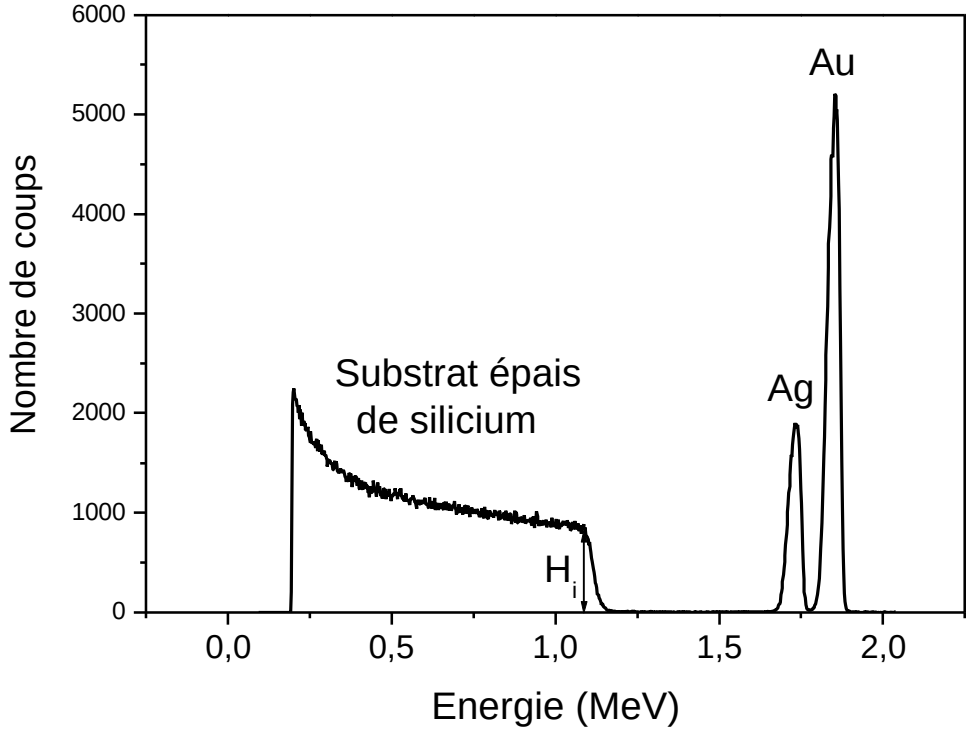

Figure I-14 : Spectre RBS expérimental réalisé sur un échantillon d'agrégats mixtes produits à partir d'un barreau de $Au_{50}Ag_{50}$, déposés en couche mince sur un substrat de silicium. Les pics correspondant à l'argent et à l'or sont effectivement centrés sur 1.73 MeV et 1.85 MeV respectivement, comme le prévoit la théorie.

C. Quelques innovations expérimentales marquantes

La gamme de taille accessible par vaporisation laser est de l'ordre de 2 à 4 nm de diamètre pour des agrégats d'or ou d'argent en matrice d'alumine. Nous avons mené de nombreuses recherches dans le but d'élargir cette gamme de taille des nanoparticules dans les échantillons. Accéder à des agrégats de plus grande taille (<D> supérieur à 6 nm) nous permettrait de comparer les propriétés optiques des agrégats préparés par vaporisation laser et enrobés de matrice à celles de certaines préparations colloïdales, nombreuses dans la littérature[24,25,26]. Par ailleurs, les effets quantiques de surface sont d'autant plus importants que l'agrégat est petit, c'est pourquoi il est intéressant de pouvoir préparer des nanoparticules encore plus petites (<D> inférieur à 2nm). Pour élargir la gamme de taille des agrégats

produits, plusieurs voies ont été explorées : faire varier la température du substrat pendant le dépôt et recuire certains échantillons, ces deux méthodes pouvant modifier les phénomènes de coalescence des agrégats dans le film. Nous avons également tenté d'effectuer une sélection en taille dans le jet d'agrégats, avant dépôt, grâce à un hacheur mécanique.

1. Echantillons recuits

Dans le but d'obtenir des films contenant des agrégats plus gros, sans détériorer la matrice ou polluer le dépôt, nous avons recuit certains échantillons contenant des nanoparticules d'or ou de nickel-argent, dans l'espoir que les agrégats diffusent dans l'échantillon, se regroupent et coalescent. Il s'agit d'une technique très utilisée en physique du solide. Les agrégats ont été préparés dans des conditions de source permettant d'obtenir les plus grosses nanoparticules possibles. Nous n'avons pas pu recuire les échantillons sous vide, c'est pourquoi le recuit a été effectué dans un four sous atmosphère d'azote pour limiter la pollution du dépôt, à des températures et pendant des durées différentes.

La Figure I-15 compare les tailles, les facteurs de forme des particules et les spectres d'absorption pour un échantillon avant et après un recuit à 350°C pendant une demi-heure. Les distributions de tailles sont relativement semblables. On définit le facteur de forme en fonction du périmètre P et de la surface S des agrégats (cf. B.2.b) par $\frac{P^2}{4\pi S}$. Il vaut 1 lorsque la projection de la particule sur le papier est circulaire ($S=\pi R^2$). Alors, les agrégats peuvent être soit ellipsoïdaux et orientés de telle manière qu'on observe dans la direction de leur axe de révolution, soit sphériques. En comparant les figures représentant les valeurs des facteurs de forme en fonction de la taille des agrégats (voir Figure I-15) pour des diamètre inférieur à 7 nm, on voit que la densité du nuage de points est maximale autour de la valeur 1 du facteur de forme, aussi bien avant qu'après recuit. Dans cette gamme de taille, les agrégats sont globalement sphériques. Cette conclusion n'exclue pourtant pas que la surface de l'agrégat soit rugueuse à une échelle plus fine que celle accessible avec le MET. Notons que certaines des valeurs du facteur de forme sont inférieures à 1 aux petites tailles, ce qui n'a pas de signification physique. Ceci est dû à la méthode de calcul du périmètre P des objets qui peut sous-évaluer sa valeur, notamment pour les objets de petite taille. Il ne s'agit pourtant pas d'une erreur systématique, puisqu'elle dépend de la taille et de la déformation de l'objet par rapport à la sphère ; elle ne peut donc pas être corrigée. Nous pouvons tout de même

comparer les valeurs obtenues pour deux images de même grossissement, comme nous le faisons ici.

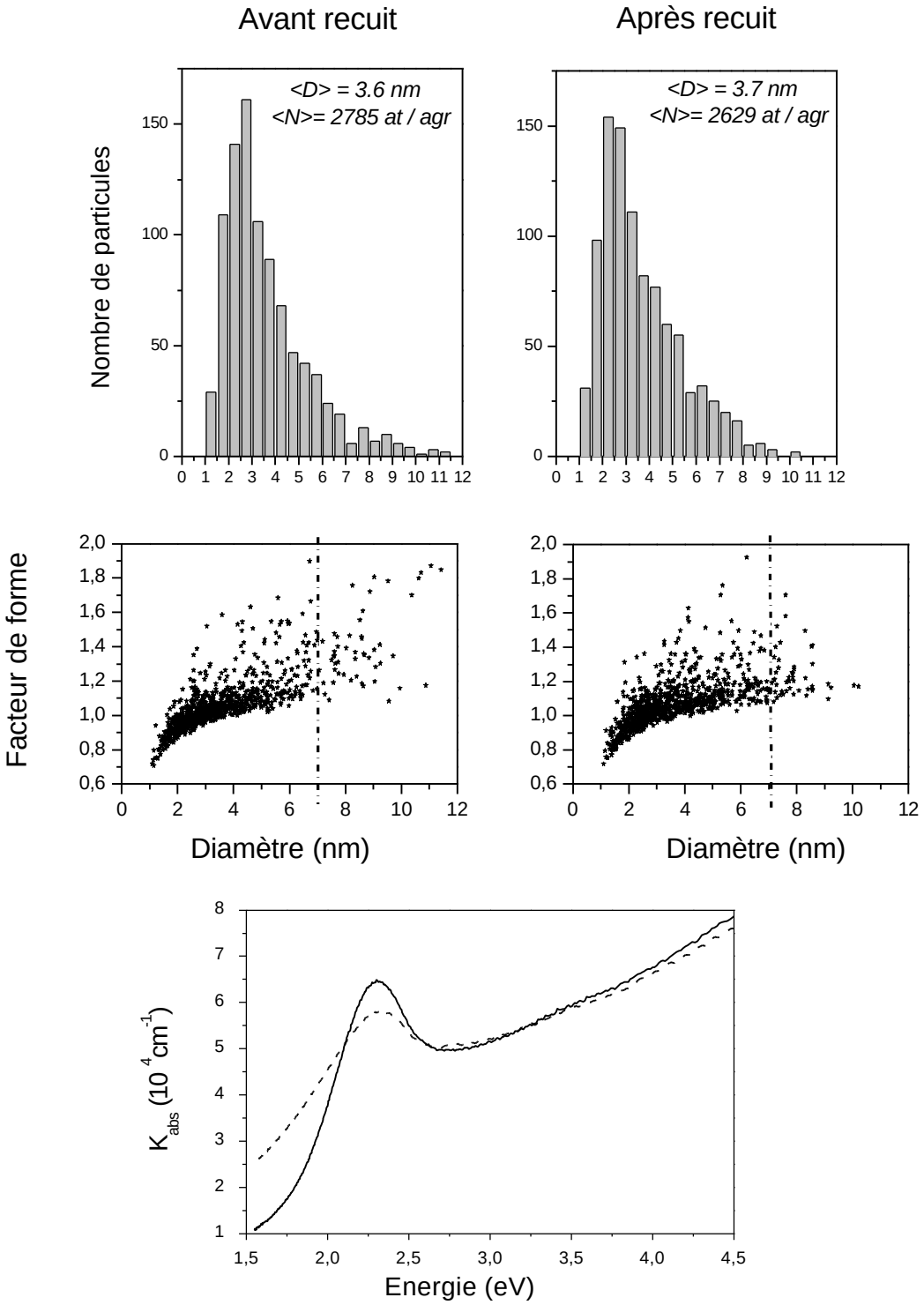

Figure I-15 : Comparaison des distributions de taille, des facteurs de forme et des spectres expérimentaux d'absorption d'agrégats d'or en matrice d'alumine, avant (traits pointillés) et après (trait continu) recuit.

Pour des nanoparticules de diamètre supérieur à 7 nm, le nuage de points représentant le facteur de forme est plus dispersé avant qu'après recuit. Les gros agrégats (plus de 7 nm de diamètre) semblent donc plus sphériques après recuit qu'avant.

Le spectre d'absorption de l'échantillon recuit est moins large et amorti qu'avant recuit. C'est probablement l'expression d'une diminution de certains effets inhomogènes comme la distribution de forme ou d'environnement. En particulier, on sait que ce sont les plus gros agrégats qui contribuent le plus au spectre d'absorption car la section efficace d'absorption, d'un point de vue classique, est directement proportionnelle au volume de la nanoparticule. Or, on a vu une légère différence de forme avant et après recuit pour les agrégats de plus de 7 nm de diamètre : ils semblent plus sphériques, ce qui peut expliquer que la bande de résonance plasmon de surface est plus étroite et moins amortie après recuit. On peut également imaginer que l'interface entre l'agrégat et la matrice soit modifiée à une échelle très fine: la surface de l'agrégat a peut-être été lissée par recuit à une échelle beaucoup plus fine que celle qui permet de mesurer le facteur de forme compte tenu du grossissement du microscope. Cet effet, s'il n'est pas visible sur les micrographies, peut avoir des conséquences sur la largeur inhomogène de la résonance plasmon de surface.

Les recuits de nos échantillons de $(Au)_n$ et de $(Ni_xAg_{1-x})_n$ dans l'alumine n'ont donc pas permis d'obtenir des agrégats de plus grande taille. Il est donc peut-être impossible de remplir les pores de la matrice avec des agrégats plus gros que lors du dépôt. Ou peut-être n'existe-t-il pas de chemin dans la matrice poreuse permettant aux nanoparticules de se regrouper. Cependant, les recuits semblent avoir amélioré la sphéricité des plus grosses nanoparticules dans l'échantillon.

2. Effet de la température du substrat lors du dépôt

Le rayonnement infra-rouge dû au système d'évaporation de la matrice et la chaleur dégagée par le phénomène de cristallisation de l'alumine sont susceptibles d'augmenter la température du substrat pendant le dépôt. Or, plus le support est chaud, plus on risque de favoriser la diffusion des nanoparticules à la surface de l'échantillon, avant qu'ils ne soient complètement piégés dans la matrice, comme c'était le cas lorsqu'on a recuit certains échantillons. Dans le but d'empêcher toute coalescence des agrégats pendant le dépôt, et donc tenter d'obtenir des nanoparticules de plus petites tailles, nous avons réduit cette température

en refroidissant le porte-échantillon par une circulation d'azote liquide. La température du porte-échantillon, qu'on suppose identique à celle du substrat, est mesurée par l'intermédiaire d'un thermocouple.

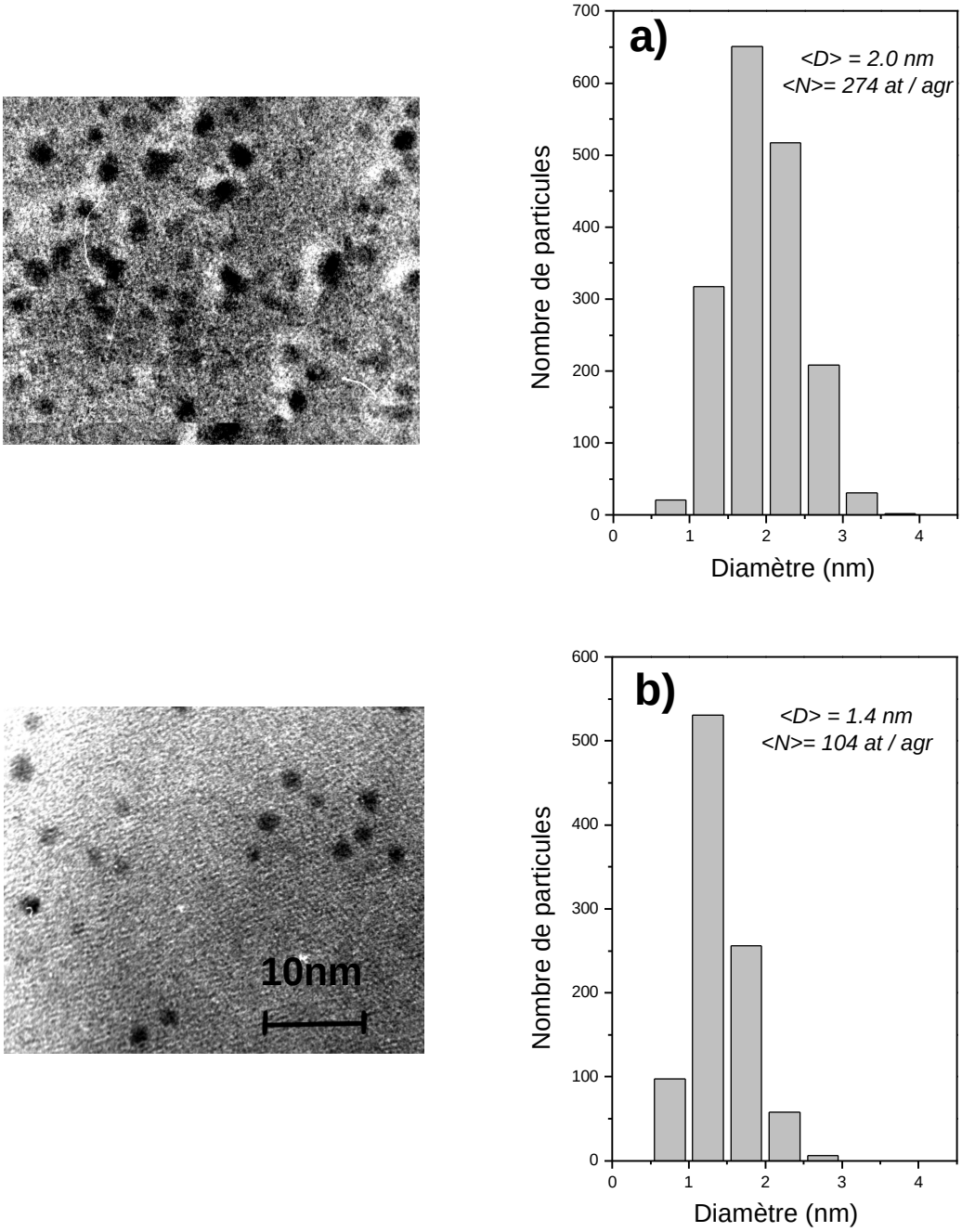

Figure I-16 : Micrographies MET et distribution de taille déterminées par la méthode manuelle pour des agrégats d'argent produits par vaporisation laser, avec les mêmes conditions de source (P_{He}=24 mbar), déposés en matrice d'alumine à température ambiante (a) ou sur substrat refroidi (b). L'épaisseur du film est d'environ 150 Å dans les deux cas et la concentration volumique en métal est de 4.2% pour (a) et 2.5% pour (b).

Nous avons réalisé des échantillons sur substrat refroidi pour plusieurs types d'agrégats : Ag_n, $(Au_xAg_{1-x})_n$, $(Ni_xAg_{1-x})_n$, Au_n, $(Pt_xAg_{1-x})_n$, $(Co_xAg_{1-x})_n$. Dans tous les cas, les distributions de taille obtenues sont plus étroites et la taille moyenne plus petite que celles mesurées pour des dépôts réalisés à température ambiante, dans des conditions expérimentales de source identiques. L'exemple le plus probant est celui de l'argent, comme l'illustre la Figure I-16.

A l'inverse, espérant favoriser le regroupement d'agrégats ou du moins rendre les nanoparticules plus sphériques, nous avons chauffé le substrat par une résistance pendant le dépôt d'agrégats d'or en matrice d'alumine. Ces études sont encore en cours de réalisation. Pour l'instant, si on compare les résultats pour un dépôt d'agrégats d'or réalisé à température ambiante, à 200°C ou 400°C, on modifie peu la taille des nanoparticules par dépôt à chaud. Cependant, les spectres d'absorption optique présentent une bande de plasmon de surface plus marquée dans les échantillons préparés en chauffant le substrat, ce qui tend à rejoindre les conclusions concernant les recuits : on a certainement une meilleure homogénéité de forme lorsque le dépôt est effectué à chaud. Alors que la taille de nanoparticules $(Pt_xAg_{1-x})_n$ réalisées avec un dépôt à chaud est supérieure à celle obtenus à température ambiante, et les spectres d'absorption présentent une bande d'absorption mieux définie, comme on le verra dans le Chapitre IV.

Les études concernant les dépôts effectués à chaud se poursuivent. Une augmentation de la température du substrat pendant la préparation du film mince nanocomposite ne semble pas forcément faire varier la taille des agrégats, selon le matériau constituant l'agrégat. Par contre, lorsque les dépôts sont effectués à basse température, les agrégats sont nettement plus petits et la distribution de taille dans l'échantillon plus étroite.

3. Un hacheur mécanique

En sortie de source, les agrégats ont approximativement tous la même vitesse quelque soit leur taille (inférieure à celle du gaz porteur)[18]. Des expériences très récentes effectuées au laboratoire, dont je ne parlerai pas ici, ont permis d'évaluer la vitesse des ions produits dans la source à 600 m/s. En fonctionnement pulsé, les agrégats en sortie de source sont spatialement dispersés sous forme de paquet ; chaque paquet dure environ 4 ms. Ce temps est très supérieur au temps supposé de formation des agrégats, donc certains agrégats

restent plus longtemps dans la chambre de nucléation. On imagine qu'ils sont alors plus gros que les premiers sortis. Selon cette hypothèse, le jet d'agrégats ne serait pas homogène, comme l'illustre la Figure I-17. Sur cette figure, le jet d'agrégats est représenté par une distribution log-normale qui symbolise la masse équivalente des nanoparticules dans le jet en fonction du temps. Donc, la queue de distribution côté droit correspond aux agrégats les derniers formés, les plus gros, tandis que le début de la distribution côté gauche correspond aux premiers agrégats sortis, les plus petits. En conséquence, on pourrait affiner la distribution en taille des nanoparticules en sélectionnant une portion de ce jet. Par exemple, en tronquant les deux derniers tiers du jet, c'est-à-dire la partie après le trait pointillé sur la Figure I-17, on peut espérer avoir une distribution mieux centrée sur les petites tailles.

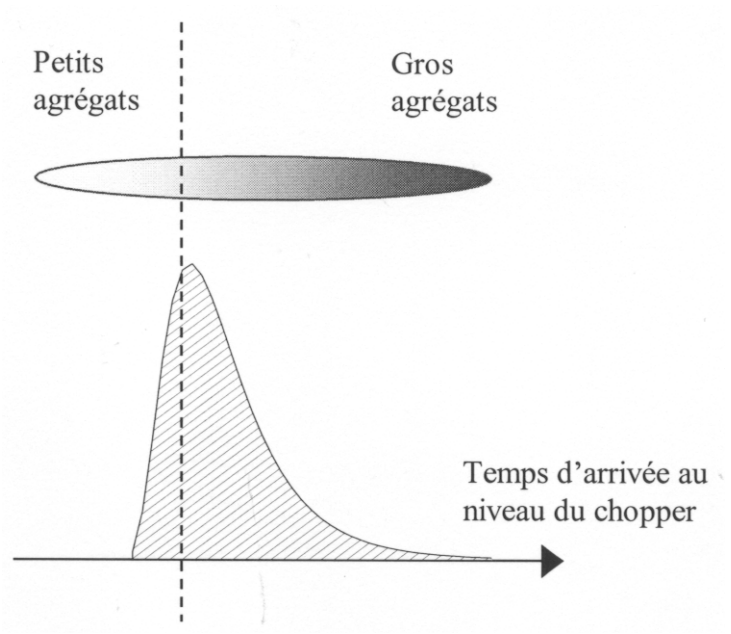

Figure I-17 : Illustration de l'hypothèse selon laquelle les gros agrégats se formeraient après les petits dans la source. La distribution gaussienne représente la masse équivalente des agrégats dans le jet en fonction du temps. Le trait en pointillés symbolise une utilisation du chopper qui permettrait de sélectionner la partie du jet à la gauche du trait, contenant des agrégats de petite taille.

Dans ce but, nous avons construit un hacheur mécanique (« chopper » en anglais) : il s'agit d'un disque tronqué sur deux secteurs de 90° diamétralement opposés (cf. Figure I-18) qui est positionné verticalement en sortie de la source à vaporisation laser, en amont du skimmer, et qui tourne sur lui-même. Dans la suite du texte, on appellera ces secteurs tronqués des « fentes », par abus de langage. L'une est ouverte (n°1 sur la Figure I-18), et laisse passer le jet d'agrégats comme la lumière. L'autre (n°2 sur la figure) a été obturée par

un film transparent et ne laisse donc passer que la lumière. Finalement, le chopper tantôt coupe, tantôt laisse passer le jet d'agrégats suivant une fréquence fixée. La microbalance à quartz détecte l'ensemble du jet non intercepté par le chopper. Le principe de fonctionnement du chopper peut paraître complexe, aussi est-il détaillé dans la suite.

Dans une première partie, on verra que le laser, donc le début du jet d'agrégats, est synchronisé avec le chopper. Un délai variable peut être imposé entre les déclenchements du chopper et du laser. La deuxième partie décrira l'effet de ce délai sur le jet d'agrégats final. Les résultats obtenus pour des agrégats d'or et de platine seront analysés dans une dernière partie.

a) Synchronisation du laser sur le chopper

Pour coordonner le jet d'agrégats avec le passage des « fentes », le laser doit être synchronisé avec la rotation du chopper. Une fourche de détection (diode électroluminescente et phototransistor) est placée symétriquement par rapport au point de passage du jet d'agrégats. Si une « fente » passe dans la fourche, alors le signal de la diode est détecté et converti en signal électrique ; s'il s'agit d'une partie pleine du disque alors le signal est coupé. La fourche de détection transmet donc un signal en créneaux, dont la période est fixée par la vitesse de rotation du chopper. On fixe le front montant de l'horloge sur le début d'un créneau, donc sur le début de transmission du faisceau lumineux de la diode dans la fourche.

On règle le chopper à 120 Hz ce qui est le quadruple de la fréquence du laser (30 Hz), soit $T \approx 8{,}33\text{ms}$ c'est-à-dire que le disque tourne à environ 60 tours/s. Le chopper libère donc le faisceau de nanoparticules pendant environ 4 ms, c'est-à-dire pendant un temps approximativement égal à la durée d'un « paquet » de nanoparticules. Une fente est donc susceptible de laisser passer tout le jet d'agrégats. Le signal de la diode est un signal créneaux de 120 Hz de fréquence. Ce signal correspond à deux types de créneaux (1 et 2) comme on le voit sur la Figure I-18. Le jet d'agrégats est libre de passer quand on détecte un créneau de type 2 dans la fente de détection.

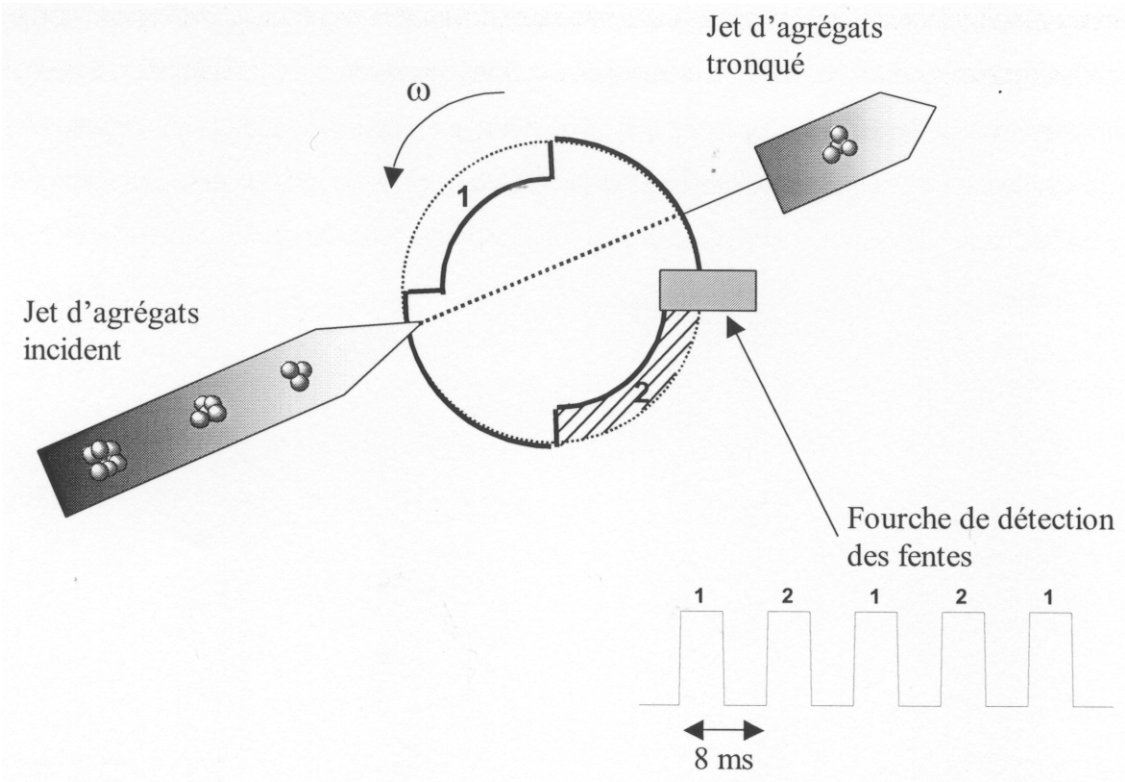

Figure I-18 : Schéma de principe du chopper. La fente 1 laisse passer la lumière et le jet d'agrégats, la fente 2 ne laisse passer que la lumière. Chacune des fentes correspond à un secteur de 90°. Le disque tourne sur lui-même à 60 tours/s. Une fourche de détection des fentes donne un signal périodique en créneaux de 8 ms de période sur lequel est synchronisé le laser. Un créneau est noté 1 lorsqu'une fente de type 1 passe dans la fourche, c'est-à-dire que le jet d'agrégats est arrêté.

b) Délai entre les déclenchements du laser et du chopper

Un décalage temporel Δt est de plus introduit entre le front montant d'un créneau n°1 et le déclenchement du laser. En faisant varier ce délai, on sélectionne quelle partie du jet d'agrégat sera interceptée par le chopper. La Figure I-19, qui représente le taux d'agrégats et le signal chopper en fonction du temps au niveau du chopper, permet de mieux comprendre le principe de ce tri. Le jet d'agrégats en fonction du temps de passage au niveau du chopper est représenté par une distribution log-normale, comme sur la Figure I-17. L'origine du graphe est prise au moment du déclenchement du laser. On estime grossièrement le temps de formation du jet d'agrégats et de son transport jusqu'au niveau du chopper à 2 ms, comme l'illustre la Figure I-19. Le signal en créneaux, fourni par la fourche de détection, caractérise l'alternance entre les positions « ouverte » (signal créneau maximal et type 2) et « fermée » (signal créneau maximal et type 1 ou bien signal créneau minimal) du chopper. Par

convention, un délai Δt=0 correspond à une configuration du système laser et chopper qui laisse passer tout le paquet d'agrégats.

Partant de l'hypothèse du jet d'agrégat inhomogène décrite précédemment, on examine l'effet du chopper pour différents délais temporels *Dt* entre les déclenchements du chopper et du laser. Si Δt est de l'ordre de -3 ms, alors seul le début de la distribution côté gauche traverse. S'il est de l'ordre de 3 ms, c'est la queue de la distribution qui traverse, et on détecte un taux de dépôt maximal pour Δt=0. Si l'hypothèse sur l'organisation de la distribution en taille des nanoparticules dans le jet est effective (les plus petites devant, les plus grosses derrière), alors on aura réalisé des dépôts contenant des agrégats plus petits avec le chopper pour un retard de -3 ms que pour un retard de 3 ms.

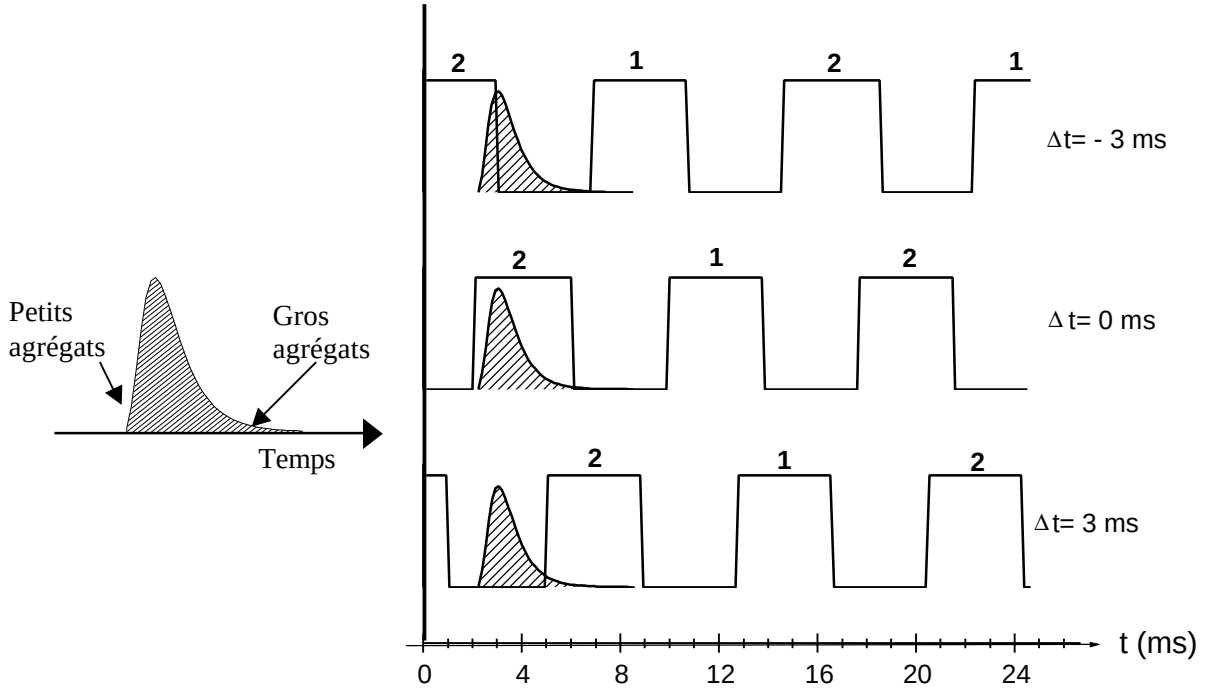

Figure I-19 : Exemples de configuration pour l'utilisation du chopper. D**t est le temps entre les déclenchements du chopper et du laser et t le temps d'arrivée au niveau du chopper, en ms. La partie gauche de la figure rappelle l'hypothèse selon laquelle les agrégats les plus gros sortent de la source après les plus petits. La période du chopper est arrondie à 8 ms, par commodité.**

c) Résultats expérimentaux pour le platine et l'or

Avec ce chopper, nous avons réalisé des dépôts d'épaisseurs identiques d'agrégats d'or, à une même pression de gaz dans la source, sur des grilles carbonées afin de déterminer la distribution de taille des agrégats dans l'échantillon. Ces premiers essais, effectués à température ambiante, n'ayant pas été concluant, nous avons effectué des dépôts d'agrégats de platine en matrice d'alumine sur substrat refroidi à la température de l'azote liquide, pour limiter les effets de coalescence. Notons que, dans le cas du platine, aucune des configurations ne laisse passer l'ensemble du paquet. En effet, le taux d'agrégats détecté sur la microbalance à quartz varie peu (de l'ordre de 20%) selon qu'on se place dans une configuration qui devrait laisser passer tout le jet ou seulement la queue, ou le début de la distribution. Le paquet d'agrégats de platine produits dans notre source à vaporisation laser à jet continu de gaz est donc très étalé.

Pour chaque série, les agrégats contenus dans le premier échantillon proviennent de la queue de la distribution (*Dt positif*), tandis que les agrégats du second échantillon proviennent du début la distribution (*D t négatifs*). Le choix quantitatif du délai *D t* est effectué après observation de la courbe expérimentale du taux d'agrégats détectés sur la microbalance à quartz en fonction du délai, de façon à avoir un taux d'agrégats déposés suffisant pour une observation probante. Les histogrammes de tailles sont peu différents suivant le Δt comme on peut le constater sur la Figure I-20 dans le cas d'agrégats de platine. Celui correspondant à la queue de distribution du jet d'agrégats semble contenir plus de grosses particules que celui correspondant au début de cette distribution, ce qui explique la légère différence de taille moyenne (dans le cas de l'or, on a obtenu respectivement 3.48 nm et 3.12 nm de diamètre), mais cet écart n'est pas suffisamment significatif et ne permet pas de conclure que la queue de distribution contient des agrégats de tailles nettement plus importantes que le début.

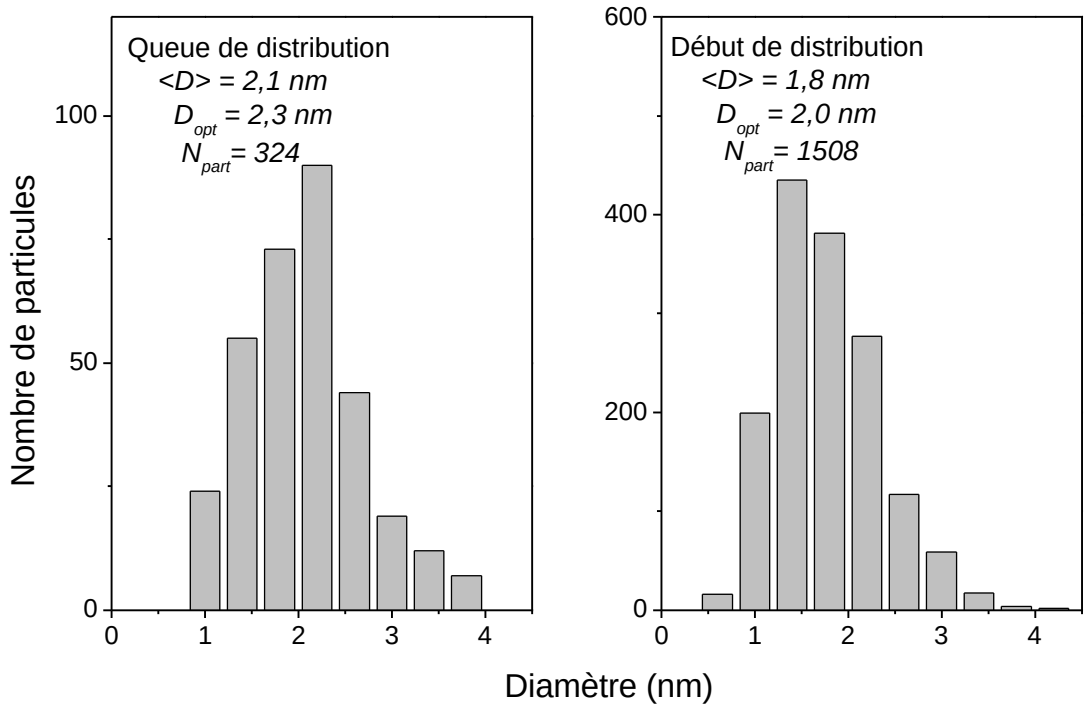

Figure I-20 : Histogrammes de taille des agrégats de platine préparés avec le chopper, réalisés par la méthode manuelle. Le premier correspond à la queue de distribution du jet d'agrégats, tandis que le second correspond au début de la distribution.

D'après les résultats de cette étude, il n'est pas possible de conclure à propos de l'hypothèse selon laquelle les plus gros agrégats sont formés après les plus petits dans la source. L'effet observé n'est pas suffisamment intense pour pouvoir faire du tri en masse. Mais peut-être cet effet existe-t-il à un niveau plus fin. Malheureusement, si on sélectionnait une partie encore plus à l'extrême du paquet, le signal détecté sur la microbalance serait trop faible pour être isolé du bruit de fond de l'appareil. A ce titre, le chopper ne constitue pas un moyen suffisant pour affiner la distribution de taille des nanoparticules dans nos échantillons. Cependant, il permet bien de tronquer une partie du jet d'agrégats de manière contrôlée et reproductible et donc de diminuer l'intensité du jet d'agrégats. Il est donc utile pour réaliser des échantillons très dilués.

D. Etude de la réponse optique par spectrométrie d'absorption

1. Spectrométrie d'absorption UV-Vis

Nous effectuons des mesures de spectrophotométrie d'absorption. Les échantillons préparés sont constitués d'un film mince nanocomposite d'environ 3000 Å composé d'agrégats et de matrice (transparente dans notre domaine spectral d'étude), déposé sur un substrat de suprasil (matériau également transparent). Nous utilisons un spectrophotomètre différentiel (une lame séparatrice partage un faisceau en deux faisceaux identiques) pour limiter les effets de fluctuation de la température, de la lampe et de chemin optique. Le schéma de cet appareil est représenté en Figure I-21. On mesure la transmission *T* puis la réponse est normalisée par rapport à un signal de référence (pris sur une zone de l'échantillon ne comportant que de l'alumine sur du suprasil).

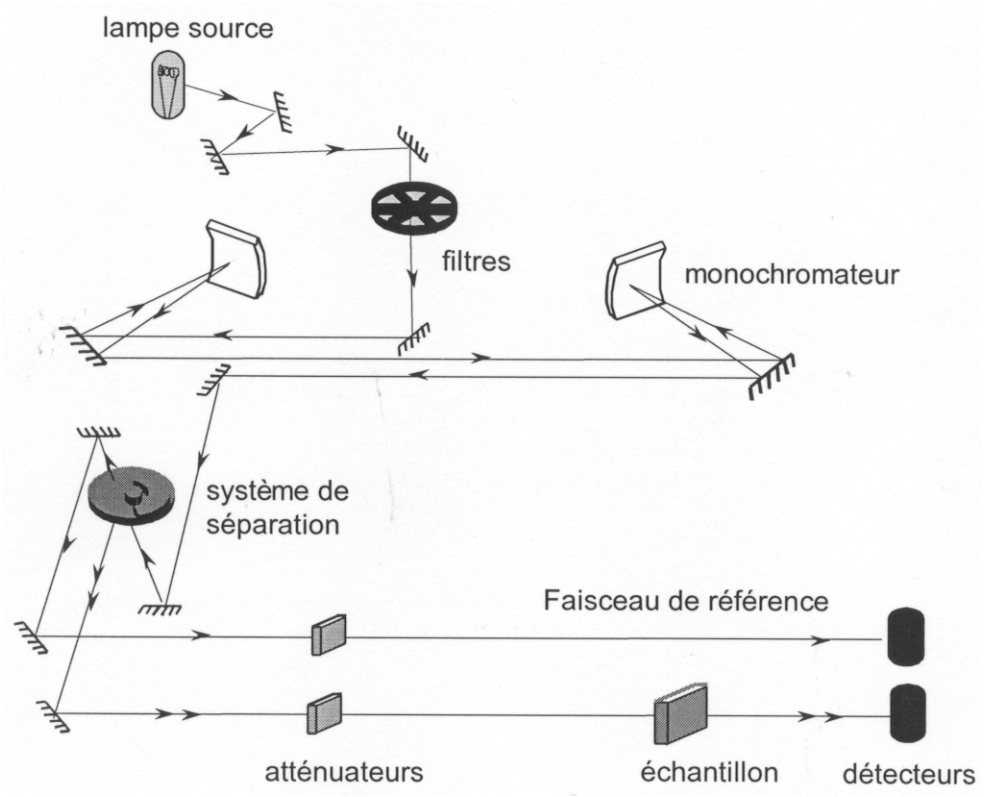

Figure I-21 : Schéma de fonctionnement du spectrophotomètre UV-visible Perkin-Elmer en mode transmission. Le faisceau initial est séparé en deux parties. Le détecteur enregistre le signal de la cellule de référence et celui provenant de l'échantillon.

Pour pouvoir comparer les spectres d'absorption de différents échantillons entre eux, nous faisons le lien entre la transmission et le coefficient d'absorption, suivant la formule de Beer-Lambert suivante :

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-K_{abs} \cdot e} \quad \Leftrightarrow \quad K_{abs} = -\frac{\ln(T)}{e}$$ **Équation I-3**

où I et I_0 sont les intensités du flux lumineux respectivement transmis et incident et e désigne l'épaisseur moyenne mesurée par « talystep ». Cette formule n'est utilisable que s'il est possible de négliger la réflexion de la lumière par l'échantillon. Nous discuterons de cette hypothèse dans la suite. A titre d'exemple, la Figure I-22 présente des spectres d'absorption pour des agrégats d'or et d'argent en matrice d'alumine, résultats qui figurent dans la thèse de B. Palpant [13].

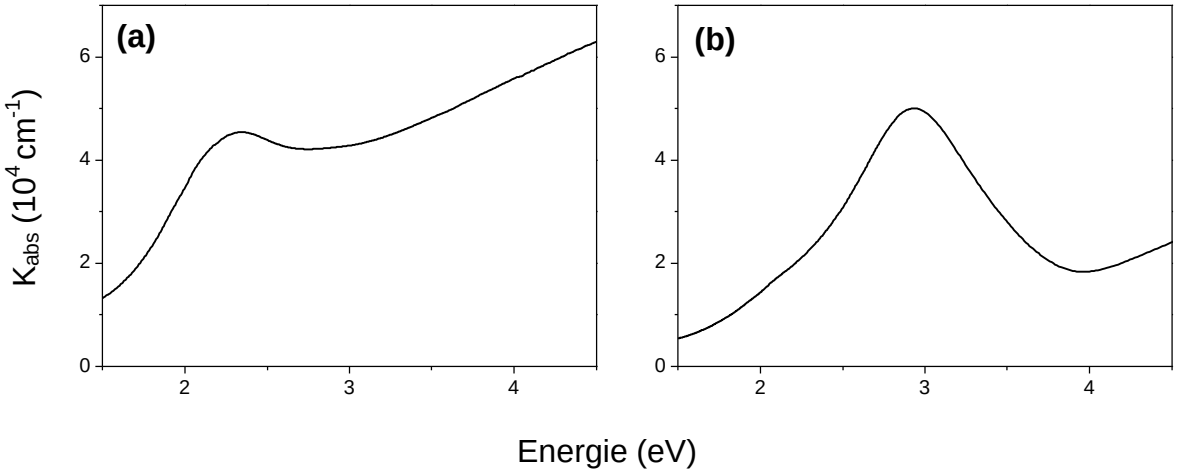

Figure I-22 : Spectres d'absorption de films minces composés d'agrégats d'or (a) et d'argent (b) en matrice d'alumine, de 4,5 nm de diamètre optique moyen.

Les spectres d'absorption expérimentaux présentent une bande de résonance qui est la signature de la résonance plasmon de surface. L'augmentation du coefficient d'absorption dans l'UV est due aux transitions interbandes, c'est-à-dire à l'excitation des électrons de la bande *d* vers les niveaux vides au-dessus de l'énergie de Fermi.

2. La matrice d'alumine

La matrice diélectrique, constituée d'alumine évaporée par le canon à électrons ($T_{évaporation}$=2100°C) et déposée sur un substrat a été étudiée pendant la thèse de B. Palpant[13].

Elle est amorphe (d'après des observations par MET). Des mesures de RBS ont montré que la matrice déposée est constituée d'un mélange d'alumine et d'oxygène, ce qui donnerait en moyenne une sur-stœchiométrie en oxygène : $Al_2O_{3.2}$. Par comparaison de l'épaisseur réelle de l'échantillon, mesurée par talystep et de l'épaisseur équivalente déduite des mesures de RBS ou des microbalances à quartz, et en supposant que la densité est celle de l'alumine anodique, on évalue la porosité de la matrice aux alentours de 45 à 50% en volume, suivant la vitesse de dépôt de l'alumine. Par commodité, nous ferons référence à l'alumine évaporée par un canon à électron sous le terme d'alumine poreuse. Sa fonction diélectrique a été calculée à partir des mesures d'ellipsométrie entre 1,8 et 5,1 eV. Elle dépend de la porosité de l'échantillon et sa valeur moyenne est d'environ 2,7, comme on le voit sur la Figure I-23.

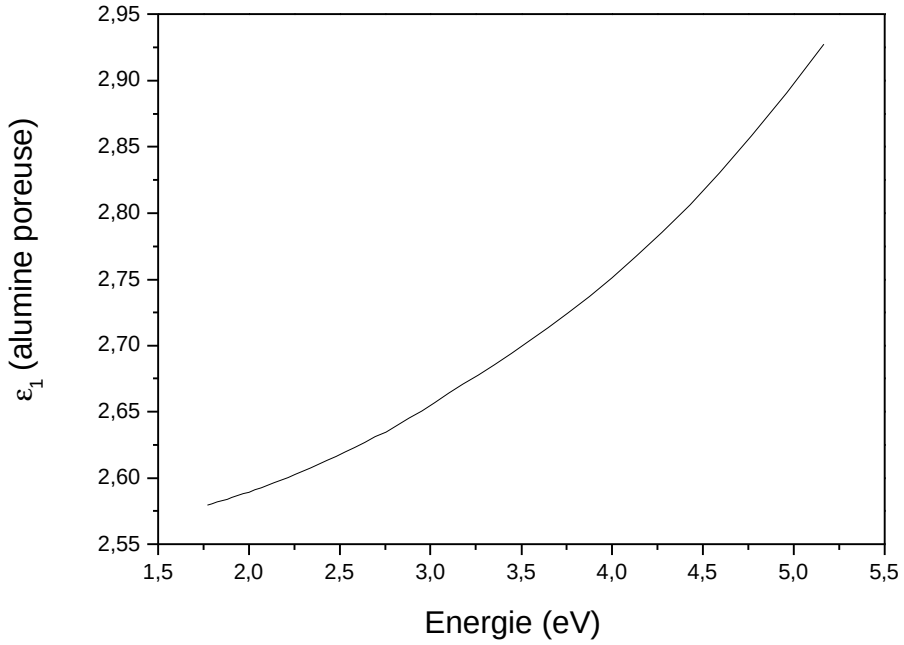

Figure I-23 : Fonction diélectrique expérimentale $e = e_1 + i\, e_2$ **(**e_2**=0 car la matrice n'est pas absorbante) de l'alumine poreuse évaporée par un canon à électrons.**

Nous n'avons pas pu étudier l'alumine seule sur substrat refroidi comme cela avait été fait à température ambiante, car l'alumine se dépose sous forme colonnaire sur le substrat et elle nécessite une rugosité de surface, un agrégat par exemple, pour s'accrocher à la surface. Cependant, les spectres d'absorption d'un échantillon d'alumine pure préparé à température ambiante et ceux de zones sans agrégat de l'échantillon sur substrat refroidi sont identiques (cf. Figure I-24) , ce qui nous permet de supposer que les propriétés optiques de l'alumine sont les mêmes dans toute notre étude, à basse température comme à température

ambiante. Notons que des phénomènes d'interférences liés à la structure en couches de nos échantillons peuvent introduire des modulations dans les spectres d'absorption (cf. Figure I-24) et la remontée de l'absorption dans l'UV s'apparente à une diffusion de Mie par des grains d'alumine.

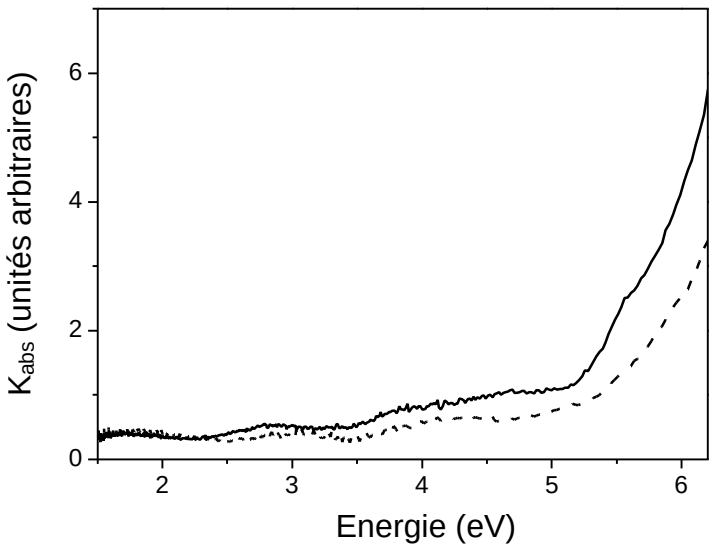

Figure I-24 : Comparaison des spectres d'absorption expérimentaux d'un film mince (environ 340 nm d'épaisseur) d'alumine seule déposée sur un substrat de suprasil à température ambiante (en trait pointillé) et à la température de l'azote liquide (en trait plein).

3. Mesure de la transmission en incidence de Brewster

Les spectres d'absorption expérimentaux sont des spectres en transmission d'un échantillon mince multicouches, composé d'un film mince nanocomposite déposé sur un substrat. Il faut tenir compte du facteur de réflexion dans nos couches, contrairement à ce qui est proposé avec l'équation I-9. La mesurer pour chaque échantillon, exactement au même endroit que la transmission serait trop compliqué. Nous allons modéliser cet échantillon afin de visualiser les effets optiques liés à sa morphologie et faire ressortir des effets purement liés aux agrégats. Dans ce modèle, on doit tenir compte de la réponse du substrat et de la matrice, des pertes par réflexion aux interfaces, des effets d'interférences dans la couche mince ainsi que de l'absorption dans le film mince, due aux particules métalliques.

a) Modèle multicouches

Notre système optique est un milieu stratifié, constitué d'une succession d'interfaces planes correspondant à un empilement de différentes couches (cf. Figure I-25) : le film mince nanocomposite et le substrat (suprasil) plus épais entre deux volumes semi-infinis d'air. On note q_0 l'angle d'incidence entre l'onde lumineuse et la normale à la surface du système optique. q_1, q_2 *et* q_3 désignent les angles entre la normale à la surface de l'échantillon et les ondes lumineuses transmises dans le film, dans le suprasil et dans l'air. Les lois de la réflexion et de la réfraction permettent d'écrire, algébriquement, que :

$$n_0 \sin\theta_0 = \tilde{n}_1 \sin\theta_1 = n_2 \sin\theta_2 = n_0 \sin\theta_3 \qquad \textbf{Équation I-4}$$

où n_0 et n_2 sont les indices optiques réels de l'air et du suprasil et $\tilde{n}_1$ l'indice complexe du milieu effectif caractérisant le film nanocomposite absorbant.

On a donc : $q_3 = q_0$, et $\sin q_1$ est un nombre complexe.

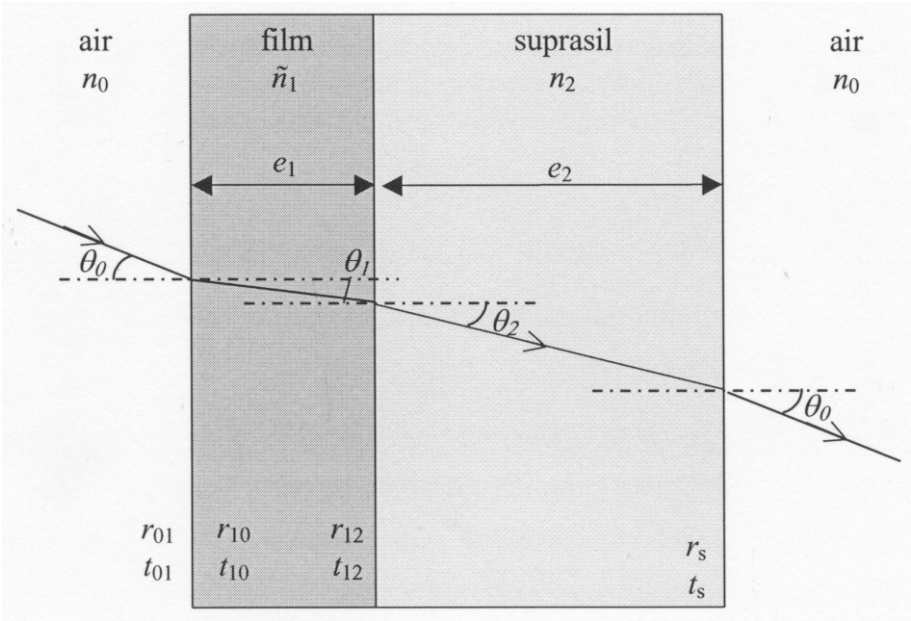

Figure I-25 : Schéma du modèle optique multicouches pour l'analyse des mesures en transmission. r et t désignent les coefficients de réflexion et transmission à chaque interface.

Si on compare les différentes épaisseurs du film mince nanocomposite (environ 300 nm) et du substrat (1 mm) avec la longueur de cohérence du faisceau incident (environ 3 mm), on peut dire que des interférences auront lieu dans la couche mince uniquement. Nous

avons étudié la transmission et la réflexion d'un échantillon suivant un modèle multi-couches dont une strate est absorbante[27].

(1) Coefficient de Fresnel à l'interface de deux milieux quelconques

Soient r et t les coefficients de réflexion et transmission à la surface de séparation de deux milieux i et j quelconques, définis comme les rapports entre les champs électriques respectivement réfléchis et transmis par la surface et le champ électrique incident. Les vecteurs champ électrique sont décomposés suivant leurs composantes parallèles (p) et perpendiculaires (s) au plan d'incidence, comme l'illustre la Figure I-26.

Polarisation p **Polarisation s**

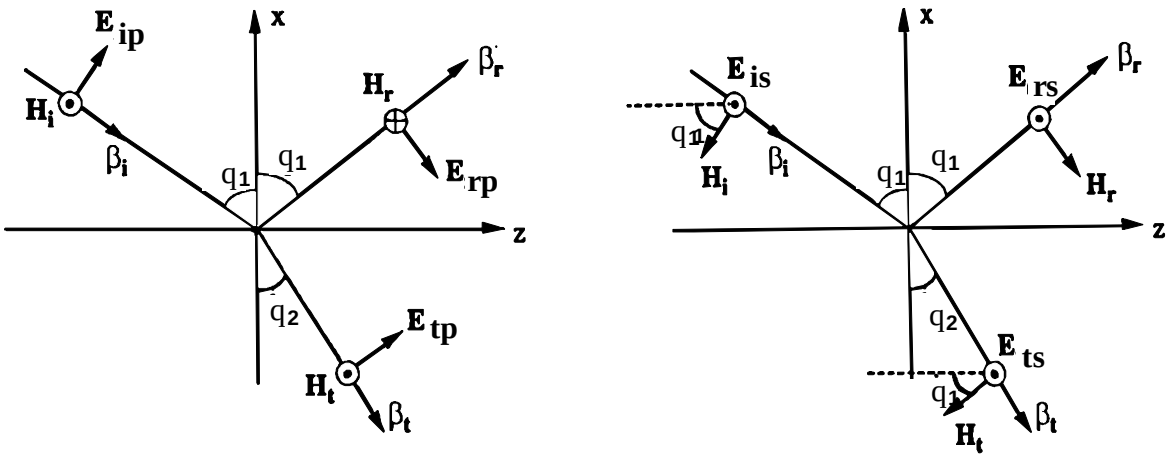

Figure I-26 : Schéma des champs électromagnétiques incidents (i), transmis (t) et réfléchis (r) à une interface entre deux milieux 1 et 2, suivant la polarisation (p) parallèle ou (s) perpendiculaire au plan d'incidence respectivement à gauche et à droite.

En appliquant les conditions de passage pour le champ électromagnétique solution des équations de Maxwell, on obtient les coefficients complexes, suivant la polarisation p ou s du champ électrique :

$$r_{ijp} = \frac{\frac{1}{\tilde{n}_i}\cos\theta_i - \frac{1}{\tilde{n}_j}\cos\theta_j}{\frac{1}{\tilde{n}_i}\cos\theta_i + \frac{1}{\tilde{n}_j}\cos\theta_j} \quad , \quad r_{ijs} = \frac{\tilde{n}_i\cos\theta_i - \tilde{n}_j\cos\theta_j}{\tilde{n}_i\cos\theta_i + \tilde{n}_j\cos\theta_j}$$

$$t_{ijp} = \frac{\frac{2}{\tilde{n}_i}\cos\theta_i}{\frac{1}{\tilde{n}_i}\cos\theta_i + \frac{1}{\tilde{n}_j}\cos\theta_j} \quad , \quad t_{ijs} = \frac{2\,\tilde{n}_i\cos\theta_i}{\tilde{n}_i\cos\theta_i + \tilde{n}_j\cos\theta_j}$$

Entre deux milieux non absorbants d'indices optiques n_0 et n_1, la composante parallèle au plan d'incidence du coefficient de réflexion s'annule pour un angle d'incidence θ_B tel que $\tan(i_B) = \frac{n_1}{n_0}$, appelé angle d'incidence de Brewster.

Notons que, dans nos échantillons, le film nanocomposite est un milieu absorbant, d'indice complexe $\tilde{n}_1$, donc $\cos\theta_1$ est complexe et s'exprime, d'après l'équation I-10, par :

$$\cos\theta_1 = \sqrt{1 - \left(\frac{n_0 \sin\theta_0}{\tilde{n}_1}\right)^2}$$

(2) Coefficients de Fresnel aux interfaces de la couche mince

L'épaisseur du film mince nanocomposite étant du même ordre de grandeur que la longueur d'onde de l'onde incidente, des phénomènes d'interférences auront donc lieu dans le film. Le calcul de la transmission et de la réflexion à travers le film mince revient à sommer les amplitudes des ondes issues des réflexions multiples aux interfaces (cf. Figure I-27). On appelle t_f et r_f les coefficients de transmission et de réflexion complexes du film mince entre deux milieux semi-infinis d'indice de réfraction n_0 et n_2, pour une polarisation donnée (*p ou s*) quand la lumière se propage en sens direct. On montre que :

$$r_f = r_{01} + t_{01}\, e^{i\beta}\, r_{12}\, e^{i\beta}\, t_{10} + \ldots$$

$$t_f = t_{01}\, e^{i\beta}\, t_{12} + t_{01}\,(e^{i\beta}\, r_{12}\, e^{i\beta}\, r_{10}\, e^{i\beta})\, t_{12} + \ldots$$

Après quelques lignes de calcul, on obtient :

$$r_f = \frac{r_{01} + r_{12} \cdot e^{2i\beta}}{1 + r_{01} \cdot r_{12} \cdot e^{2i\beta}}$$

$$t_f = \frac{t_{01} \cdot t_{12} \cdot e^{i\beta}}{1 + r_{01} \cdot r_{12} \cdot e^{2i\beta}}$$

où l'on a posé : $\beta = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \tilde{n}_1 \; e_1 \cdot \cos\theta_1$.

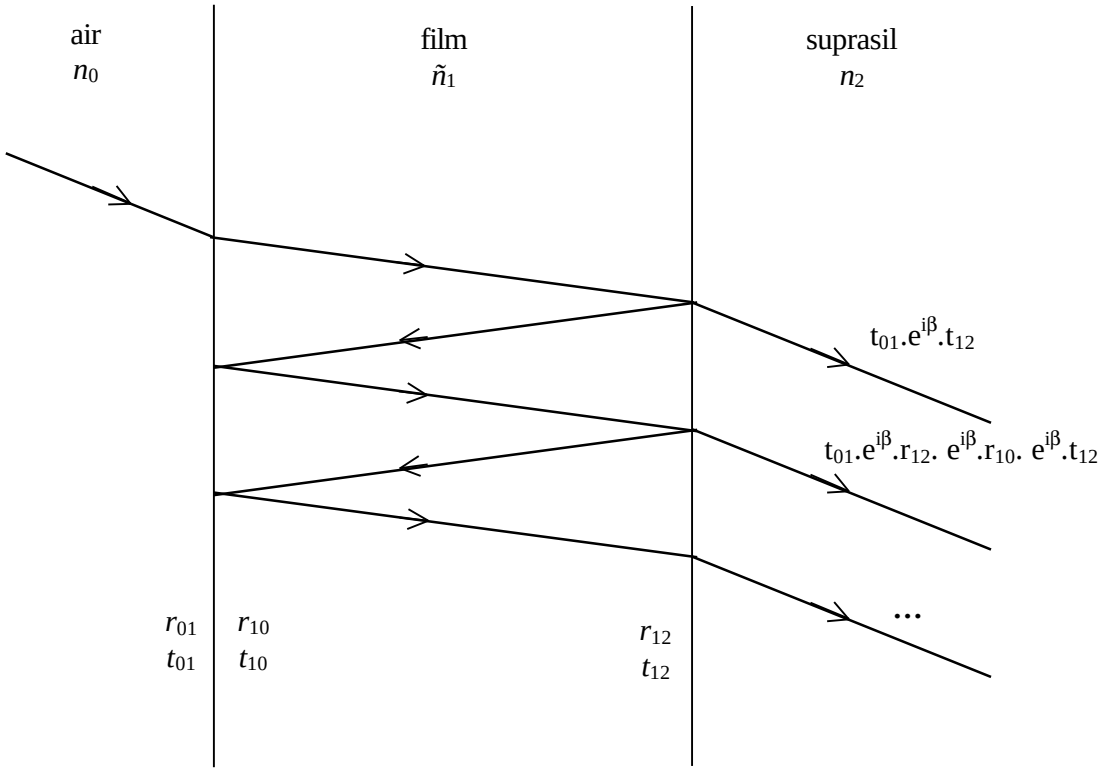

Figure I-27 : Réflexions multiples aux interfaces de la couche mince entre deux milieux semi-infinis d'indice de réfraction n_0 et n_2. Exemple de somme des amplitudes des ondes pour le calcul du coefficient de transmission complexe t_f .

De même, r_f' et t_f' désignent les coefficients de réflexion et de transmission complexes du film mince quand la lumière se propage en sens inverse :

$$r_f' = -\frac{r_{12} + r_{01} \cdot e^{2i\beta}}{1 + r_{01} \cdot r_{12} \cdot e^{2i\beta}} \qquad \text{et} \qquad t_f' = \frac{t_{21} \cdot t_{10} \cdot e^{i\beta}}{1 + r_{01} \cdot r_{12} \cdot e^{2i\beta}}$$

(3) Transmittance et réflectance de l'échantillon global

L'épaisseur du substrat de suprasil étant de l'ordre de grandeur de la longueur de cohérence du faisceau incident, les phénomènes d'interférence ne sont pas visibles dans ce milieu. Le calcul revient donc à sommer les intensités des ondes dans le substrat. Les facteurs de réflexion en intensité seront notés R_f, R_f' pour le film mince et R_s pour le substrat de suprasil, pour une polarisation *P* de l'onde incidente. Les facteurs de transmission en intensité seront notés T_f^p, $T_f^{p'}$, T_f^s, $T_f^{s'}$ pour la couche mince, suivant la polarisation et T_s pour le substrat de suprasil, et s'expriment en fonction des coefficients du film mince calculés précédemment par :

$$R_f = |r_f|^2 \quad ; \quad R_f' = |r_f'|^2$$

$$T_f^s = \frac{n_2 \cos\theta_2}{n_0 \cos\theta_0} \cdot |t_f^s|^2 \quad ; \quad T_f^p = \frac{\cos\theta_2 / n_2}{\cos\theta_0 / n_0} \cdot |t_f^p|^2$$

$$T_f^{s'} = \frac{n_0 \cos\theta_0}{n_2 \cos\theta_2} \cdot |t_f^{s'}|^2 \quad ; \quad T_f^{p'} = \frac{\cos\theta_0 / n_0}{\cos\theta_2 / n_2} \cdot |t_f^{p'}|^2$$

$$R_s = |r_s|^2 = |r_{20}|^2$$

$T_s = 1 - R_s$ car les milieux 2 et 0 ne sont pas absorbants.

On somme les intensités dans le substrat (exemple de la transmission totale Figure I-28) et on obtient les facteurs totaux de réflexion et de transmission pour une polarisation p ou s donnée :

$$R = R_f + T_f . R_s . T_f' + T_f . R_s . R_f' . R_s . T_f' + \cdots$$

$$= R_f + T_f . T_f' . R_s \sum_{n=0}^{\infty} (R_f' R_s)^n$$

$$= R_f + \frac{T_f T_f' R_s}{1 - R_f' R_s}$$

$$T = T_f\, T_s \sum_{n=0}^{\infty} (R_f' R_s)^n$$

$$= \frac{T_f\,(1 - R_s)}{1 - R_f' R_s}$$

On peut montrer facilement qu'en incidence normale (q_0=0), les coefficients R et T sont identiques quelque soit la polarisation.

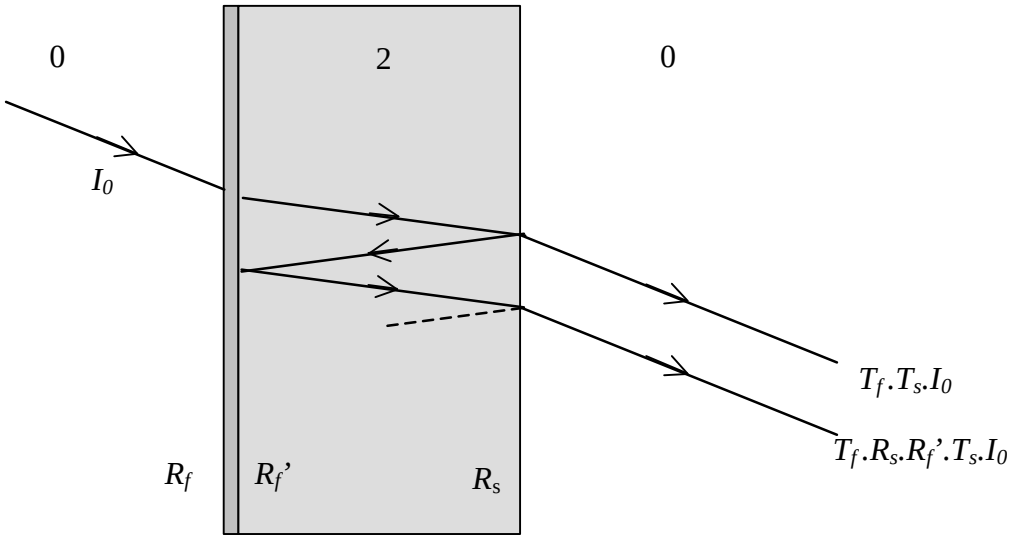

Figure I-28 : Calcul du coefficient total de transmission *T* de l'échantillon : on somme les intensités des ondes dans le substrat. I_0 est l'intensité de l'onde incidente.

b) Calculs multicouches pour un film d'alumine

La partie gauche de la Figure I-29 permet de comparer les coefficients d'absorption calculés pour un film mince (300 nm) d'alumine poreuse, déposé sur suprasil et étudié dans l'air pour un angle d'incidence entre l'onde lumineuse et la normale à la surface de l'échantillon pris nul ($q_0=0°$) ou égal à l'angle de Brewster pour un film d'alumine poreuse ($q_B=59°$ pour un indice moyen de 2,7) (milieu non-absorbant). La fonction diélectrique de l'alumine poreuse a été déterminée expérimentalement par B. Palpant[13] et la remontée dans l'UV qu'on peut observer expérimentalement est reproduite de façon ad hoc.

En incidence normale, des oscillations sont nettement visibles sur les spectres. Au contraire, en incidence de Brewster et polarisation p, parallèle au plan d'incidence, ces oscillations ne sont plus visibles. On voit également que la période des oscillations diminue

quand l'énergie augmente. On peut montrer que la période des oscillations est inversement proportionnelle à l'indice du film, or cet indice augmente avec l'énergie dans le cas de l'alumine poreuse ce qui explique cette évolution. Sur la partie droite de la Figure I-29 sont reportés les spectres d'absorption en incidence normale ($q_B=0°$), déterminés expérimentalement (trait noir) et calculé dans le modèle multicouches (trait gris) pour un film d'alumine poreuse. Les deux spectres présentent des oscillations marquées liées aux effets multicouches. Leurs périodes diffèrent ce qui est probablement dû à une différence d'épaisseur entre le film mince dans la zone sondée de l'échantillon et celui choisi pour le calcul. On voit également que l'alumine absorbe fortement dans l'UV. Pour améliorer l'acquisition des spectres et tenter d'isoler le signal lié aux agrégats, il est donc utile d'ôter aux spectres d'absorption expérimentaux cette contribution. C'est pourquoi dans la suite, les spectres expérimentaux en incidence de Brewster sont systématiquement réalisés avec une ligne de base sur l'alumine (l'intensité de la transmission due aux agrégats est celle de l'échantillon divisée par celle de l'alumine).

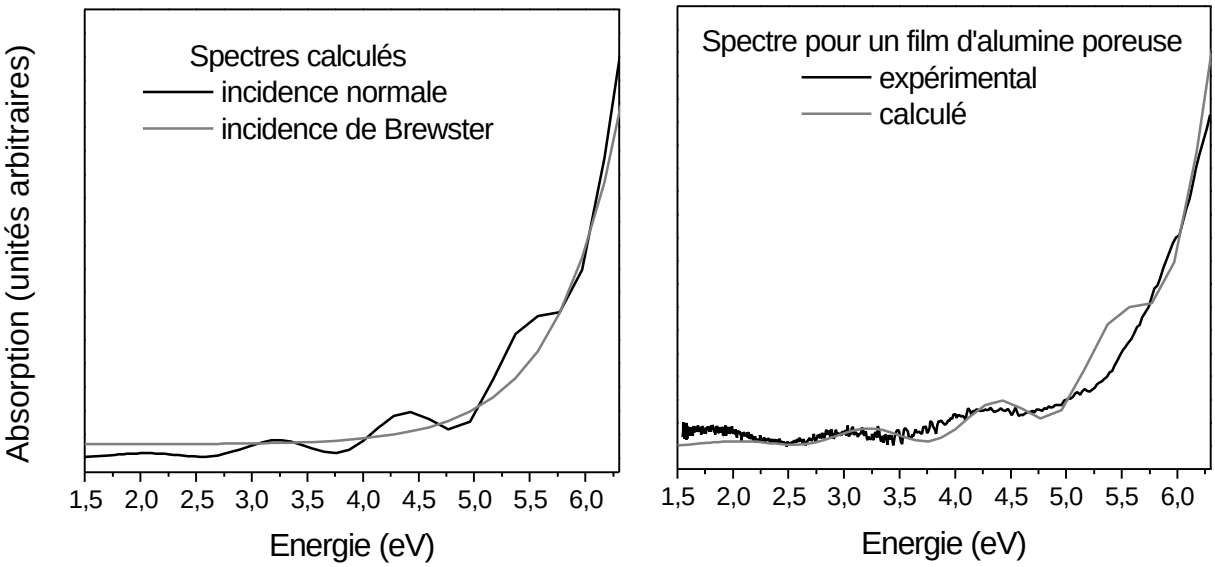

Figure I-29 : <u>A gauche</u> : Spectres d'absorption (d'après la loi de Beer-Lambert) calculés pour un film d'alumine poreuse en incidence normale ($q_1=0°$, noir) ou en incidence de Brewster ($q_1=59°$, gris). La montée de l'absorption dans l'UV est ajoutée de façon ad-hoc pour reproduire l'expérience. <u>A droite</u> : Spectres d'absorption calculés (en gris) et expérimental (en noir) pour un film d'alumine poreuse en incidence normale ($q_1=0°$, noir).

Pour s'affranchir des effets multicouches, nous avons choisi de faire l'acquisition des spectres expérimentaux à l'incidence de Brewster et en polarisation p. La Figure I-30 présente

les modifications apportées au schéma expérimental du spectrophotomètre commercial décrit précédemment (Figure I-21) : des polariseurs p sont placés sur les deux faisceaux et l'échantillon est monté sur un porte-échantillon de telle façon que le faisceau arrive à l'incidence de Brewster par rapport à la normale sur sa surface.

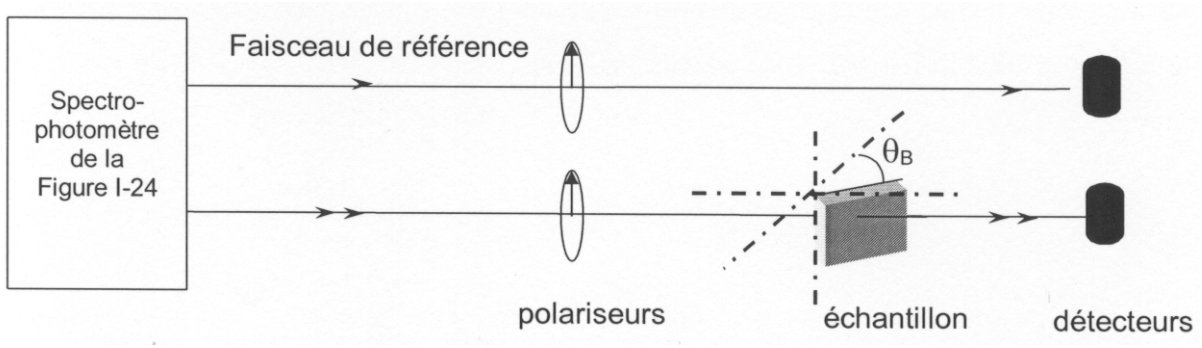

Figure I-30 : Schéma de principe de la partie modifiée du spectrophotomètre en mode transmission.

Ainsi, on a amélioré le protocole d'acquisition des spectres d'absorption de façon à isoler le signal lié aux agrégats dans l'échantillon multicouches contenant de l'alumine.

c) Le film mince nanocomposite : théorie de Maxwell-Garnett

Dans le cas d'agrégats enrobés de matrice, il faut modéliser la fonction diélectrique du film mince nanocomposite. Ce film, constitué d'agrégats métalliques dispersés dans un matrice de diélectrique, peut être décrit comme un milieu homogène fictif ayant les mêmes propriétés d'un point de vue macroscopique. C'est le concept de milieu effectif, applicable dans le cadre de l'approximation quasi-statique, c'est à dire pour des particules de diamètre inférieur à la longueur d'onde. La faible concentration volumique q en nanoparticules dans l'échantillon permet d'utiliser la théorie de Maxwell-Garnett, estimée valable pour une concentration inférieure à 10% en volume. Dans cette théorie, la fonction diélectrique du milieu effectif ε_{eff} est liée à celles du métal ε_{met} et de la matrice ε_m par la relation[28] :

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_m}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_m} = q\,\frac{\varepsilon_{met} - \varepsilon_m}{\varepsilon_{met} + 2\varepsilon_m}$$

Dans nos calculs, ε_m est la fonction diélectrique de l'alumine poreuse, déterminée expérimentalement par des mesures d'ellipsométrie[13] et ε_{met} est la fonction diélectrique des

agrégats, supposée identique au solide massif. On pourra déduire l'indice optique complexe $\tilde{n}_1$ du milieu effectif caractérisant le film nanocomposite absorbant grâce à la relation :

$$\varepsilon_{eff} = \tilde{n}_1^2 .$$

d) Film nanocomposite d'agrégats d'argent enrobés d'alumine

L'étude sur les agrégats d'or, d'argent, et leurs alliages était déjà aboutie lorsque nous avons modélisé l'échantillon multicouches. A travers l'exemple de l'argent, voyons si ces effets multicouches influencent notablement les spectres de transmission pour ces métaux.

La Figure I-32 présente les spectres en transmission et en réflexion calculés dans le modèle multicouche pour un échantillon d'agrégats d'argent en matrice d'alumine poreuse déposés sur un substrat de suprasil. Le calcul est réalisé pour deux conditions : le faisceau incident arrive soit perpendiculairement à la surface de l'échantillon (incidence dite « normale » ; $q_1=0°$), soit suivant l'angle de Brewster pour un film d'alumine poreuse $q_1=q_B$ par rapport à la normale et en polarisation p parallèle au plan d'incidence. Dans ce dernier cas, on s'attend à ce que le coefficient de réflexion soit négligeable. La fonction diélectrique du film mince est établie avec la théorie de Maxwell-Garnett : celle de l'alumine poreuse est prise constante, égale à la valeur moyenne des données expérimentales, soit ε_m=2,7 et on prend celle de l'argent massif[29] pour les agrégats. Le calcul correspond à un film contenant 1% d'argent en volume et de 200 nm d'épaisseur.

Le facteur de réflexion est beaucoup plus faible en incidence de Brewster qu'en incidence normale, comme on le voit à gauche et même quasiment négligeable. Dans cette dernière configuration, il n'est pourtant pas exactement nul car le film mince n'est pas un film d'alumine poreuse mais contient des agrégats d'un matériau absorbant (l'argent). Sa fonction diélectrique varie donc assez fortement avec l'énergie dans le domaine spectral d'étude. Or, le coefficient de réflexion n'est théoriquement nul que lorsque cette fonction diélectrique est proche de celle de l'alumine poreuse, soit environ 2,7, ce qui n'est pas le cas entre 2,5 et 3,0 eV, zone dans laquelle la partie réelle de la fonction diélectrique expérimentale de l'argent massif présente une forte discontinuité (cf. Figure II-2 du deuxième chapitre de la thèse).

Aux faibles énergies (E < 2,3 eV) la valeur absolue de la transmission en incidence normale est plus faible qu'en incidence de Brewster (cf. partie gauche de la figure), et on voit des oscillations sur le spectre en incidence normale. Dans la zone de la bande de résonance plasmon de surface, on n'observe pas de différence notable en intensité ou en forme entre les deux courbes. En regardant de plus près, on voit que l'énergie du maximum de la bande de résonance plasmon est légèrement plus petite en incidence normale qu'en incidence de Brewster (respectivement 2,85 et 2,86 eV).

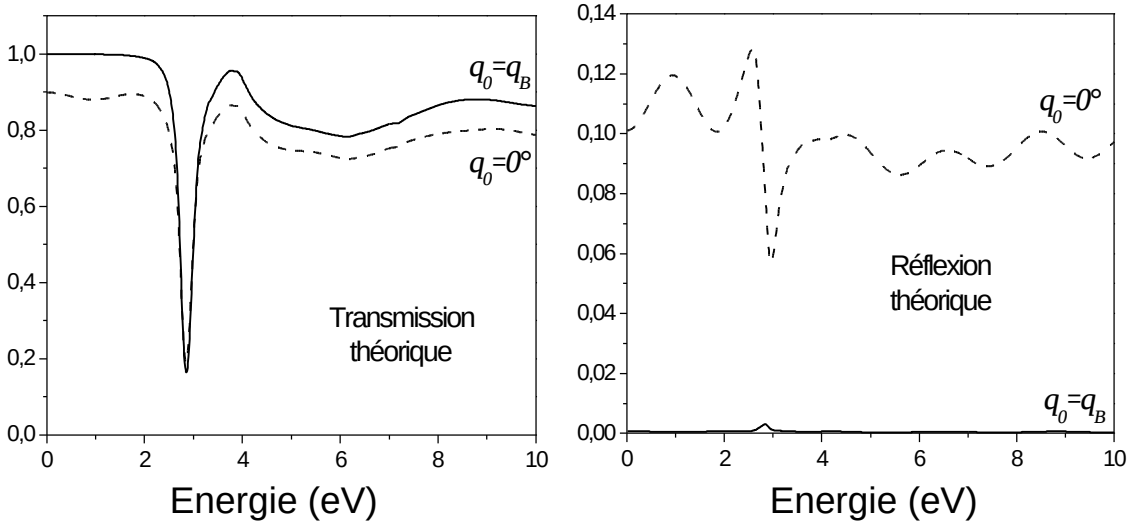

Figure I-31 : Coefficients de transmission et de réflexion théoriques d'un échantillon multicouches en incidence normale (*q_1=0°*, trait pointillé) ou en incidence de Brewster (*q_1=59°*, trait plein). L'échantillon est composé de 1% d'argent en volume dans un milieu diélectrique de constante diélectrique e_m=2,7 symbolisant l'alumine expérimentale, déposé sur suprasil et analysé dans l'air. Le champ électrique est dans le plan d'incidence (polarisation p).

On peut comparer les spectres en absorption expérimentaux et calculés dans le modèle multicouches en polarisation p et incidence de Brewster comme en incidence normale (cf Figure I-32). Les coefficients d'absorption sont calculés avec la loi de Beer-Lambert à partir de la transmission. Les spectres expérimentaux ne sont réalisés que sur une plage réduite d'énergie (1,5 à 4,5 eV) compte tenu de la qualité des polariseurs. On retrouve expérimentalement le comportement général prévu par le calcul : aux basses énergies, la valeur absolue de la transmission est plus faible en incidence normale qu'en incidence de Brewster et on voit une oscillation sur le spectre en incidence de Brewster. De plus, l'énergie du maximum de la bande de résonance plasmon de surface est plus petite en incidence

normale (2,93 eV) qu'en incidence de Brewster (2,96 eV). Ces effets sont plus prononcés expérimentalement que théoriquement, ce qui est probablement lié au fait que les bandes de résonances plasmon expérimentales sont moins intenses, en raison des effets inhomogènes (distributions de taille, de forme…), donc le rapport entre le signal et les oscillations est inégal.

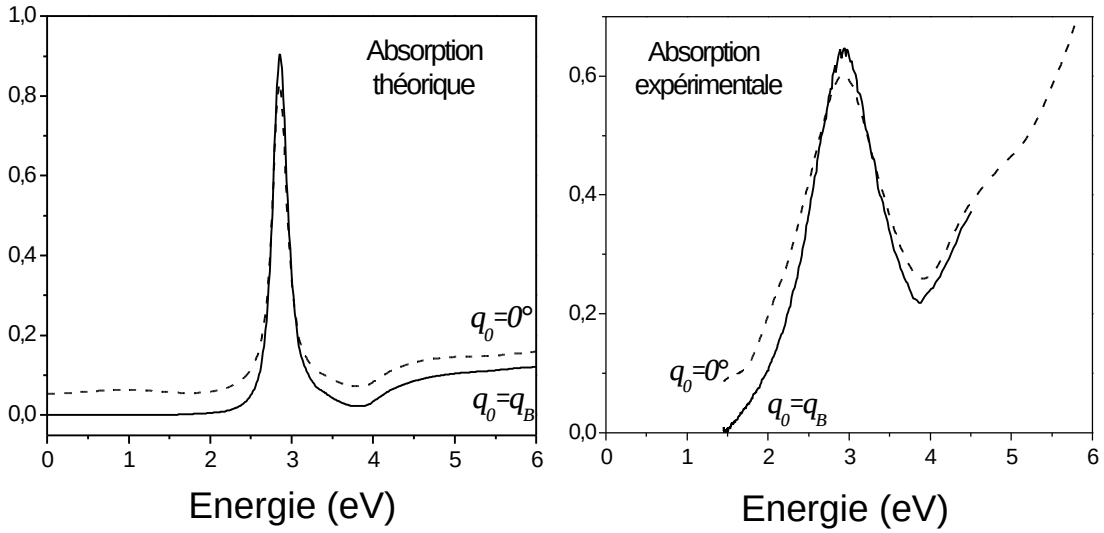

Figure I-32 : Coefficient d'absorption (calculés avec la loi de Beer-Lambert) expérimentaux (à droite) et calculés dans le modèle multicouches (à gauche) pour un échantillon d'agrégats d'argent (expérimentalement de 3 nm de diamètre moyen), enrobés de matrice d'alumine, déposés sur un substrat de suprasil et analysé dans l'air. Le calcul et la mesure sont réalisés en incidence normale (*q_1=0°*, trait pointillé) ou en incidence de Brewster (*q_1=59°*, trait plein).

On peut faire des observations identiques pour des films comportant des agrégats d'or ou d'or-argent. Suivant l'épaisseur de l'échantillon, les oscillations vont conduire à un décalage vers les basses ou hautes énergies de l'énergie de résonance plasmon de surface. Dans notre étude concernant les spectres optiques d'échantillons composés d'agrégats d'or, d'argent, et de leurs alliages, enrobés de matrice d'alumine poreuse et déposés sur un substrat de suprasil, on peut donc considérer que l'imprécision sur la position du maximum de la bande de résonance plasmon de surface est de l'ordre de 0,03 eV puisque les spectres expérimentaux ont été réalisés en incidence normale. L'ensemble de l'étude reste pourtant valable car les positions relatives des résonances plasmon entre elles sont respectées et la forme comme la largeur de la bande de résonance sont assez peu concernées par le changement d'angle d'incidence.

e) Film nanocomposite d'agrégats mixtes nickel-argent enrobés d'alumine

Pour un échantillon d'agrégats mixtes $(Ni_xAg_{1-x})_n$ en matrice d'alumine poreuse déposés sur un substrat de suprasil, on observe également des différences entre les spectres réalisés en incidence normale et ceux en incidence de Brewster et polarisation parallèle. La Figure I-33 illustre ce propos pour les proportions atomiques x=0,25 et x=0,5 de nickel dans l'agrégat. La fonction diélectrique de la matrice est prise constante dans le calcul, égale à 2,7, et le coefficient d'absorption est calculée à partir du coefficient de transmission en utilisant la loi de Beer-Lambert.

Le coefficient d'absorption calculé est présenté Figure I-33 pour x=0,75 (a) et x=0,5 (b). Les spectres présentent une bande centrée vers 3 eV, qu'on peut attribuer à la résonance plasmon de surface suivie d'une remontée de l'absorption aux plus hautes énergies due aux transitions interbandes. En incidence normale, on voit des oscillations quelle que soit la stœchiométrie x des agrégats. De plus, la bande de résonance est centrée vers des énergies plus basses qu'en incidence de Brewster. Par exemple, pour x=0,5, son maximum est situé à 2,91 eV en incidence normale et à 2,93 eV en incidence de Brewster. Remarquons qu'on ne peut pas raisonnablement affecter une valeur au maximum de la bande de résonance pour x=0,75 étudié en incidence de Brewster : une oscillation est visible dans la zone du maximum ce qui fausserait forcément la valeur.

Les spectres d'absorption expérimentaux sont tracés en (c) pour x=0,75 et en (d) pour x=0,5. Les fortes oscillations visibles en incidence normale pour ces deux stœchiométries rendent les spectres inutilisables, en particulier pour établir la valeur de l'énergie de résonance plasmon de surface. A l'inverse, en incidence de Brewster, les spectres sont lisses et on peut identifier un maximum dès que la bande est suffisamment nette. Qualitativement, la bande de résonance est située aux plus basses énergies en incidence normale qu'en incidence de Brewster.

Notons enfin que, contrairement à celle de l'argent, la bande de résonance plasmon de surface est large et amortie pour les agrégats Ni-Ag, aussi bien expérimentalement que théoriquement. Cet effet est d'autant plus marqué que la proportion de nickel dans l'agrégat est grande. L'acquisition des spectres en incidence de Brewster apporte réellement un plus dans ce type de spectres plus larges.

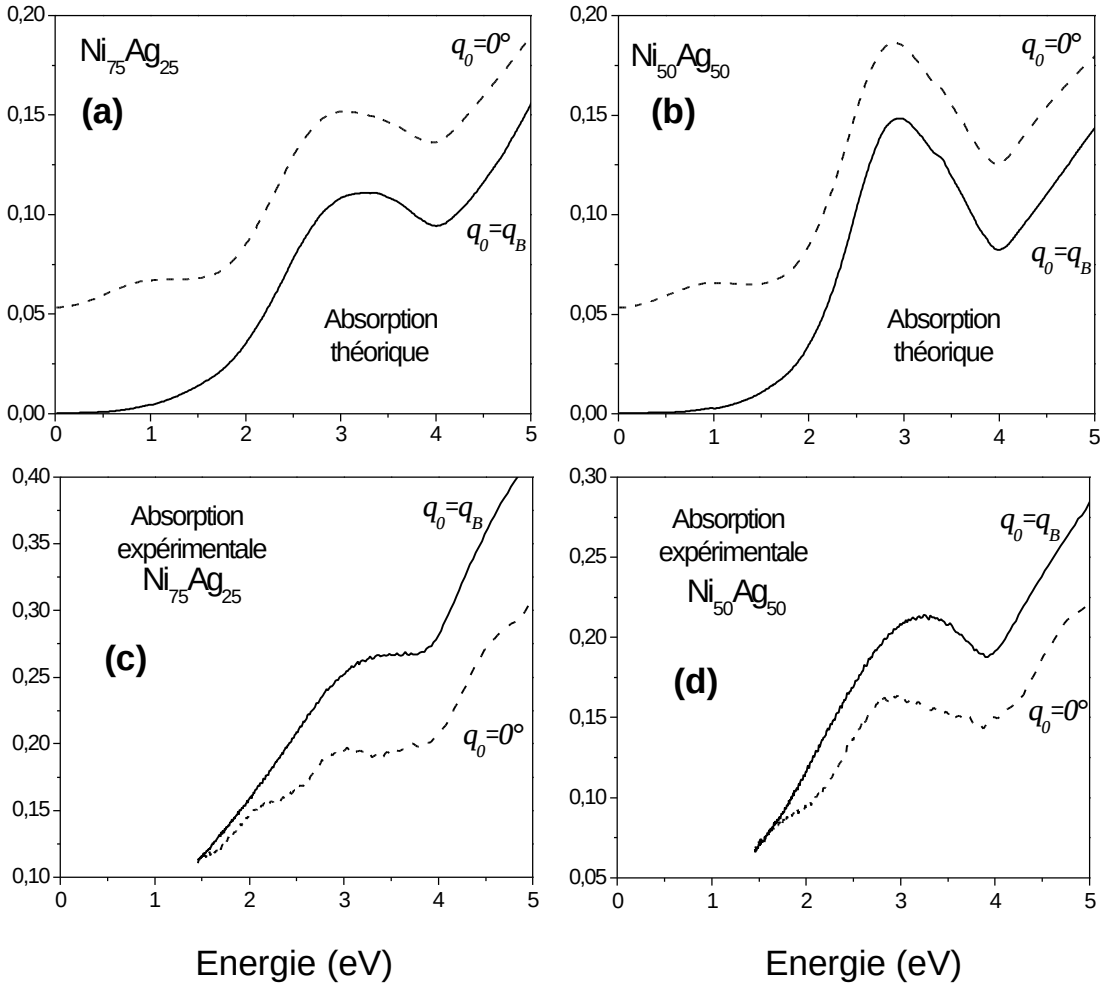

Figure I-33 : Coefficients de réflexion et d'absorption calculés et expérimentaux en incidence normale (*q_1=0°*, trait pointillé) et en incidence de Brewster (*q_1=59°*, trait plein), pour un échantillon multicouches contenant des agrégats $(Ni_{50}Ag_{50})_n$ (absorption calculée (b) ; absorption expérimentale (d)) ou $(Ni_{75}Ag_{25})_n$ (absorption calculée (a) et expérimentale (c)). Dans le calcul, la fonction diélectrique de la matrice est constante, égale à 2,7.

Les phénomènes de réflexion sur la surface de nos échantillons multicouches influent donc notablement sur les spectres d'absorption optique. Cependant, on a montré qu'on peut s'en affranchir en considérant qu'un faisceau lumineux polarisé p arrivant à l'incidence de Brewster sur la surface de l'échantillon. C'est pourquoi nous avons réalisé l'observation des spectres optiques en polarisation p, pour un faisceau incident faisant un angle d'environ q_B=59° avec la normale à l'échantillon pour la série Ni_xAg_{1-x} et toutes les suivantes : Pt_xAg_{1-x} et Co_xAg_{1-x} (x=0,25 ; 0,5 ; 0,75).

E. Conclusion

Nous savons donc préparer de façon contrôlée une grande variété de films minces d'agrégats noyés dans une matrice diélectrique en vue d'étudier leurs propriétés optiques. L'ensemble des techniques expérimentales de caractérisation de ces échantillons permet de bien connaître la morphologie des échantillons. Ainsi, nous allons utiliser des échantillons d'agrégats purs d'or, d'argent, de nickel comme d'agrégats mixtes $(Au_xAg_{1-x})_n$, $(Ni_xAg_{1-x})_n$, $(Pt_xAg_{1-x})_n$ et $(Co_xAg_{1-x})_n$ en matrice d'alumine poreuse, amorphe et sur-stœchiométrique en oxygène. Ils sont globalement sphériques et leur diamètre moyen varie entre 1,4 et 5 nm. Leur distribution de taille dans le film est assez étroite (la dispersion à mi-hauteur est d'environ 10%) et peut être encore améliorée par l'utilisation d'un substrat refroidi. La concentration volumique des nanoparticules, réparties de manière aléatoire dans la matrice, varie entre 2 et 6,5% et peut être réduite avec le chopper. L'acquisition des spectres expérimentaux a également été optimisée, nous pouvons donc maintenant étudier et comprendre les propriétés optiques de différents types d'agrégats.

Références du Chapitre I

1 : W. A. d. Heer, *Rev. Mod. Phys.* **65** (3), 611 (1993).

2 : K. Sattler, J. Mühlbach and E. Recknagel, *Phys. Rev. Let.* **45** (10), 821 (1980).

3 : R. A. Larsen, S. K. Neoh and D. R. Herschbach, *Rev. Sci. Instrum.* **45** , 1511 (1974).

4 : T. G. Dietz, M. A. Duncan, D. E. Powers and R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **74** (11), 6511 (1981).

5 : H. R. Siekmann, Ch. Lüder, J. Faehrmann, H. O. Lutz and K. H. Meiwes-Broer, *Z. Phys. D* **20** , 417 (1991).

6 : P. Fayet, J. P. Wolf and L. Wöste, *Phys. Rev. B* **33** (10), 6792 (1986).

7 : W. Begemann, K. H. Meiwes-Broer and H. O. Lutz, *Phys. Rev. Lett.* **56** (21), 2248 (1986).

8 : W. A. Saunders and S. Fredrigo, *Chem. Phys. Lett.* **156** , 14 (1989).

9 : P. Sudraud, C. Collinex and J. v. d. Walle, *J. Phys. D* **13** , L203 (1979).

10 : P. Milani and W. A. d. Heer, *Rev. Sci. Instrum* **61** (7), 1835 (1990).

11 : R. E. Smalley, *Laser Chem.* **2** , 167 (1983).

12 : M. Pellarin, J. L. Vialle, J. Lermé, F. Valadier, B. Baguenard, J. Blanc and M. Broyer, *Journal de Physique IV, Colloque C7, supplément au Journal de physique III* **1** , C7-725 (1991).

13 : B. Palpant, *Effets de taille dans la réponse optique d'agrégats de métaux nobles en matrice : Etude expérimentale et interprétation théorique*, Thèse de doctorat, (1998) N° 214-98.

14 : M. Pellarin, E. Cottancin, J. Lermé, J. L. Vialle, J. P. Wolf, M. Broyer, V. Paillard, V. Dupuis, A. Perez, J. P. Perez, J. Tuaillon and P. Mélinon, *Chem. Phys. Let.* **224** , 338 (1994).

15 : S. C. Richtsmeier, E. K. Parks, K. Liu, L. G. Pobo and S. J. Riley, *J. Chem. Phys.* **82** (8), 3659 (1985).

16 : E. K. Parks, B. H. Weiller, P. S. Bechthold, W. F. Hoffman, G. C. Nieman, L. G. Pobo and S. J. Riley, *J. Chem. Phys.* **88** (3), 1622 (1988).

17 : A. Perez, P. Mélinon, V. Dupuis, P. Jensen, B. Prével, J. Tuaillon, L. Bardotti, C. Martet, M. Treilleux, M. Broyer, M. Pellarin, J. L. Vialle, B. Palpant and J. Lermé, *J. Phys. D* **30** , 709 (1997).

18 : U. Zimmermann, N. Malinowski, U. Näher, S. Frank and T. P. Martin, *Z. Phys. D* **31** , 85 (1994).

19 : C. Magnan, *Traité de microscopie électronique, vol. 1 et 2* (Hermann, Paris, 1961).

20 : J.-P. Eberhart, *Analyse structurale et chimique des matériaux* (Dunod, Paris, 1989).

21 : J. R. Tesmer and M. Nastasi, *Handbook of modern ion beam materials analysis* (Material Research Society, Pittsburg, Pennsylvania, 1995).

22 : L. Landau and E. Lifchitz, *Physique théorique, Tome I : Mécanique* (Editions MIR, Moscou, 1969).

23 : C. Cohen-Tannoudji, B. Diu and F. Laloë, *Mécanique quantique, Tome II* (Hermann, Paris, 1996).

24 : H. Shi, L. Zhang and W. Cai, *J. of Appl. Phys.* **87** (3), 1572-1574 (2000).

25 : S. Link, Z. L. Wang and M. A. El-Sayed, *J. Chem. Phys.* **103** , 3529-3533 (1999).

26 : C. Voisin, D. Christifilos, N. D. Fatti, F. Vallée, B. Prével, E. Cottancin, J. Lermé, M. Pellarin and M. Broyer, *Phys. Rev. Lett.* **85** (10), 2200 (2000).

27 : M. Born and E. Wolf, *Principles of optics : Electromagnetic Theory of propagation interference and diffraction of light.* (Pergamon press, Oxford ; London, 1964.).

28 : S. Berthier, *Optique des milieux nanocomposites* (polytechnica, 1993).

29 : E. D. Palik, *Handbook of optical constants of solids* (Academic Press, 1985/1991).

Chapitre II :

Modélisation

Chapitre II : Modélisation

Ce chapitre présente les différents modèles que nous avons utilisés pour interpréter la réponse optique d'agrégats de métaux nobles en matrice d'alumine. Après avoir rappelé les bases théoriques concernant le solide massif métallique, nous nous concentrerons sur les métaux nobles et leurs spécificités. Dans un premier temps, nous décrirons un modèle classique dans l'approximation quasi-statique utilisé pour comprendre les spectres d'absorption expérimentaux d'agrégats de métaux simples, ou bi-métalliques sous forme « core-shell ». Dans un deuxième temps, nous présenterons un modèle semi-quantique plus complet rendant compte de l'évolution des propriétés optiques des agrégats avec leur taille. Enfin, dans un troisième temps, nous discuterons de la validité de ces modèles en les confrontant aux résultats expérimentaux. On verra que la théorie classique constitue une première approximation convenable des résultats, moyennant quelques hypothèses, mais qu'il faut utiliser un modèle semi-quantique pour appréhender correctement l'ensemble du problème, en particulier les effets de la taille des agrégats.

A. Réponse optique d'une sphère métallique : point de vue classique

Dans cette partie, les formules sont données pour des unités prises dans le système international (SI).

1. Le solide massif métallique

a) Fonction diélectrique

On considère un métal massif homogène au sein duquel règne un champ électromagnétique macroscopique $\vec{E}$. Ce champ créé un déplacement du cortège électronique par rapport à sa position d'équilibre ; on dit que le matériau est polarisé et on note $\vec{P}$ sa polarisation électrique macroscopique, vecteur somme des moments dipolaires microscopiques du milieu. On introduit le vecteur déplacement électrique $\vec{D}$, encore appelé induction électrique, défini en fonction du champ électrique et de la polarisation par :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$$ **Équation II-1**

La quantité ε_0 est la permittivité du vide.

On suppose qu'on est dans le cas d'un milieu matériel isotrope linéaire, la polarisation est alors directement proportionnelle au champ électrique :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E}$$

χ désigne la susceptibilité diélectrique du milieu. La fonction diélectrique ε du milieu est la quantité qui relie le déplacement électrique au champ électromagnétique :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon \vec{E}$$ **Équation II-2**

Cette dernière est alors reliée à la susceptibilité diélectrique par : $\varepsilon = 1 + \chi$.

A partir des équations II-1 et II-2, on obtient une expression de la fonction diélectrique en fonction des normes des vecteurs polarisation et champ électromagnétique:

$$\varepsilon = 1 + \frac{P}{\varepsilon_0 E}$$ **Équation II-3**

Cette fonction permet de décrire toutes les propriétés optiques des solides[1], en particulier les plasmons de volume. Elle est généralement complexe, de partie réelle ε_1 et imaginaire ε_2 :

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$$

b) Modèle de Drude et plasmon de volume

Nous allons étudier la réponse d'un métal à une onde électromagnétique dans le modèle de Drude[1,2]. Nous supposons que le métal massif peut être vu comme un ensemble de charges positives (les ions) immobiles et de charges négatives libres (les électrons de conduction) délocalisées dans tout le métal. La réponse macroscopique de ce gaz d'électrons à la perturbation extérieure est la somme des réponses individuelles de chaque électron. L'étude se ramène donc au comportement d'un seul électron.

Soit $\vec{E}(t)=\vec{E}_0\, e^{-i\omega t}$ le champ électrique total vu par un électron. Si on note t le temps de relaxation par collisions (électrons-électrons, électrons-phonons, électrons-défauts…), m_e la masse effective de l'électron et e sa charge, l'équation du mouvement d'un électron s'écrit :

$$m_e \frac{d^2\vec{r}}{dt^2} = -\frac{m_e}{\tau}\frac{d\vec{r}}{dt} - e\,\vec{E}_0\, e^{-i\omega t}$$

Dans cette équation, le deuxième terme est un terme d'amortissement lié aux différents processus de collisions cités ci-dessus. Une solution oscillante de cette équation est :

$$\vec{r} = \frac{e\vec{E}_0}{m_e\,\omega(\omega + i/\tau)}\, e^{-i\omega t} \qquad \textbf{Équation II-4}$$

Le moment dipolaire de l'électron vaut $\vec{p}=-e\vec{r}$ et la polarisation du gaz d'électrons, définie comme le moment dipolaire par unité de volume, s'écrit donc :

$$\vec{P}=-ne\vec{r}$$

où n est le nombre d'électrons libres par unité de volume. Alors, en combinant avec les équations II-3 et II-4, on obtient :

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^{\,2}}{\omega(\omega + i\Gamma)} \qquad \textbf{Équation II-5}$$

où $\Gamma=\frac{1}{\tau}$ et $\omega_p=\sqrt{\frac{n\,e^2}{m_e\,\varepsilon_0}}$ est appelée pulsation de plasmon de volume ou pulsation de Drude du solide massif. Pour des fréquences supérieures à celle de plasmon de volume ($\omega>\omega_p$), la radiation de champ $\vec{E}(t)$ se propage dans le solide de façon amortie.

Ce modèle constitue une bonne approximation pour les métaux simples comme les métaux alcalins, comme l'illustre la Figure II-1 pour le sodium massif.

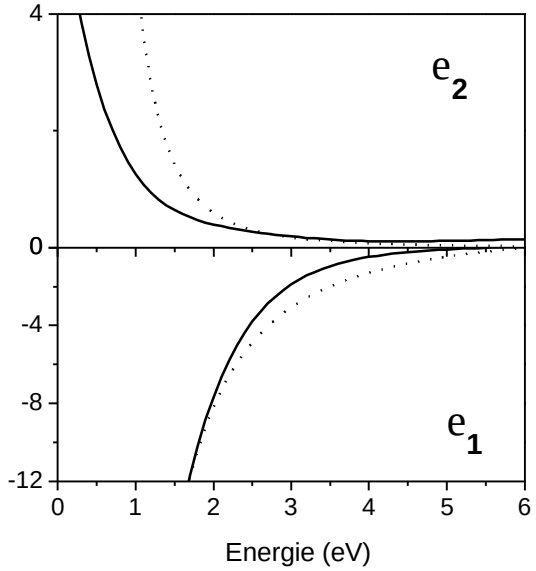

Figure II-1 : Fonction diélectrique $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ dans le sodium massif : expérimentale[3] en trait plein et calculée dans le modèle de Drude en pointillés. La masse effective du sodium est prise égale à 1 u.a., ce qui donne une énergie plasmon de volume de 6,05 eV et le coefficient de collision hG vaut 0,13eV[2].

c) Les métaux nobles

(1) Généralités sur les métaux nobles : électrons d et transitions interbandes

Les métaux nobles (Cu, Ag, Au) ont une structure électronique relativement simple : ils possèdent un électron sur la couche externe ns et la première bande de valence (n-1)d est complètement remplie. Dans le solide massif, les électrons s sont délocalisés dans tout le métal et forment un gaz d'électrons quasi-libres. La contribution des électrons s à la fonction diélectrique du métal est donc bien décrite par la fonction de Drude.

D'une manière générale, les électrons liés (électrons de cœur) contribuent également à la fonction diélectrique : il existe des transitions de la bande d liée (bande p pour les alcalins) vers la bande de conduction sp hybridée (bande s pour les alcalins), qu'on appelle les transitions interbandes. On définit le seuil interbandes comme l'énergie minimale nécessaire pour exciter un électron du haut de la bande de cœur liée vers le premier niveau au-dessus du niveau de Fermi. L'existence des transitions interbandes se traduit par une augmentation brutale de la partie imaginaire de la fonction diélectrique du métal (cf. Figure II-2). Pour les métaux alcalins, le seuil des transitions interbandes (qui vaut quelques dizaines d'eV) se situe bien au-delà dans la gamme d'énergie qui nous intéresse (1 à 7 eV). A l'inverse, le seuil interbandes des métaux nobles est plus faible : 2,1 eV pour le cuivre[4], 3,9 eV pour l'argent[4] et 1,84 eV pour l'or[5]. Le modèle de Drude ne suffit donc plus pour décrire les propriétés optiques de ces métaux.

On peut en première approximation séparer la contribution des électrons s de conduction, bien décrite par la fonction de Drude, de celle des excitations électrons-trous[4], dominées dans le domaine spectral d'étude par les transitions interbandes de la bande (n-1)-d vers la bande de conduction s :

$$\varepsilon = 1 + \chi^{s} + \chi^{IB} \qquad \textbf{Équation II-6}$$

On appelle fonction diélectrique interbandes la contribution de la fonction diélectrique ne provenant pas des électrons de conduction $\varepsilon^{IB} = 1 + \chi^{IB} = \varepsilon_1^{IB} + i\,\varepsilon_2^{IB}$ à la fonction diélectrique totale.

(2) Evaluation des fonctions diélectriques

Les fonctions diélectriques expérimentales des métaux massifs sont bien connues. Nous avons utilisé pour nos calculs les données sur $\varepsilon(\omega)$ tabulées[3] pour l'or et l'argent. Dans les calculs, nous pouvons avoir besoin de séparer les contributions des électrons s de celles des électrons d. Dans ce cas, un traitement des données expérimentales précédentes est effectué. Il est imagé par l'exemple de l'argent sur les Figure II-2 et II-3.

On a vu que la présence des électrons de cœur se traduit dans l'expression de $\varepsilon(\omega)$ par l'addition d'un terme supplémentaire (équation II-6) : $\varepsilon(\omega) = \varepsilon^{s}(\omega) + \varepsilon^{IB}(\omega) - 1$. Dans la suite, les indices 1 et 2 désigneront respectivement les parties réelle et imaginaire des nombres complexes.

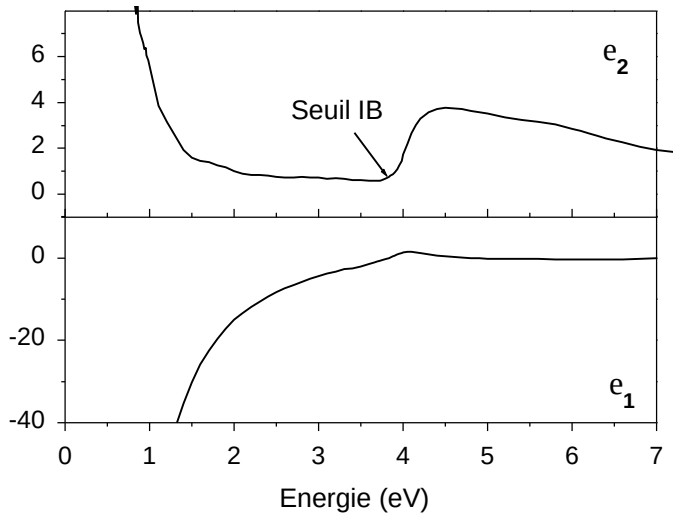

Figure II-2 : Fonction diélectrique expérimentale $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\,\varepsilon_2$ pour un film d'argent, issu de la référence [3]. Le seuil des transitions interbandes (environ 3,9 eV) est indiqué.

Dans le domaine des basses fréquences, le comportement de $\varepsilon(\omega)$ (cf. Figure II-2) est cohérent avec celui donné par la fonction de Drude $\varepsilon^s(\omega)$. En effet, on voit que la contribution $\varepsilon^{IB}(\omega)$ est négligeable en-dessous du seuil des transitions interbandes (1,9 eV pour l'or et 3,9 eV pour l'argent, environ). Il va donc être possible de décomposer la fonction expérimentale en ses différentes parties, moyennant quelques précautions.

Pour déterminer la partie imaginaire $\varepsilon_2^{IB}(\omega)$, on soustrait simplement $\varepsilon_2^s(\omega)$ avec les paramètres du solide[6] aux données expérimentales $\varepsilon_2(\omega)$. Notons que les erreurs sur le calcul de $\varepsilon_2^s(\omega)$ n'ont pas une grande importance au-delà du seuil interbande. On ne peut pas utiliser cette méthode pour calculer la partie réelle $\varepsilon_1^{IB}(\omega)$ en raison du comportement de $\varepsilon_1(\omega)$ aux basses énergies. Mais, dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire, les parties réelles et imaginaires de $\varepsilon(\omega)$ et de $\varepsilon^s(\omega)$ sont liées par les relations de Kramers-Kronig[1] :

$$\begin{cases} \varepsilon_1^i(\omega) = 1 + \dfrac{2}{\pi}\,\wp\displaystyle\int_0^\infty \dfrac{\Omega\varepsilon_2^i(\Omega)}{\Omega^2-\omega^2}\,d\Omega \\[2ex] \varepsilon_2^i(\omega) = -\dfrac{2}{\pi}\,\wp\displaystyle\int_0^\infty \dfrac{\Omega\left(\varepsilon_1^i(\Omega)-1\right)}{\Omega^2-\omega^2}\,d\Omega \end{cases}$$

où $\wp$ désigne la partie principale de Cauchy de l'intégrale.

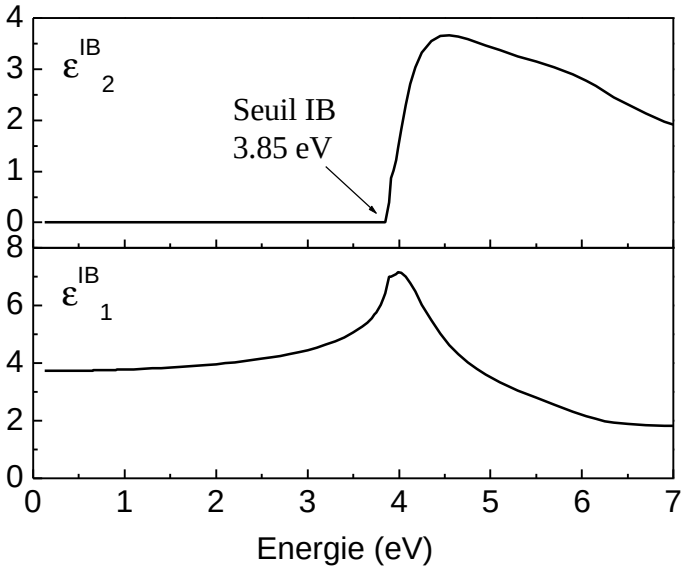

Figure II-3 : Fonction diélectrique interbande $e^{IB} = e_1^{IB} + i\,e_2^{IB}$ pour un film d'argent, paramétrée à partir des données expérimentales de l'ouvrage de Palik[3] et des relations de Kramers-Kronig.

Ces relations sont donc également vérifiées par la fonction diélectrique interbandes $\varepsilon^{IB}(\omega)$. Comme nous avons paramétré la partie imaginaire $\varepsilon_2^{IB}(\omega)$, on peut en déduire $\varepsilon_1^{IB}(\omega)$. Pratiquement, l'intégration est réalisée jusqu'à 500 eV.

2. Réponse optique d'un agrégat sphérique dans l'approximation quasi-statique

a) Agrégat métallique simple en matrice diélectrique

On étudie la réponse optique d'une sphère métallique homogène de rayon R enrobée d'un matériau non-absorbant (la matrice) à une excitation lumineuse linéairement polarisée (de type $\vec{E}(t) = E_0 e^{-i\omega t}\vec{e}_Z$). Sous l'action de ce champ, la sphère se polarise ; il apparaît alors un champ électrique de rappel, encore appelé champ dépolarisant. Le champ électrique total à l'intérieur de la sphère est la résultante du champ appliqué et de ce champ dépolarisant.

On note $\varepsilon=\varepsilon_1+i.\varepsilon_2$ la fonction diélectrique complexe du métal et ε_m celle de la matrice diélectrique. Le détail de la résolution de ce problème dans l'approximation quasi-statique est donné en annexe II p.191 Les fonctions ϕ et ϕ_m sont les potentiels induits par le champ extérieur respectivement dans la sphère et dans la matrice ; elles sont solutions de l'équation de Poisson $\Delta\phi_i(\vec{r}) = 0$ et s'écrivent $\phi_i(\vec{r}) = f_i(r)\cdot\cos\theta\cdot E_0$. Le système est illustré dans la Figure II-4 ci-après.

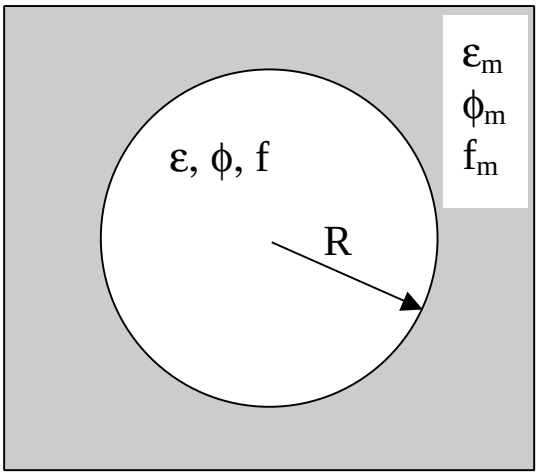

Figure II-4 : Sphère métallique de rayon R, de fonction diélectrique complexe e**, enrobée de matrice non-absorbante de fonction diélectrique réelle** e_m**. Dans l'approximation dipolaire, les potentiels induits par le champ appliqué sont de la forme :** $\phi(\vec{r}) = f(r)\cdot\cos\theta\cdot E_0$ **dans la sphère et** $\phi_m(\vec{r}) = f_m(r)\cdot\cos\theta\cdot E_0$ **dans la matrice.**

La réponse optique de ce système, comme montré en Annexe II (équations 1 et 2), satisfait au système d'équations suivant :

$$\begin{cases} f(r) = a.r & (r < R) \\ f_m(r) = -r + \dfrac{b_m}{r^2} & (r \geq R) \\ f(R) = f_m(R) \\ \varepsilon \left.\dfrac{\partial f}{\partial r}\right)_R = \varepsilon_m \left.\dfrac{\partial f_m}{\partial r}\right)_R \end{cases}$$

c'est-à-dire :

$$\begin{cases} aR = -R + \dfrac{b_m}{R^2} \\ a\varepsilon = \varepsilon_m \left(-1 - \dfrac{2b_m}{R^3} \right) \end{cases}$$

On résout ce système de deux équations à deux inconnues, et on obtient la solution :

$$b_m = \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \cdot R^3$$

La polarisabilité dynamique de la sphère en matrice s'écrit (équation 3 de l'Annexe I) :

$$\alpha_m(\omega) = \varepsilon_m \cdot b_m = \varepsilon_m \cdot \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \cdot R^3$$

En appliquant l'équation 4 de l'Annexe I, après quelques lignes de calcul, on montre que la section efficace d'absorption optique pour une sphère métallique de fonction diélectrique e plongée dans un milieu (e_m) s'écrit :

$$\sigma(\omega) = 9 \cdot \frac{\omega}{c} \cdot V \cdot \left[\varepsilon_m(\omega)\right]^{3/2} \cdot \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\left[\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m(\omega)\right]^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} \qquad \textbf{Équation II-7}$$

où *c* est la vitesse de la lumière et *V* le volume de la sphère.

La section efficace d'absorption présente un maximum très marqué, appelé résonance de plasmon de surface, lorsque $\left[\varepsilon_1(\omega_s)+2\varepsilon_m(\omega_s)\right]^2+\left[\varepsilon_2(\omega_s)\right]^2$ est minimum. Si de plus la valeur absolue de ε_2 est négligeable devant celle de ε_1, comme c'est le cas pour les métaux nobles (voir Figure II-2 par exemple) ou les métaux alcalins, ou si $\frac{\partial\varepsilon_2}{\partial\omega}\approx 0$, alors cette condition de résonance devient :

$$\varepsilon_1(\omega_s)=-2\varepsilon_m(\omega_s).$$

Classiquement, cette résonance correspond à l'oscillation pendulaire du nuage électronique par rapport au fond ionique sphérique chargé positivement.

Pour des métaux nobles, la fonction diélectrique totale s'exprime en fonction des contributions des électrons de conduction et des électrons interbandes : $\varepsilon(\omega)=\varepsilon^s(\omega)+\varepsilon^{IB}(\omega)-1$. La partie $\varepsilon^s(\omega)$ est calculée d'après la formule de Drude (équation II-5). Dans le cas où $\omega>>\Gamma$ et dans l'hypothèse où ε_2^{IB} est négligeable dans la zone du plasmon, comme c'est le cas pour l'argent par exemple, la condition de résonance plasmon de surface est réalisée pour la pulsation ω_S telle que :

$$\omega_s=\frac{\omega_p}{\sqrt{\varepsilon_1^d(\omega_s)+2\varepsilon_m(\omega_s)}} \qquad \textbf{Équation II-8}$$

Il apparaît clairement que l'énergie plasmon de surface sera d'autant plus grande que la fonction diélectrique de la matrice sera faible. On voit également que plus la fonction diélectrique interbandes réelle est importante, plus l'énergie plasmon de surface est diminuée par rapport au résultat issu du modèle des électrons quasi-libres (Drude). Ce phénomène est donc particulièrement important dans le cas de métaux nobles (Ag : 5,2 à 3,4 eV ; Au : 5,2 à 2,5 eV ; Cu : 6,2 à 2,1 eV dans le vide) alors qu'il est minime dans le cas des alcalins (Na par exemple : 3,5 à 3,2 eV dans le vide)*.

La Figure II-5 présente les spectres d'absorption calculés avec l'équation II-7 entre 0 et 8 eV, pour une sphère de potassium (alcalin) ou d'argent (noble) en matrice d'alumine

* voir la thèse de B. Palpant[6] et les références incluses

poreuse (ε_m=2,7). On compare deux cas : la fonction diélectrique totale est calculée avec la formule de Drude (cas du gaz d'électrons libres) en trait fin ou bien on prend celle du solide massif[3] auquel cas on prend en compte les électrons liés. Les deux séries de spectres présentent une bande d'absorption qui correspond à la résonance plasmon de surface pour laquelle $\varepsilon_1(\omega_s) = -2\varepsilon_m$. Dans le cas du potassium (métal alcalin), la différence entre les spectres est faible et en particulier l'énergie de résonance plasmon change peu suivant qu'on prend en compte les électrons liés ou non : $\hbar\omega_s^{Drude}(\mathrm{K}) = 1{,}74\,\mathrm{eV}$ et $\hbar\omega_s(\mathrm{K}) = 1{,}58\,\mathrm{eV}$. Dans le cas de l'argent (métal noble), le spectre calculé dans le modèle de Drude est très différent de celui obtenu à partir des fonctions diélectriques expérimentales du solide. En effet, l'énergie de résonance est très déplacée : $\hbar\omega_s^{Drude}(\mathrm{Ag}) = 3{,}55\ \mathrm{eV}$ et $\hbar\omega_s(\mathrm{Ag}) = 2{,}84\ \mathrm{eV}$ lorsqu'on prend en compte les électrons liés. Dans ce dernier cas, on observe de plus une remontée de l'absorption après $4\,\mathrm{eV}$ environ qui est due aux transitions interbandes qui n'existe évidemment pas dans le modèle de Drude. Pour l'étude des propriétés optiques des métaux nobles, il est donc très important de prendre en compte la contribution des électrons liés.

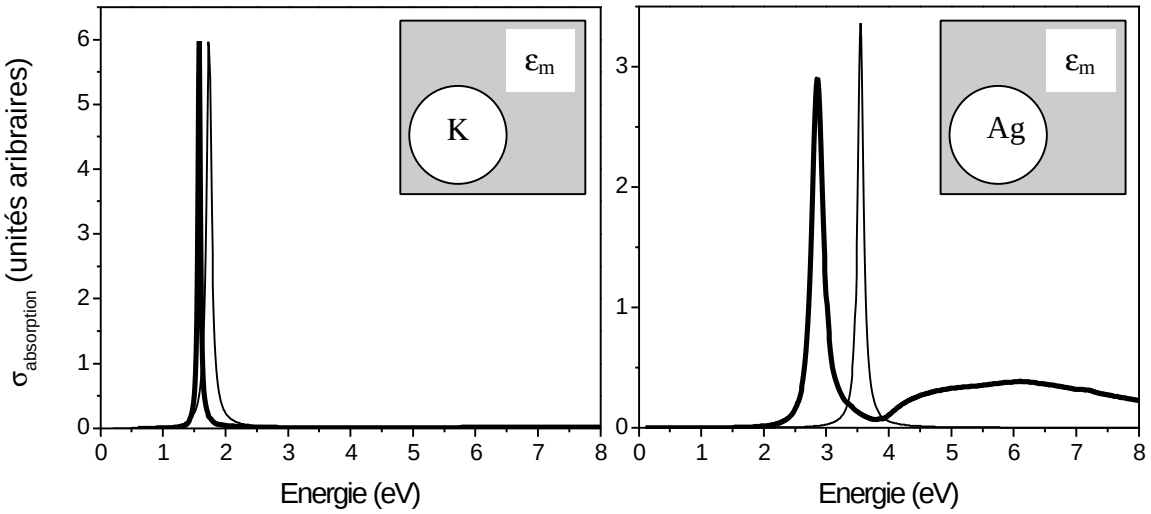

Figure II-5 : Sections efficaces d'absorption calculées d'après l'équation II-7 pour des sphères de potassium (à gauche) et d'argent (à droite) en matrice de constante diélectrique e_m=2,7. Les courbes en trait fin correspondent à un calcul dans le modèle de Drude, ne prenant pas en compte les électrons liés ; les courbes en trait épais utilisent les fonctions diélectriques totales du solide massif[3], et tiennent donc compte des électrons liés.

b) Agrégat mixte sous forme ségrégé en matrice diélectrique

L'étude proposée dans cette thèse porte également sur des agrégats mixtes. Certains peuvent adopter une forme cœur-couronne. Dans ce cas, nous avons encore utilisé le modèle pour l'étude de la réponse optique d'une sphère « multicouches »[7] décrit en Annexe II.

On considère une sphère métallique composée d'un cœur et d'une peau concentriques de différents matériaux, en matrice diélectrique, représentée schématiquement Figure II-6. Les fonctions diélectriques du cœur et de la peau sont notées respectivement : ε_A et ε_B. Elles peuvent être complexes. Celle de la matrice est réelle (milieu non-absorbant) et est notée ε_m. On soumet cette sphère à un champ électromagnétique extérieur polarisé linéairement du type $\vec{E}(t)=E_0 \cdot e^{-i\omega t}\vec{e}_z$. Les potentiels induits par ce champ s'écrivent :

- $\phi_A(\vec{r}) = f_A(r) \cdot \cos\theta \cdot E_0$ dans le cœur de la sphère, constitué du matériau A,

- $\phi_B(\vec{r}) = f_B(r) \cdot \cos\theta \cdot E_0$ dans la peau, constituée du matériau B,

- $\phi_m(\vec{r}) = f_m(r) \cdot \cos\theta \cdot E_0$ dans la matrice.

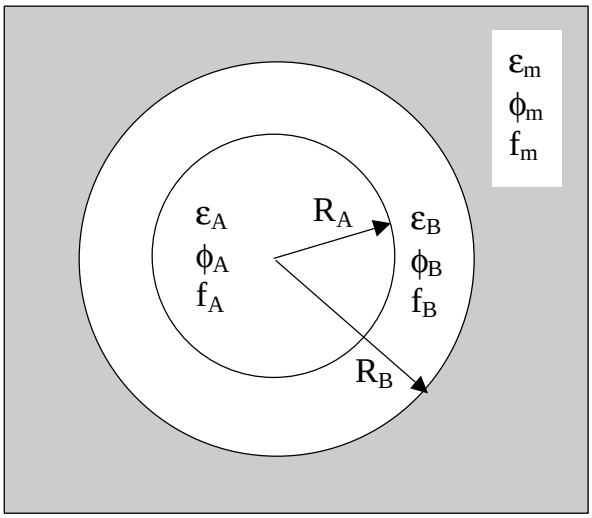

Figure II-6 : Sphère métallique à deux couches concentriques, de rayons R_A et R_B, de fonctions diélectriques complexes e_A et e_B, enrobée de matrice non-absorbante de fonction diélectrique réelle e_m. Dans l'approximation dipolaire, les potentiels induits par le champ appliqué sont de la forme : $\phi_A(\vec{r}) = f_A(r) \cdot \cos\theta \cdot E_0$ dans le cœur, $\phi_B(\vec{r}) = f_B(r) \cdot \cos\theta \cdot E_0$ dans la peau et $\phi_m(\vec{r}) = f_m(r) \cdot \cos\theta \cdot E_0$ dans la matrice.

Comme expliqué dans l'Annexe II, les fonctions f_i intervenant dans ces potentiels induits sont données par le système de quatre équations et quatre inconnues (a_A, a_B, b_B, b_m):

$$\begin{cases} f_A = a_A \cdot r \\ f_B = a_B \cdot r + \dfrac{b_B}{r^2} \\ f_m = -r + \dfrac{b_m}{r^2} \\ f_A(R_A) = f_B(R_A) \\ f_B(R_B) = f_m(R_B) \\ \varepsilon_A \cdot \left.\dfrac{\partial f_A}{\partial r}\right)_{R_A} = \varepsilon_B \cdot \left.\dfrac{\partial f_B}{\partial r}\right)_{R_A} \\ \varepsilon_B \cdot \left.\dfrac{\partial f_B}{\partial r}\right)_{R_B} = \varepsilon_m \cdot \left.\dfrac{\partial f_m}{\partial r}\right)_{R_B} \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} a_A \cdot R_A = a_B \cdot R_A + \dfrac{b_B}{R_A^2} \\ a_B \cdot R_B + \dfrac{b_B}{R_B^2} = -R_B + \dfrac{b_m}{R_B^2} \\ \varepsilon_A \cdot a_A = \varepsilon_B \cdot \left[a_B - \dfrac{2b_B}{R_A^2} \right] \\ \varepsilon_B \cdot \left[a_B - \dfrac{2b_B}{R_B} \right] = \varepsilon_B \cdot \left[-1 - \dfrac{2b_m}{R_B^2} \right] \end{cases}$$

La polarisabilité dépend du facteur b_m :

$$\alpha_m(\omega) = \varepsilon_m \cdot b_m$$

Ce facteur est solution du système d'équations précédent et s'écrit :

$$b_m = R_B^3 \cdot \left[\frac{R_A^3 (\varepsilon_m + 2\varepsilon_B)(\varepsilon_B - \varepsilon_A) + R_B^3 (\varepsilon_A + 2\varepsilon_B)(\varepsilon_m - \varepsilon_B)}{2 R_A^3 (\varepsilon_m - \varepsilon_B)(\varepsilon_A - \varepsilon_B) - R_B^3 (\varepsilon_B + 2\varepsilon_m)(\varepsilon_A + 2\varepsilon_B)} \right]$$

On en déduit la section efficace d'absorption :

$$\sigma(\omega) = 4\pi \frac{\omega}{c\varepsilon_m^{1/2}} \operatorname{Im}[\alpha(\omega)]$$

Une illustration de ce calcul est donnée Figure II-7 pour une sphère bimétallique composée d'argent et de potassium sous forme de « core-shell ». On observe un seul pic de résonance plasmon de surface dont la position et la forme sont intermédiaires entre celles du potassium et de l'argent. Dans le cas où le cœur de la sphère est constitué de potassium, l'énergie de résonance plasmon est plus importante et l'augmentation de l'absorption après 4 eV (environ) est plus nette. Dans ce cas, l'argent semble donc dominer la réponse optique de la sphère.

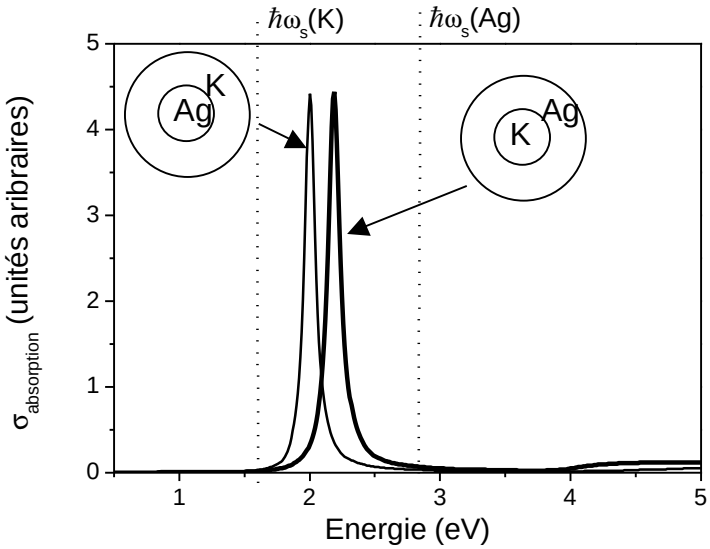

Figure II-7 : Sections efficaces d'absorption calculées pour une sphère bi-métallique ($K_{0,5}Ag_{0,5})_n$ sous forme cœur-peau (cœur de potassium et peau d'argent en trait épais, cœur d'argent et peau de potassium en trait fin) en matrice d'alumine poreuse (e_m=2,7). Pour mémoire, les traits verticaux en pointillés indiquent les énergies de résonance plasmon de surface de l'argent et du potassium pour des sphères de même diamètre dans une matrice d'alumine poreuse.

Dans l'étude de la réponse optique d'un agrégat sphérique bi-métallique sous forme cœur-peau, il peut être utile d'introduire une peau intermédiaire entre le cœur et la peau externe, par exemple pour simuler l'imperfection de l'interface. On utilise alors les mêmes équations décrites dans l'Annexe II, la seule différence réside dans le fait que le système d'équations est plus lourd à résoudre. C'est pourquoi nous ne détaillerons pas le calcul ici.

B. Un modèle semi-quantique

La théorie classique ne prévoit pas d'effet de taille sur la position et la largeur du pic de résonance plasmon de surface, alors que de nombreuses expériences l'ont mise en évidence. En particulier, pour une sphère métallique dans un diélectrique, le modèle décrit en Annexe II, limité à l'approximation quasi-statique, ne fait apparaître une dépendance en taille que par un facteur multiplicatif dans l'expression de la section efficace (voir équation II-7). Selon ce modèle, une variation de taille n'impliquera donc qu'une différence d'amplitude de l'absorption.

De nombreux groupes ont travaillé à comprendre les effets liés à la taille des agrégats sur les propriétés optiques. Kreibig et Vollmer ont dressé une liste assez complète de ces

effets de taille dans leur livre[8], de l'interprétation phénoménologique la plus simple à certains effets quantiques plus complexes. Si on peut admettre que les modèles classiques ainsi modifiés constituent une bonne approximation pour les plus gros agrégats, ils ne sont plus satisfaisants lorsque les effets quantiques de surface deviennent très importants, c'est-à-dire pour les agrégats de petite taille. Il a été montré qu'un calcul quantique est nécessaire à la bonne compréhension des phénomènes responsables de la réponse optique de ces petits agrégats. Deux outils sont alors couramment utilisés : le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approximation de la densité locale dépendant du temps (TDLDA), dont les équations sont bien connues pour une distribution de charges positives (appelé « jellium ») dans le vide[9,10].

Pour illustrer ce propos, on peut prendre l'exemple de l'effet du débordement du nuage électronique au-delà des limites géométriques classiques de l'agrégat (rayon classique de l'agrégat : R), plus connu sous son nom anglais de « spill-out ». En effet, la mécanique quantique nous enseigne que le schéma classique d'une densité électronique homogène pour $r<R$ et nulle au-delà est erroné : à la surface d'un agrégat métallique dont la carcasse ionique est décrite par un jellium à bords raides, la densité électronique varie lentement et déborde au-delà du rayon du jellium, comme on le voit sur la Figure II-8, calculée à l'aide du code élaboré par J. Lermé au laboratoire. Le rayon effectif du nuage électronique est donc plus grand que le rayon classique de l'agrégat, ce qui induit une diminution de la densité électronique moyenne, donc de ω_p, donc de ω_s (équations II-5 et II-8). L'effet du spill-out est donc de déplacer la résonance plasmon de surface vers les basses énergies. D'autre part, les calculs montrent que le débordement varie très peu en fonction de la taille de l'agrégat[9], ce qui signifie que plus l'agrégat est petit, plus la proportion d'électrons localisés au-delà du jellium augmente. Donc l'énergie de résonance plasmon de surface diminue quand la taille de l'agrégat diminue. Un tel déplacement a été observé expérimentalement pour des petits agrégats de métaux alcalins (de quelques atomes à 1500 atomes par agrégat) comme le sodium, le lithium ou le potassium[11-16] et est bien expliqué par le phénomène du spill-out. Plus généralement, cet effet purement quantique influe sur la réponse optique des nanoparticules de tous les métaux.

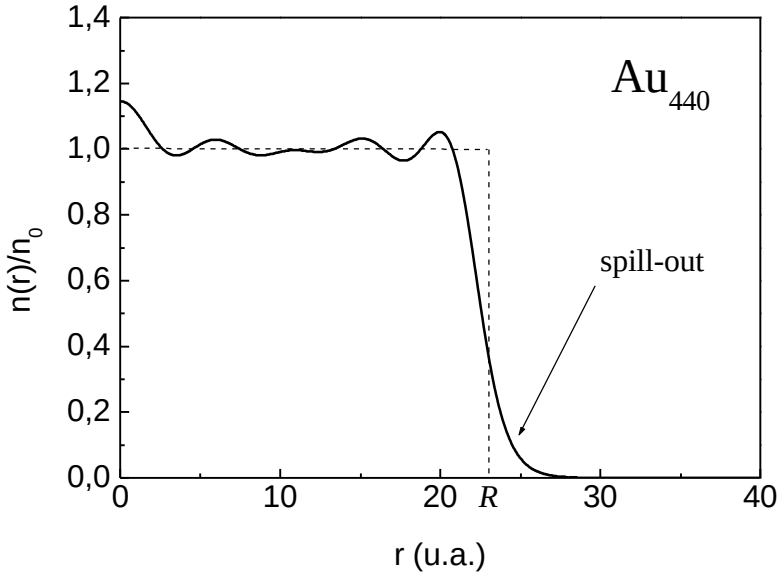

Figure II-8 : Densité électronique normalisée pour un agrégat d'or de 440 atomes. R désigne le rayon classique de l'agrégat.

Nous avons donc utilisé un modèle semi-quantique, développé par J. Lermé, basé sur des calculs de TDLDA (approximation de la densité locale dépendant du temps) pour interpréter les résultats de nos expériences.

Dans cette partie, je vais d'abord présenter ces équations dans le cas d'un agrégat de métal noble dans une matrice diélectrique, en tenant compte des transitions interbandes. Puis je décrirai un modèle semi-quantique plus complet, incluant des raffinements tels qu'une peau externe de vide simulant la porosité de la matrice et une peau intermédiaire de polarisabilité réduite, au sein de laquelle les interactions entre les électrons de conduction ne sont pas écrantées par les électrons de cœur.

Les unités atomiques seront utilisées ($\hbar = 1$; $m = 1$; $e = 1$; $\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} = 1$).

1. Calcul quantique de la réponse optique d'une sphère de métal noble en matrice diélectrique

a) Description générale

L'agrégat en matrice est considéré comme une sphère de rayon R enrobée d'un milieu diélectrique homogène et non absorbant, comme l'illustre la Figure II-9. On peut ainsi calculer classiquement la section efficace d'absorption de l'agrégat dans une matrice diélectrique, comme expliqué au Chapitre II : A.2.a). Le modèle semi-quantique est une

extension directe de cette théorie classique, avec une description quantique des électrons de conduction.

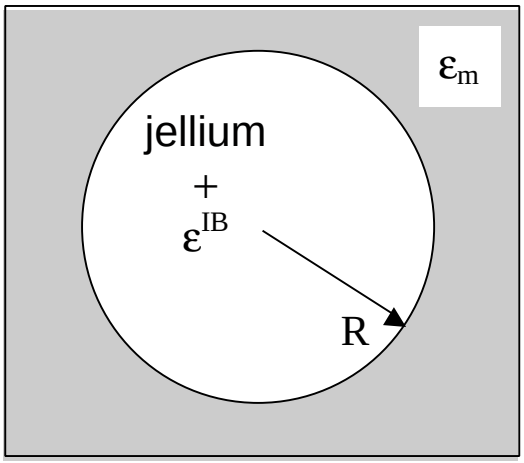

Figure II-9 : Sphère de fonction diélectrique représentant un agrégat de métal noble en matrice.

Le gaz d'électrons de conduction est décrit par sa densité inhomogène de charge : $-n(\vec{r},t)$. Les électrons évoluent dans le potentiel créé par le fond ionique, décrit de façon phénoménologique par :

- une distribution de charge positive (un jellium à bords raides), de densité $n^+(\vec{r}) = n^+ = \text{Constante}$ et de rayon $R=r_s.N^{1/3}$, le rayon classique de l'agrégat, r_s étant le rayon de Wigner-Seitz du matériau le constituant.

- une distribution de dipôles (milieu de fonction diélectrique ε^{IB}) que l'on peut caractériser par une densité de charges équivalente $-n^{IB}(\vec{r},t)$ globalement neutre dont la zone s'étend jusqu'au rayon du jellium R.

Cet ensemble baigne dans un milieu extérieur continu et isotrope de fonction diélectrique ε_m, symbolisant la matrice.

b) Etat fondamental

On note $n_0(\vec{r})$ la densité de l'état fondamental du gaz électronique de la sphère métallique décrite précédemment. Déterminons son expression[17] en l'absence de potentiel extérieur.

Dans la théorie de la fonctionnelle de la densité, basée sur le théorème de Hohenberg et Kohn[18] selon lequel l'état fondamental de notre système peut être entièrement décrit par sa

densité électronique $n(\vec{r})$, l'énergie totale électronique d'un agrégat en matrice peut être décrite par une fonctionnelle $E[n(\vec{r})]$ telle que :

$$E[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + \iint V(\vec{r},\vec{r}')\left[\frac{1}{2}n(\vec{r}') - n^{+}(\vec{r}')\right]\cdot n(\vec{r})\cdot d\vec{r}\, d\vec{r}' + E_{XC}[n(\vec{r})]$$

Dans cette expression, le premier terme correspond à l'énergie cinétique des électrons, le deuxième terme aux interactions électron-ion et électrostatique entre les électrons en présence de milieux diélectriques et le dernier est l'énergie d'échange-corrélation. $V(\vec{r},\vec{r}')$ désigne le potentiel d'interaction coulombien entre deux charges élémentaires localisées en $\vec{r}$ et en $\vec{r}'$, en présence des milieux concentriques diélectriques et de la matrice. Il s'agit d'une fonction compliquée qui dépend du rayon R et des fonctions diélectriques du matériau constituant l'agrégat et la matrice[7,19]. Dans le cas d'un agrégat de métal alcalin dans le vide, on retrouve l'expression bien connue :

$$V(\vec{r},\vec{r}') = \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|}.$$

L'énergie du niveau fondamental est obtenue en minimisant $E[n(\vec{r})]$ par rapport à la densité $n(\vec{r})$. En effet, cette fonctionnelle $E[n(\vec{r})]$ satisfait au principe variationnel : $\left.\frac{\delta E[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})}\right)_{n_0} = 0$; elle a son minimum pour la densité exacte du fondamental $n_0(\vec{r})$ et ce minimum est l'énergie du fondamental $E[n_0(\vec{r})]$.

Les termes $T[n(\vec{r})]$ et $E_{XC}[n(\vec{r})]$ ne sont pas connus exactement. Pour tenir compte de $T[n(\vec{r})]$ de façon presque exacte, on écrit la densité sous la forme : $n(\vec{r}) = \sum_k |\varphi_k(\vec{r})|^2$, où les φ_k sont les orbitales mono-électroniques normalisées, d'énergie ε_k, suivant l'hypothèse de W. Kohn et L. J. Sham[20]. On peut alors montrer que le principe variationnel équivaut à résoudre le système de k équations caractérisant un électron dans un potentiel effectif V_{KS} :

$$\left(-\frac{1}{2}\vec{\nabla}^2 + V_{KS}[\vec{r},n]\right)\cdot\varphi_k(\vec{r}) = \varepsilon_k\cdot\varphi_k(\vec{r}) \qquad \textbf{Équation II-9}$$

où V_{KS} est appelé potentiel effectif de Kohn-Sham. Ce potentiel effectif dépend de la densité du fondamental et du point $\vec{r}$, et s'écrit :

$$V_{KS}[\vec{r},n] = \int V(\vec{r},\vec{r}')\cdot\left[n(\vec{r}') - n^{+}(\vec{r}')\right]d\vec{r}' + V_{XC}[n(\vec{r})]$$

ou encore, suivant une formulation explicitement en fonction de la densité de charges de polarisation :

$$V_{KS}[n(\vec{r})] = \int \frac{n(\vec{r}') - \left[n^{+}(\vec{r}') + n^{IB}(\vec{r}')\right]}{\left|\vec{r}-\vec{r}'\right|}\,d\vec{r}' + V_{XC}[n(\vec{r})] \quad \textbf{Équation II-10}$$

Dans ces expressions, V_{XC} désigne le potentiel d'échange-corrélation : $V_{XC} = \dfrac{\delta E_{XC}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})}$.

Il est calculé dans l'approximation de la densité locale (LDA), dans laquelle on prend pour énergie d'échange-corrélation d'un électron au point $\vec{r}$ celle, par électron, d'un gaz infini d'électrons libres ayant la même densité $n(\vec{r})$. A condition que $n(\vec{r})$ varie suffisamment lentement, on pose $E_{XC} = \int n(\vec{r})\varepsilon_{xc}[n(\vec{r})]\cdot d\vec{r}$, où ε_{xc} désigne l'énergie d'échange-corrélation par électron dont les valeurs numériques sont connues pour un gaz d'électrons libres de densité $n(\vec{r})$. Les équations de Kohn et Sham se résolvent de manière itérative, la convergence est obtenue pour $n_0(\vec{r}) = \sum_k \left|\varphi_k(\vec{r})\right|^2$.

On connaît maintenant l'énergie E_0 du niveau fondamental et l'expression de la densité électronique de charge $n_0(\vec{r})$ sans champ électromagnétique appliqué.

c) Agrégat soumis à un champ extérieur de la forme $\vec{E}_0.e^{-i\omega t}$

En présence d'un potentiel appliqué du type $V_{ext}(\vec{r},t) = V_0(\vec{r}).e^{-i\omega t}$, les distributions de charges acquièrent une composante oscillante. Dans la théorie de la réponse linéaire, la densité électronique en chaque point a la même forme ; la densité induite s'ajoute donc à la densité de l'état fondamental :

$$n(\vec{r},t) = n_0(\vec{r}) + \delta n(\vec{r})\,e^{-i\omega t} \quad \text{et} \quad n^{IB}(\vec{r},t) = n_0^{IB}(\vec{r}) + \delta n^{IB}(\vec{r})\,e^{-i\omega t}$$

où $n_0(\vec{r})$ et $n_0^{IB}(\vec{r})$ sont les densités dans l'état fondamental du gaz électronique et des charges de polarisation des ions. L'équation de Poisson étant linéaire, $\delta n^{IB}(\vec{r})$ est la somme de deux contributions :

- $\delta n_c^{IB}(\vec{r})$ directement induite par le champ extérieur $\vec{E}_0.e^{-i\omega t}$ sur les électrons de cœur,

- $\delta n_e^{IB}(\vec{r})$ induite par la densité électronique de charge fluctuante.

La théorie de la réponse linéaire permet d'exprimer la variation de la densité électronique en fonction du potentiel extérieur effectif vu par le gaz d'électrons de conduction $V'_0(\vec{r})$ et de la fonction de corrélation densité-densité dynamique $\chi(\vec{r},\vec{r}')$, appelée encore susceptibilité complexe non locale :

$$\delta n(\vec{r})=\int \chi(\vec{r},\vec{r}')V_0'(\vec{r}')d\vec{r}' \qquad \textbf{Équation II-11}$$

Notons que lorsqu'il n'y a pas de milieu diélectrique, $V'_0(\vec{r}) = V_0(\vec{r})$. En présence de diélectrique, ce potentiel est légèrement modifié, comme on le verra dans la suite.

On souhaite déterminer la densité induite $\delta n(\vec{r})$. Il faut donc déterminer $\chi(\vec{r},\vec{r}')$, qui n'est pas exactement calculable puisqu'elle dépend de tous les états propres exacts du système (électrons en interaction). La TDLDA consiste à calculer la réponse des électrons comme s'ils étaient indépendants, à condition de rajouter au potentiel extérieur les modifications qu'il induit sur le potentiel effectif auquel ils sont soumis :

$$V_0(\vec{r}) \;\rightarrow\; V_0(\vec{r}) + \delta V_{KS}(\vec{r},\delta n)$$

La densité induite adopte la forme approximative :

$$\delta n(\vec{r}) = \int \chi_0(\vec{r},\vec{r}')\left[V_0(\vec{r}') + \delta V_{KS}(\vec{r}',\delta n)\right]d\vec{r}' \qquad \textbf{Équation II-12}$$

$\chi_0(\vec{r},\vec{r}')$ est la susceptibilité complexe non locale pour le système des électrons indépendants. Elle s'exprime en terme de fonctions de Green mono-électroniques et des orbitales mono-électroniques occupées de l'état fondamental φ_k d'énergie ε_k :

$$\chi_0(\vec{r},\vec{r}') = \sum_{k\ \text{occupés}} \left\{ \varphi_k^*(\vec{r})\,\varphi_k(\vec{r}')\,G(\vec{r},\vec{r}',\varepsilon_k+\omega) + \varphi_k^*(\vec{r}')\,\varphi_k(\vec{r})\,G(\vec{r},\vec{r}',\varepsilon_k-\omega) \right\}$$

avec $G(\vec{r},\vec{r}',E)=\sum_j \frac{\varphi_j(\vec{r})\,\varphi_j^*(\vec{r}')}{\varepsilon_j - E - i\delta}$; la somme sur j porte sur tous les états mono-électroniques (occupés ou non) solutions de l'équation II-9 (avec $n=n_0$). On connaît des expressions compactes des fonctions de Green dans des cas simples de symétrie sphérique.

Selon la formulation de l'équation II-10, on montre :

$$\delta V_{KS}(\vec{r},\delta n) \;=\; \int \frac{\delta n(\vec{r}') - \delta n_e^{IB}(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\,d\vec{r}' \;+\; \frac{\partial V_{XC}[n_0(\vec{r})]}{\partial n}\,\delta n(\vec{r}) \;+\; \int \frac{-\delta n_c^{IB}(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\,d\vec{r}'$$

Le premier terme n'est rien d'autre que l'interaction de Coulomb avec la densité électronique induite et la densité de charges de polarisation induite directement par $\delta n(\vec{r})$. Ce premier terme peut également s'écrire : $\int V(\vec{r},\vec{r}')\cdot\delta n(\vec{r}')\cdot d\vec{r}'$. Le dernier terme ne dépend pas de $\delta n(\vec{r})$. Le potentiel $V'_0(\vec{r}) = V_0(\vec{r}) + \int \frac{-\delta n_c^{IB}(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\,d\vec{r}'$ est donc le potentiel extérieur effectif vu par le gaz d'électrons de conduction qui intervient dans l'équation II-11.

A partir des équations II-11 et II-12, on montre que la susceptibilité linaire est solution de l'équation auto-cohérente suivante :

$$\chi(\vec{r},\vec{r}') \;=\; \chi_0(\vec{r},\vec{r}') + \iint \chi_0(\vec{r},\vec{r}_1).K(\vec{r}_1,\vec{r}_2).\chi(\vec{r}_2,\vec{r}').d\vec{r}_1.d\vec{r}_2$$

où le Kernel $K(\vec{r}_1,\vec{r}_2)$ vaut :

$$K(\vec{r}_1,\vec{r}_2) \;=\; V(\vec{r}_1,\vec{r}_2) \;+\; \frac{\partial V_{XC}[n_0]}{\partial n}\cdot\delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$$

Donc, les équations de la TDLDA[10,21,22] ont été légèrement modifiées en raison de la présence des électrons d : le potentiel extérieur effectif vu par le gaz d'électrons de conduction $V'_0(\vec{r})$ est la somme du potentiel extérieur appliqué et d'un terme dépendant de la densité induite directement par le champ extérieur $\vec{E}_0.e^{-i\omega t}$ sur les électrons de cœur ; les potentiels coulombiens entre deux électrons localisés en $\vec{r}$ et en $\vec{r}'$ sont définis en présence des milieux concentriques diélectriques et de la matrice. Ces équations permettent de déterminer $\delta n(\vec{r})$ dans le cas d'un système de N électrons indépendants.

Les équations de l'Annexe I permettent alors de calculer la section efficace d'absorption optique de cette sphère dans une matrice diélectrique d'alumine.

2. Un modèle semi-quantique plus sophistiqué

a) Description générale

On peut légèrement modifier le modèle pour prendre en compte d'autres phénomènes physiques inhérents aux agrégats de métal en matrice d'alumine poreuse. L'agrégat en matrice est alors vu comme une superposition de couches concentriques de différents matériaux, plongé dans un milieu diélectrique homogène et non absorbant, comme l'illustre la Figure II-10. Pour la couche ℓ, de rayon R_ℓ, la fonction diélectrique du matériau est notée ε_ℓ.

Dans ce modèle, les N électrons de conduction sont traités de façon microscopique comme décrit au paragraphe Chapitre II : B.1 précédent. Le gaz d'électrons de conduction est décrit par sa densité inhomogène de charge : $-n(\vec{r},t)$. Les électrons évoluent dans le potentiel créé par un fond ionique, légèrement différent de celui du Chapitre II : B.1, décrit de façon phénoménologique par :

- une distribution de charges positives (un jellium à bords raides), de densité $n^+(\vec{r}) = \text{Constante}$ et de rayon $R=r_s.N^{1/3}$, le rayon classique de l'agrégat, r_s étant le rayon de Wigner-Seitz du matériau le constituant.

- une distribution de dipôles (milieu de fonction diélectrique ε^{IB}) que l'on peut caractériser par une densité de charges équivalente $-n^{IB}(\vec{r},t)$ globalement neutre dont la zone s'étend jusqu'à $R_1=R-d$. Le paramètre d désigne l'épaisseur de cette peau de polarisabilité réduite au sein de laquelle les interactions coulombiennes entre les électrons de conduction sont moins écrantées par les électrons de cœur. La justification physique en est que les fonctions d'onde associées aux électrons de cœur sont très localisées. Certains auteurs[23,24] ont montré que pour l'or et l'argent, d vaut environ 1 Å. Dans nos calculs, on a paramétré d=1,85 Å à partir des mesures expérimentales de Tiggesbaüker et al.[25] sur des petits agrégats d'argent chargés.

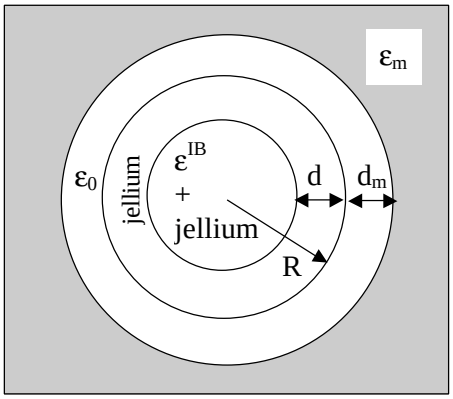

Figure II-10 : Modèle multicouches représentant un agrégat de métal noble en matrice. Le cœur est enrobé d'une peau de polarisabilité réduite, d'une peau de vide simulant la porosité locale de la matrice et de la matrice elle-même.

Cet ensemble baigne dans un milieu extérieur continu et isotrope de fonction diélectrique ε_m, symbolisant la matrice. Enfin, pour refléter au mieux l'effet de la variation d'indice de la matrice, dû à sa porosité locale, qui devient critique à l'interface avec la surface de l'agrégat, un anneau de vide d'épaisseur d_m est introduit dans le modèle. Ce paramètre est inhérent à la matrice ; il doit donc être indépendant du type d'agrégat encapsulé dans l'alumine. Le meilleur ajustement sur les résultats de l'argent donne une valeur d_m=2 u.a. Cette valeur permet de reproduire également le comportement expérimental pour des agrégats d'or dans l'alumine poreuse[6]. On prendra donc toujours d_m=2 u.a. pour l'alumine poreuse évaporée par canon à électrons.

Par rapport au modèle décrit au Chapitre II : B.1, on a donc deux interfaces supplémentaires ce qui complique les calculs, et le potentiel d'interaction $V(\vec{r},\vec{r}')$ est modifié dans les équations de la TDLDA.

Comme dans le modèle classique multicouches de l'Annexe I, le potentiel total induit, de la forme $\phi(\vec{r})=f(r).\cos\theta.E_0(\vec{r})$, est solution de l'équation de Poisson :

- $\Delta\phi(\vec{r}) = \frac{4\pi}{\varepsilon_1}\delta n(\vec{r})$ pour le cœur de fonction diélectrique ε_1,
- $\Delta\phi(\vec{r}) = \frac{4\pi}{\varepsilon_\ell}\delta n(\vec{r})$ pour chaque couche ℓ de fonction diélectrique ε_ℓ,
- $\Delta\phi(\vec{r})=\frac{4\pi}{\varepsilon_m}\delta n(\vec{r})$ dans le milieu diélectrique symbolisant le matrice.

Le potentiel est de la forme : $f_i\ (r) = a_i\,.r + \dfrac{b_i}{r^2}$ ($R_{i-1} \le r \le R_i$, $1 \le i \le k$ ou $i = m$).

Les conditions aux limites sont similaires à celles décrites en Annexe I et vont permettre d'exprimer $f(r)$ en fonction des fonctions diélectriques ε_ℓ et rayons R_ℓ (soient R-d, R et R+d_m) des différentes couches constituant l'agrégat et de la densité induite $\delta n(\vec{r})$ calculée par la TDLDA.

L'équation de Poisson étant linéaire, on peut séparer le potentiel total $\phi(\vec{r})$ en deux contributions : la partie $\phi_c(\vec{r})$ directement induite par le potentiel extérieur appliqué $V_0(\vec{r})$ et $\phi_e(\vec{r})$ qui est induite par la densité de charges $-\delta n(\vec{r})$.

Le potentiel $\phi_c(\vec{r})$ est donc solution de l'équation de Poisson sans charge libre $\Delta\phi_c(\vec{r}) = 0$ déjà étudiée en Annexe I sauf que les fonctions diélectriques sont celles décrites par le modèle ci-avant. Il apporte une contribution $\alpha_C(\omega) = \varepsilon_m \cdot b_m$ à la polarisabilité dynamique complexe totale $\alpha(\omega)$. Notons que pour un jellium dans le vide, on a $\alpha_c(\omega) = 0$.

Le potentiel $\phi_e(\vec{r})$ s'écrit $\phi_e(\vec{r}) = f_e(r).\cos\theta.E_0(\vec{r})$ et obéit à l'équation de Poisson précédente. Le potentiel induit s'écrit sous la forme : $\delta\phi_e(\vec{r}) = \delta\phi_e(r)\cdot\cos\theta\cdot E_0$. On peut montrer que la contribution $\alpha_e(\omega)$ à la polarisabilité totale vaut[7] :

$$\alpha_e(\omega) = \frac{4\pi}{3}\int_0^\infty r^2 \cdot f_c(r)\cdot\delta n(r)\cdot dr$$

La polarisabilité dynamique complexe $\alpha(\omega)$ est donnée par : $\alpha(\omega)=\alpha_c(\omega)+\alpha_e(\omega)$ et la section efficace d'absorption est encore exprimée avec l'équation 4 de l'Annexe I :

$$\sigma(\omega) = 4\pi\frac{\omega}{c\varepsilon_m^{1/2}}\ \mathrm{Im}\left[\alpha_c(\omega)+\alpha_e(\omega)\right]$$

Ces peaux sont nécessaires pour interpréter les effets de taille dans la réponse optique des agrégats de métaux nobles en matrice d'alumine poreuse, comme on va le voir pour l'or et pour l'argent. En effet, en vertu de la relation classique approximative : $\omega_s = \dfrac{\omega_p}{\sqrt{\varepsilon_1^d(\omega_s) + 2\varepsilon_m}}$, ces deux effets contribuent à augmenter l'énergie de résonance

plasmon de surface. L'épaisseur des peaux étant prise constante quand la taille de l'agrégat varie, plus l'agrégat est petit, plus les effets sont renforcés : on a un déplacement de la résonance vers les hautes énergies quand la taille de la nanoparticule diminue. Au final, l'influence de la taille des agrégats sur leur réponse optique sera donc le résultat d'une compétition entre le phénomène de spill-out (l'énergie plasmon de surface est plus faible quand l'agrégat est petit) et ces effets de peaux.

C. Un exemple : interprétation des effets de taille pour des agrégats d'or et d'argent en matrice d'alumine

Prenons l'exemple des agrégats d'or et d'argent purs en matrice d'alumine poreuse. Ces résultats, bien que complétés récemment, sont majoritairement issus de la thèse de B. Palpant[6]. La Figure II-11 présente les spectres calculés dans le modèle semi-quantique avec les peaux (de polarisabilité réduite et de vide) pour des sphères d'or (à gauche) et d'argent (à droite) de différentes tailles (N=440, 832, 1314 et 2048 atomes par agrégat). Dans les deux cas, on observe nettement un élargissement et un amortissement de la bande de résonance de plasmon lorsque la taille des agrégats diminue. Le seuil des transitions interbandes étant dans la zone du plasmon de surface pour l'or, celles-ci contribuent à élargir encore les bandes de résonance, ce qui n'est pas le cas pour l'argent. On observe également un déplacement vers les hautes énergies de la position du maximum de la résonance quand la taille diminue, beaucoup plus marqué dans le cas de l'or que pour l'argent. La différence de comportement peut être expliquée en observant les fonctions diélectriques pour les deux matériaux, l'influence de la taille des agrégats sur leur réponse optique étant le résultat d'une compétition entre le phénomène de spill-out (l'énergie plasmon de surface est plus faible quand l'agrégat est petit) et les effets de peaux décrits ci-dessus (l'énergie plasmon de surface est plus importante quand l'agrégat est petit)[6].

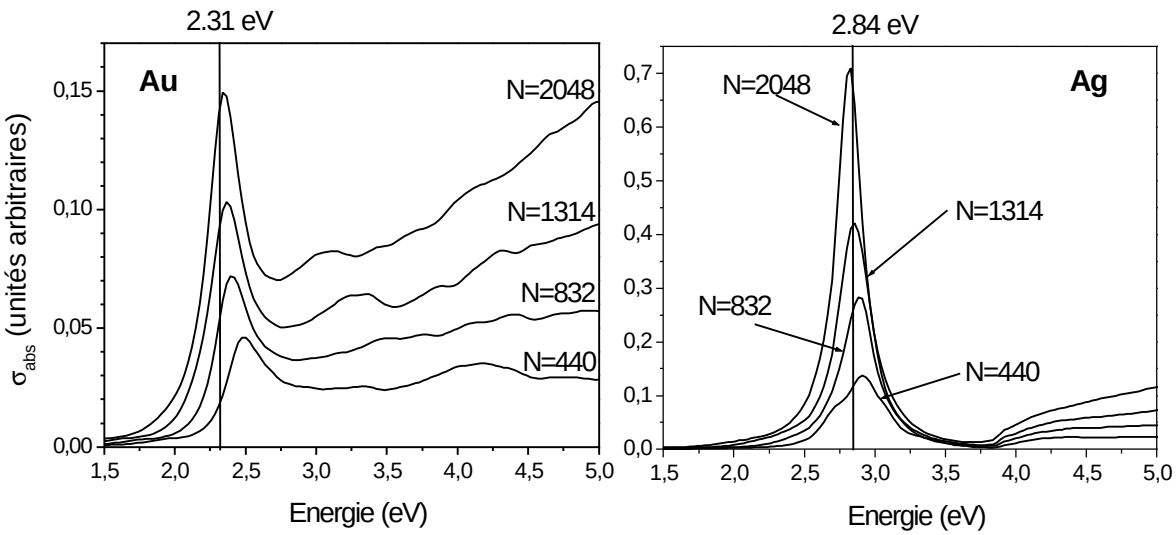

Figure II-11 : Sections efficaces d'absorption calculées pour des sphères d'or (à gauche) et d'argent (à droite) de taille N=440, 832, 1314 et 2048 atomes par agrégat. Les traits verticaux pointent la limite classique, pour une sphère avec les peaux, de l'énergie de résonance plasmon de surface aux grandes tailles (2,31 eV pour l'or et 2,84 eV pour l'argent).

Comparons ces prévisions théoriques concernant l'effet de la taille des agrégats à la réponse optique expérimentale d'échantillons contenant des agrégats d'or ou d'argent de différentes tailles en matrice d'alumine poreuse. Rappelons qu'on a une distribution de taille des nanoparticules dans l'échantillon, le diamètre donné est le diamètre optique, dont le cube est proportionnel à la moyenne du volume des agrégats dans l'échantillon.

Les spectres d'absorption expérimentaux sont donnés sur la Figure II-12. Bien que ramenées à une épaisseur *e* équivalente, les différences d'amplitude entre les courbes traduisent les variations de la quantité de métal d'un échantillon à l'autre. Dans le cas de l'or, on retrouve un élargissement et un amortissement nets de la bande de résonance plasmon de surface, ainsi qu'un déplacement vers les hautes énergies de son maximum, conformément aux prévisions théoriques, alors que ces phénomènes sont beaucoup moins visibles dans le cas de l'argent. Ces différences sont liées au fait qu'on est expérimentalement soumis à l'influence d'une distribution de taille et de forme des nanoparticules dans l'échantillon, ainsi qu'une distribution d'environnement, ce qui n'est pas le cas du calcul. Ces phénomènes conduisent à un élargissement inhomogène et un amortissement de la bande de résonance plasmon de surface, ce qui tend à masquer les effets de taille prévus théoriquement. Pour l'or, le seuil des transistions interbandes se trouve dans la zone de la résonance plasmon de surface ce qui accentue nettement les effets de taille. Alors que pour l'argent, le seuil des transitions

interbandes reste suffisamment loin en énergie pour ne pas modifier la réponse, c'est pourquoi on n'observe pas d'effet de taille marqué[6].

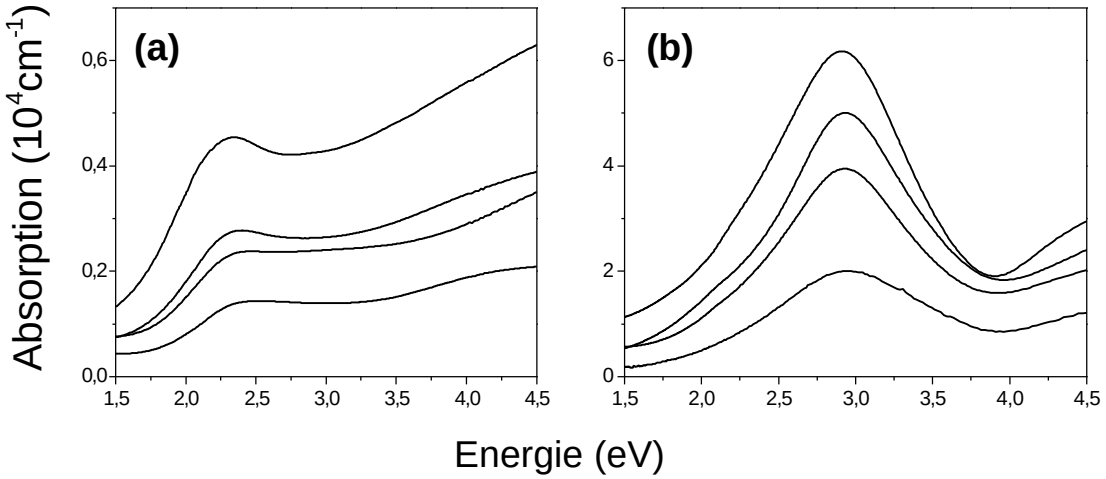

Figure II-12 : Spectres d'absorption de films minces composés d'agrégats d'or (a) et d'argent (b) en matrice d'alumine. Le diamètre optique moyen des agrégats augmente de bas en haut : 2.0, 2.5, 4.0, 4.5 nm (soit en moyenne 248, 484, 1982 et 2822 atomes par agrégat) pour l'or et 1.5, 3.6, 4.5, 6.7 nm (soit en moyenne 103, 1430, 2794, 9220 atomes par agrégat) pour l'argent. Les différences d'amplitude entre les courbes reflètent les variations de la quantité de métal d'un échantillon à l'autre.

Nous comparons maintenant les résultats théoriques dans un modèle classique de Mie à trois interfaces ou dans notre modèle semi-quantique (cf. p 99) avec les résultats expérimentaux. Les épaisseurs de peau utilisées pour les deux types de calculs sont identiques : d=3.5 u.a. et d_m=2 u.a. Dans le calcul classique, la fonction diélectrique totale du métal est $\varepsilon(\omega)=\varepsilon^s(\omega)+\varepsilon^{IB}(\omega)-1$ avec $\varepsilon^{IB}(\omega)$ calculé comme au Chapitre II : B.2 et $\varepsilon^s(\omega)$ calculé dans le modèle de Drude avec m=1, Γ=0.1 eV et r_s=3,01 u.a. pour l'or ou 3,02 u.a. pour l'argent. La fonction diélectrique de l'alumine est celle du solide[3].

La figure de gauche met en évidence les similitudes entre un spectre expérimental et un calcul dans le modèle semi-quantique pour des agrégats d'or d'environ 4 nm de diamètre en matrice d'alumine. Si l'allure générale du spectre (une bande d'absorption puis une montée de l'absorption aux plus hautes énergies, liée aux transitions interbandes) et les positions du maximum du pic de résonance plasmon de surface sont semblables, on ne peut rien conclure quant à la largeur de la résonance car, comme on l'a vu, le modèle ne prend pas en compte certains phénomènes comme l'interaction chimique avec l'environnement, les distributions de tailles, de forme, de voisinage par exemple. Tous ces phénomènes sont responsables d'un élargissement de la bande de résonance, ce qui est qualitativement visible ici.

La figure de droite présente un résumé de l'ensemble du travail mené sur les nanoparticules d'or et d'argent en ce qui concerne l'évolution de l'énergie plasmon de surface en fonction de l'inverse de la taille de l'agrégat. Les calculs semi-quantique ont été réalisés pour des agrégats de 40, 138, 440, 832, 1314 et 2048 atomes par agrégat car à ces tailles, les agrégats sont supposés sphériques (ce sont des nombres magiques pour le modèle du Jellium). Un déplacement vers les hautes énergies du maximum de la résonance quand la taille moyenne des agrégats d'or diminue apparaît expérimentalement. Cet effet est beaucoup moins marqué dans le cas de l'argent. Le calcul classique est réalisé pour des épaisseurs de peau identiques pour l'or et l'argent. Les résultats, en pointillés sur la figure, reproduisent l'évolution de l'énergie de résonance plasmon de surface pour l'or, mais pas du tout pour l'argent. Malgré les raffinements dont il est pourvu (peau de polarisabilité réduite et peau de vide), il s'avère donc insuffisant pour décrire les effets de taille observés expérimentalement.

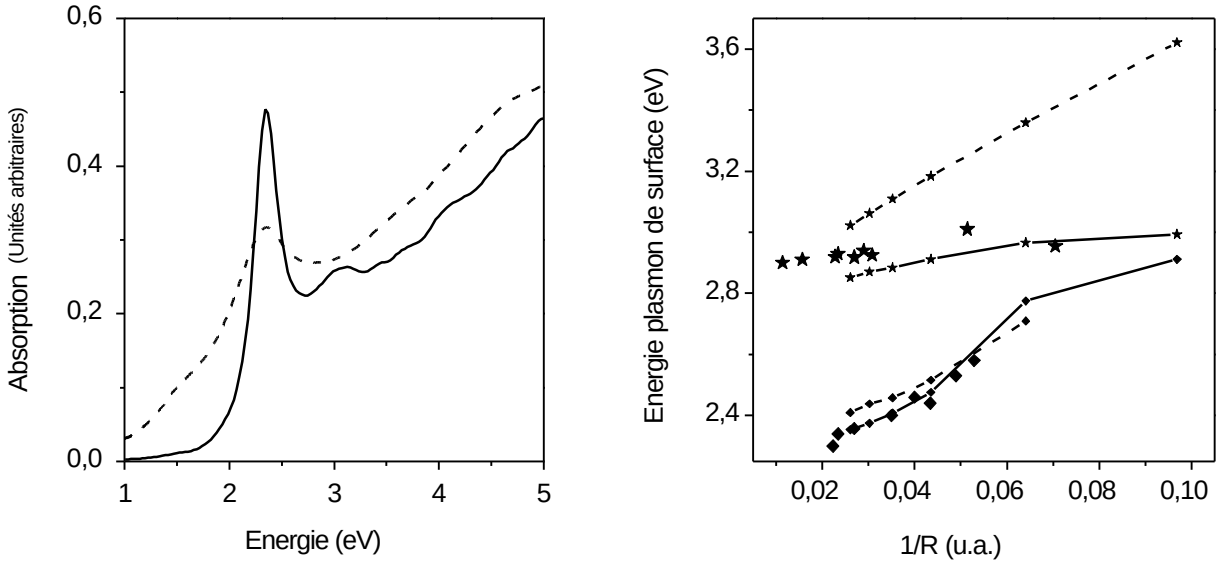

Figure II-13 : <u>A gauche</u> : Comparaison des spectres d'absorption expérimental et théorique (semi-classique décrit ci-dessus) pour des agrégats d'or de tailles identiques (respectivement 3,9nm de diamètre et 2048 atomes par agrégat, soit environ 4.04nm de diamètre) en matrice d'alumine. <u>A droite</u> : énergies de résonance plasmon de surface en fonction de l'inverse du rayon de l'agrégat pour de l'or (◆) et de l'argent (¬) en matrice d'alumine : par un calcul semi-quantique (points reliés par une droite), par un calcul classique de Mie à trois interfaces (points reliés par une droite en pointillés). Les points expérimentaux sont les plus gros et ne sont pas reliés par des portions de droites.

La théorie semi-quantique, en trait plein sur la figure, reflète bien cette évolution, ce qui tend à prouver que l'ensemble des phénomènes physiques utilisés dans ce modèle est bien responsable des effets de taille observés sur les propriétés optiques d'agrégats de métal noble en matrice d'alumine. Dans l'étude concernant les agrégats mixtes d'alliages Au_xAg_{1-x}, ce

modèle servira de référence pour l'étude des effets de taille, et sera comparé à un calcul simple classique dans l'étude en fonction de la stœchiométrie de l'agrégat.

D. Conclusion

Nous disposons d'une large gamme d'outils théoriques permettant de comprendre et d'expliquer les propriétés optiques d'agrégats en matrice diélectrique. Le modèle classique de Mie à plusieurs interfaces (modèle de Mie multicouches) est particulièrement utile pour des études portant sur des agrégats de type « core-shell », comme $(Ni_xAg_{1-x})_n$. Il constitue également une bonne première approximation pour l'étude des agrégats de métaux nobles comme l'or, l'argent ou leurs alliages. Il est cependant limité car il ne prend pas en compte les effets quantiques comme le spill-out. Il ne permet donc pas de décrire correctement l'évolution de l'énergie de résonance plasmon de surface en fonction de la taille des nanoparticules, comme nous l'avons montré pour l'or et l'argent.

Un calcul semi-quantique permet d'aller plus loin. Il est construit sur les mêmes bases (Mie multicouches) mais les électrons de conduction, responsables de la résonance plasmon de surface, ne sont plus considérés classiquement dans un modèle de Drude, mais de façon microscopique dans un modèle basé sur le formalisme de la TDLDA. L'influence des électrons de cœur est de plus prise en compte de façon phénoménologiques dans le calcul par l'intermédiaire d'un milieu diélectrique polarisable, continu et isotrope de fonction diélectrique ε^{IB}, confiné à l'intérieur d'une sphère de rayon légèrement inférieur au rayon du jellium. Les épaisseurs de peau sont ajustées sur l'expérience. Quand nous pourrons l'appliquer, le modèle semi-quantique sera utilisé. Sinon, par exemple dans le cas d'un mélange sous forme « core-shell » avec un métal pour lequel nous ne savons pas isoler simplement la partie interbandes de la fonction diélectrique (Ni…), nous utiliserons un modèle classique multicouches.

Le modèle semi-quantique nécessite de connaître la fonction diélectrique interbandes du matériau constituant l'agrégat. Pour les métaux purs comme l'or ou l'argent, elle est calculée à partir des fonctions diélectriques expérimentales du métal[3] et des fonction des électrons s calculés dans le modèle de Drude, en utilisant de plus les relations de Kramers-Kronig. Pour les métaux mixtes comme l'alliage or-argent, la fonction diélectrique

expérimentale n'existant pas pour toutes les proportions d'or dans l'alliage, ni sur une zone spectrale suffisamment étendue, il faudra la modéliser, comme nous le verrons dans la suite.

Il ne faudra pas perdre de vue que la comparaison des spectres théoriques avec les courbes expérimentales doit rester qualitative et surtout pas quantitative. En effet, les spectres théoriques sont calculés pour une taille de nanoparticules, avec un environnement précis alors qu'expérimentalement, les échantillons présentent des distributions de taille, de forme et d'environnement des agrégats.

Références du Chapitre II

1 : C. Kittel, *Physique de l'état solide, 7ème édition* (Dunod, Paris, 1998).

2 : Neil W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics* (International Edition, Saunders College, Philadelphia, 1976).

3 : E. D. Palik, *Handbook of optical constants of solids* (Academic Press, 1985/1991).

4 : H. Ehrenreich and H. R. Philipp, *Phys. Rev.* **128** (4), 1622 (1962).

5 : D. E. Aspnes, E. Kinsbron and D. D. Bacon, *Phys. Rev. B* **21** , 3290 (1980).

6 : B. Palpant, *Effets de taille dans la réponse optique d'agrégats de métaux nobles en matrice : Etude expérimentale et interprétation théorique,* Thèse de doctorat, (1998) N° 214-98.

7 : J. Lermé, *Eur. Phys. J. D* **10** , 265 (2000).

8 : U. Kreibig and M. Vollmer, *Optical properties of metal clusters* (Springer, Berlin, 1995).

9 : W. Eckardt, *Phys. Rev. B* **29** , 1558 (1984).

10 : W. Eckardt, *Phys. Rev. B* **31** (10), 6360 (1985).

11 : J. Blanc, V. Bonacic-Koutecky, M. Broyer, J. Chevaleyre, P. Dugourd, J. Koutecky, C. Scheuch, J. P. Wolf and L. Wöste, *J. Chem. Phys.* **96** , 1793 (1992).

12 : J. Borggreen, P. Chowdhury, N. Kebaïli, L. Lundsberg-Nielsen, K. Lützenkirchen, M. B. Nielsen, J. Pedersen and H. D. Rasmussen, *Phys. Rev. B* **48** (23), 17507 (1993).

13 : C. Bréchignac, P. Cahuzac, N. Kebaïli, J. Leygnier and A. Sarfati, *Phys. Rev. Let.* **68** (26), 3916 (1992).

14 : C. Bréchignac, P. Cahuzac, J. Leygnier and A. Sarfati, *Phys. Rev. Let.* **70** (13), 2036 (1993).

15 : T. Reiners, C. Ellert, M. Schmidt and H. Haberland, *Phys. Rev. Let.* **74** (9), 1558 (1995).

16 : V. V. Kresin, *Physics Reports* **220** , 1 (1992).

17 : M. Brack, *Rev. Mod. Phys.* **65** (3), 677 (1993).

18 : P. Honenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136** (3B), B864 (1964).

19 : A. Rubio and L. Serra, *Phys. Rev. B* **48** (24), 18222 (1993).

20 : W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140** (4A), A1133 (1965).

21 : A. Zangwill and P. Soven, *Phys. Rev. A* **21** (5), 1561 (1980).

22 : M. J. Stott and E. Zaremba, *Phys. Rev. A* **21** (1), 12 (1980).

23 : V. V. Kresin, *Phys. Rev. B* **51** (3), 1844 (1995).

24 : A. Liebsch, *Phys. Rev. Let.* **71** (1), 145 (1993).

25 : J. Tiggesbaümker, L. Köller, K. H. Meiwes-Broer and A. Liebsch, *Phys. Rev. A* **48** , R1749 (1993).

Chapitre III:

Agrégats mixtes

Or-Argent

Chapitre III : Agrégats mixtes Or-Argent

A. Introduction

De nombreuses études ont été menées concernant les nanoparticules mixtes or-argent sous forme d'alliage ou de « core-shell », c'est-à-dire d'un cœur sphérique d'un élément entouré d'une peau d'un autre élément. La plus ancienne, à notre connaissance, date de 1964. R. H. Moriss et L. F. Collins[1] comparent les spectres expérimentaux d'agrégats formés d'un cœur d'or entouré d'une pellicule d'argent, formés par voie chimique, avec les résultats d'un calcul classique de Mie à deux couches concentriques, où le cœur d'or mesure environ 6 nm de diamètre et la peau d'argent de 0,5 à 22 nm d'épaisseur, soit une fraction volumique d'or dans l'agrégat comprise entre 1 et 63%. Un exemple des spectres obtenus est donné Figure III-1-(a) pour un agrégat contenant 42 % d'or en volume. L'accord entre les calculs et l'expérience est bonne : une bande de résonance plasmon de surface est visible, dont la position en énergie augmente de celle de l'or à celle de l'argent quand la quantité d'argent augmente. Lorsque l'épaisseur de la couche d'argent est faible, une deuxième bande apparaît aux plus hautes énergies (vers 3,5 eV), liée à l'interface entre l'or et l'argent. Les recherches sur les systèmes ségrégés étendues à d'autres expériences se sont succédées depuis les années 90 non seulement pour des cœurs d'argent entourés d'or, mais aussi pour leur négatif : un cœur d'or entouré d'argent. Ces expériences[1-9] étaient réalisées par voie chimique.

Parallèlement, les expérimentateurs se sont tournés vers des agrégats sous forme d'alliage. Différentes techniques de préparation ont été utilisées, permettant d'avoir des données pour des tailles et des environnements très variés. La majeure partie des publications porte sur des agrégats préparés par voie chimique. Ainsi, G. C. Papavassiliou[10] a préparé des nanoparticules d'alliage $(Au_xAg_{1-x})_n$, x variant entre 0 et 1, d'environ 10 nm de diamètre dans une solution de 2-butanol par évaporation et condensation de l'alliage Au_xAg_{1-x} solide couvrant une électrode de platine. Les spectres expérimentaux présentent une bande d'absorption dont la position en longueur d'onde diminue linéairement de celle de l'or à celle de l'argent quand la proportion d'argent dans l'agrégat augmente. Le spectre expérimental

obtenu pour $(Au_{0,38}Ag_{0,62})_n$ est en bon accord avec un calcul classique de l'absorption d'une sphère métallique dans un milieu diélectrique (dans l'approximation dipolaire électrique) utilisant les fonctions diélectriques de Ripken[11] pour l'alliage or-argent. Un calcul classique plus complet de Mie donne d'ailleurs des résultats très similaires[12]. J. Sinzig et al.[7] ont synthétisé par voie chimique des alliages Au-Ag de 9 à 15 nm de diamètre dans des verres photosensibles et ont comparé les spectres d'extinction obtenus pour des alliages à ceux correspondant aux agrégats sous forme cœur-couronne (cf. Figure III-1-(b)). L'ensemble de ces spectres expérimentaux est en très bon accord avec les résultats des calculs classiques de Mie.

Mais ces méthodes de préparation ont toutes le même inconvénient : il est impossible de faire varier indépendamment la taille moyenne des nanoparticules de la proportion d'argent dans l'alliage. En effet, le cœur des agrégats à un taille donnée et l'épaisseur de la peau évolue ; pour une taille donnée, les agrégats auront une concentration. Il ne pourrait donc pas être question, ou tout au moins il serait compliqué d'étudier les effets de taille finie avec ce type de préparation. Il existe d'autres types de synthèse par voie chimique qui ne présentent pas cet inconvénient. Ainsi, B. K. Teo et al.[13] ont produit des agrégats mixtes $(Au_xAg_{1-x})_n$ en solution aqueuse de taille et concentration contrôlées (20 à 40 nm de diamètre, de 0 à 100% d'argent). Bien que les résultats reportés restent évasifs, ils ont observé une évolution continue non linéaire de l'énergie de résonance plasmon de surface en fonction de la proportion x d'or dans l'agrégat, et n'ont pas réalisé d'étude en fonction de la taille. De même, S. Link et al.[14] ont synthétisé des nanoparticules d'alliage or-argent d'environ 20 nm de diamètre et de proportions variables d'argent (la fraction molaire d'or vaut : 0 ; 0,27 ; 0,54 ; 0,77 ; 0,8 et 1). Les résultats sont reproduits sur la Figure III-1-(c). L'originalité de leur travail consiste à comparer l'évolution expérimentale en fonction de x à des calculs classiques utilisant les fonctions diélectriques expérimentales de Ripken pour des alliages[11] ou alors en la modélisant par une moyenne pondérée de celle des métaux purs. Cette dernière hypothèse ne permet pas de reproduire correctement l'expérience. H. Shi et al.[15] ont adopté une méthode sol-gel (<D>=11 nm) pour étudier l'évolution des spectres d'absorption, et en particulier de l'énergie de résonance plasmon de surface, en fonction de x : ils observent une dépendance non linéaire, comme avec un calcul de Mie avec les constantes diélectriques expérimentales.

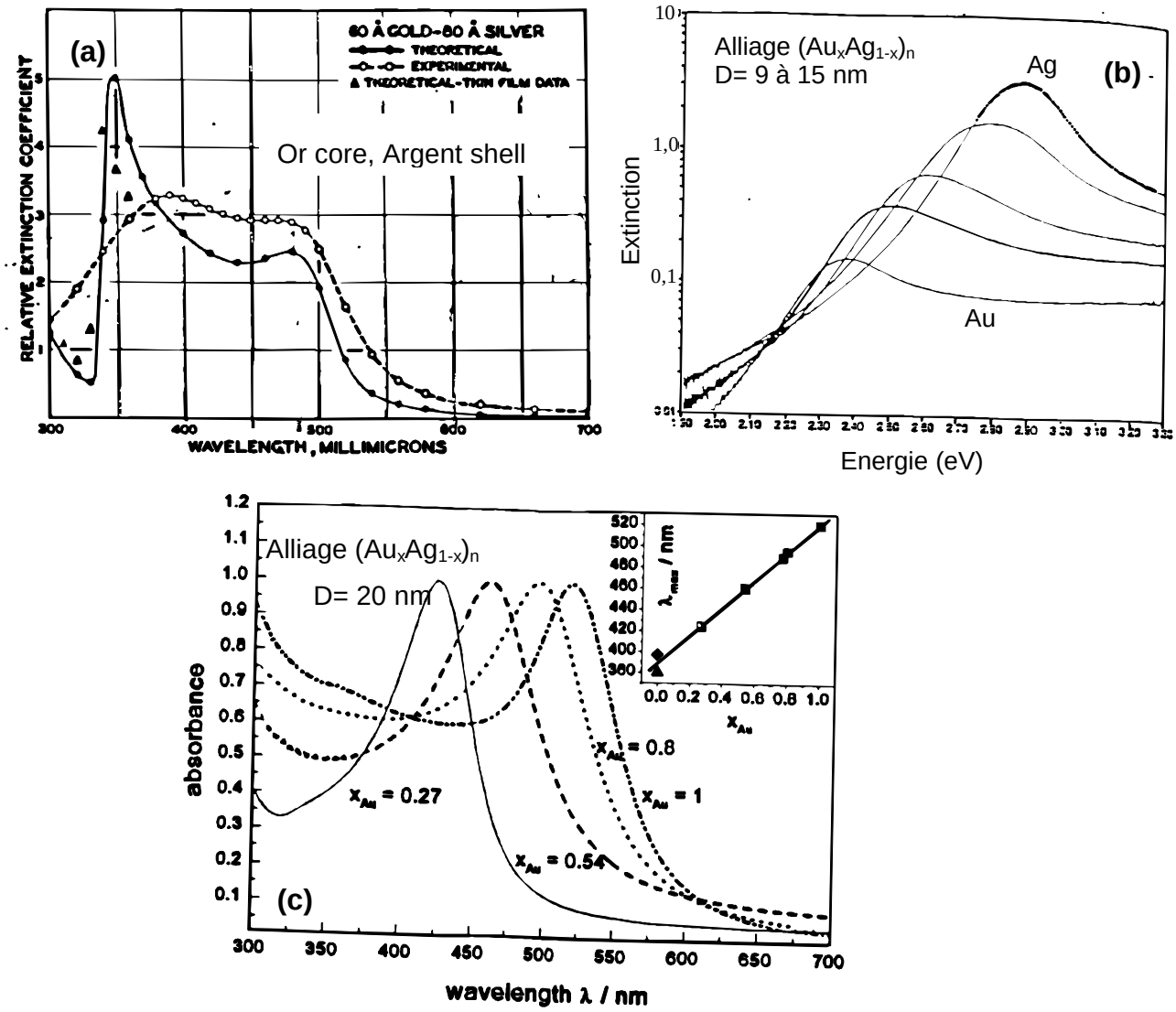

Figure III-1 : Quelques exemples de spectres expérimentaux et théoriques issus de la littérature. (a) : R. H. Moriss et L. F. Collins[1] pour des agrégats sous forme core-shell; (b) : spectres expérimentaux pour des alliages or-argent de différentes stœchiométries d'après Sinzig et al. [7] et d'après S . Link et al. [14] (c) .

Enfin, de très récents travaux ont montré qu'on sait préparer des agrégats d'alliage or-argent par des méthodes physiques. Ainsi, G. Battaglin et al.[16] ont pu montrer grâce à l'observation des propriétés optiques des films qu'un recuit à l'air ou sous atmosphère d'H_2-Ar sur des échantillons de Au-Ag dans un verre de silice, réalisés par implantation ionique permet de modifier la composition des nanoparticules d'alliages or-argent initialement implantées. Le diamètre moyen des nanoparticules est d'environ 10 nm et le paramètre de maille mesuré est compatible avec celui de l'alliage or-argent avec toutefois une incertitude importante sur la mesure ne permettant pas de conclure sur la structure à l'échelle nanométrique.

L'étude que nous avons menée est résolument différente et innovante puisqu'elle propose d'analyser les propriétés optiques d'agrégats mixtes $(Au_xAg_{1-x})_n$ dans une gamme de taille inférieure aux références ci-avant (de 1,5 à 6 nm de diamètre environ selon les échantillons), en fonction de leur stœchiométrie d'une part et de leur taille d'autre part. Dans notre étude, les agrégats sont produits dans la source à vaporisation laser à jet continu de gaz rare (hélium ou mélange hélium-argon) et co-déposés en matrice d'alumine poreuse sur un substrat. Nous avons préparé des échantillons contenant des agrégats mixtes $(Au_xAg_{1-x})_n$ à partir de barreaux d'alliage de différentes compositions : 25%, 50% et 75% d'atomes d'or dans le barreau. Pour chaque composition, nous avons vérifié par RBS que la stœchiométrie moyenne des agrégats dans l'échantillon est identique à celle du barreau utilisé dans la source à vaporisation laser. On supposera que la proportion x d'or dans l'agrégat est également identique. Compte tenu du fait que les rayons de Wigner-Seitz de l'or et de l'argent sont très proches $\left(r_s(\mathrm{Au}) \approx 0{,}1592\,\mathrm{nm} \text{ et } r_s(\mathrm{Ag}) \approx 0{,}1598\,\mathrm{nm}\right)$ et leurs tensions de surface peu différentes $\left(\sigma(\mathrm{Au}) \approx 1145\,\mathrm{dynes.cm^{-1}} \text{ et } \sigma(\mathrm{Ag}) \approx 925\,\mathrm{dynes.cm^{-1}}\right)$, la thermodynamique nous montre qu'aucun des deux types d'atomes ne va spécialement migrer en surface. Le diagramme de phases de l'or-argent dans le solide massif[17] indique qu'ils forment des alliages dans toutes les proportions. Considérant l'ensemble de ces données, on va raisonnablement supposer que les agrégats sont homogènes et sous forme d'alliage.

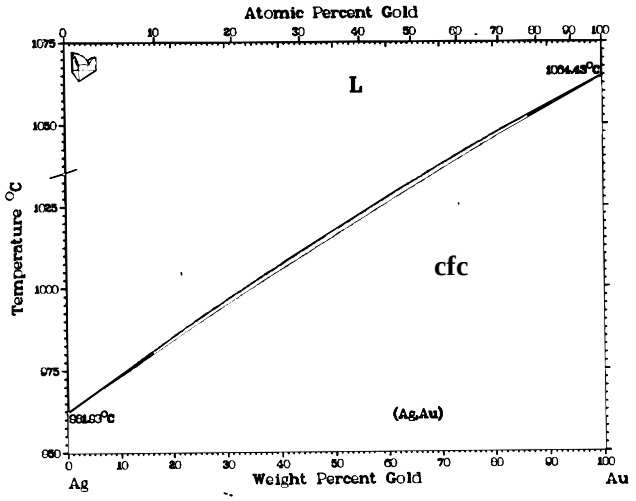

Figure III-2 : diagramme de phases du mélange massif or-argent[17].

Dans la suite de ce chapitre, nous allons d'abord discuter de la modélisation de la partie interbandes des fonctions diélectriques de l'alliage, nécessaire dans les calculs quantiques. Ensuite, nous analyserons l'effet de la stœchiométrie de l'agrégat, puis celui de sa taille sur ses propriétés optiques. Les spectres expérimentaux sont comparés aux résultats de calculs réalisés dans le cadre d'un modèle classique pour des agrégats sous forme d'alliage ou

de « core-shell », et du modèle semi-quantique décrit au Chapitre II, suivant deux modèles d'évaluation de la fonction diélectrique de l'alliage Au-Ag. Tout au long de ce chapitre, nos résultats[18,19] sont comparés aux références citées dans cette introduction et les similitudes ou différences largement commentées.

Le lecteur trouvera un récapitulatif des principales caractéristiques des échantillons de cette étude dans l'annexe III p.195.

B. Fonctions diélectriques d'agrégats $(Au_xAg_{1-x})_n$

Dans le cas d'agrégats mixtes $(Au_xAg_{1-x})_n$, trouver la fonction diélectrique du mélange revient à déterminer la fonction diélectrique du milieu effectif pour un matériau nanocomposite. Ce problème est loin d'être trivial, car il nécessite de connaître la structure à l'échelle micro- voire nano-métrique de l'agrégat, en particulier la distribution spatiale de chaque constituant de la nanoparticule, information à laquelle nous n'avons pas accès. Cependant, comme on l'a montré en introduction, on peut raisonnablement supposer que le mélange se fait sous forme d'alliage. Dans une approche similaire à celle menée pour les métaux purs comme l'or et l'argent (cf. Chapitre II), on est amené à étudier les fonctions diélectriques du solide. A cause des similitudes entre l'or et l'argent, on sépare la fonction diélectrique en deux parties : l'une liée aux électrons s de conduction, $\varepsilon^s(\omega)$, qui peut être calculée avec les formules de Drude du Chapitre II ($r_s(Au) \approx r_s(Ag)$ et m_{eff} très proches pour l'or et l'argent), l'autre liée aux électrons d de cœur, de fonction diélectrique $\varepsilon^{IB}(\omega)$. En conséquence, on peut considérer que la partie liée aux électrons s est la même pour l'argent pur et pour l'or pur, et donc pour les alliages Au_xAg_{1-x}. Finalement, le problème revient à chercher la fonction diélectrique des électrons de cœur $\varepsilon^{IB}(\omega)$ pour l'alliage.

On trouve dans la littérature[20] des données concernant les $\varepsilon^{IB}(\omega)$ d'alliages Au_xAg_{1-x} issues de mesures optiques sur des films solides, mais elles ne sont publiées que sur une zone insuffisamment large en énergie (jusqu'à 6 eV au maximum) pour permettre l'exploitation des relations de Kramers-Kronig (cf. p82) ou pour des stœchiométries x qui ne sont pas celles que nous avons étudiées expérimentalement. On doit donc évaluer $\varepsilon^{IB}(Au_xAg_{1-x})$.

L'hypothèse la plus simple et couramment utilisée[13-15] consiste à prendre la moyenne pondérée des matériaux massifs :

$$\varepsilon^{IB}(Au_x Ag_{1-x}) = x'\varepsilon^{IB}(Au) + (1-x').\varepsilon^{IB}(Ag)$$

La fraction volumique d'or x' dans le mélange est définie par : $x'=x.\left[\frac{r_s(Au)}{r_s(Ag)}\right]^3 \approx x$ puisque $r_s(Au) \approx r_s(Ag)$.

En supposant qu'on peut définir des nanodomaines d'argent pur et d'or pur auxquels on peut associer une fonction diélectrique ε_{Au} et ε_{Ag}, on peut justifier cette formule approchée pour $x' \approx x = 0{,}5$ [21]. On a extrapolé cette formule de façon ad-hoc pour les autres fractions volumiques x' étudiées (cf. Figure III-3 en haut à gauche). Dans la suite, ce modèle sera appelé « premier modèle ». Nous ne perdrons pas de vue que ce modèle est donc très grossier, valable uniquement s'il est possible de définir des nanodomaines et si x=0,5.

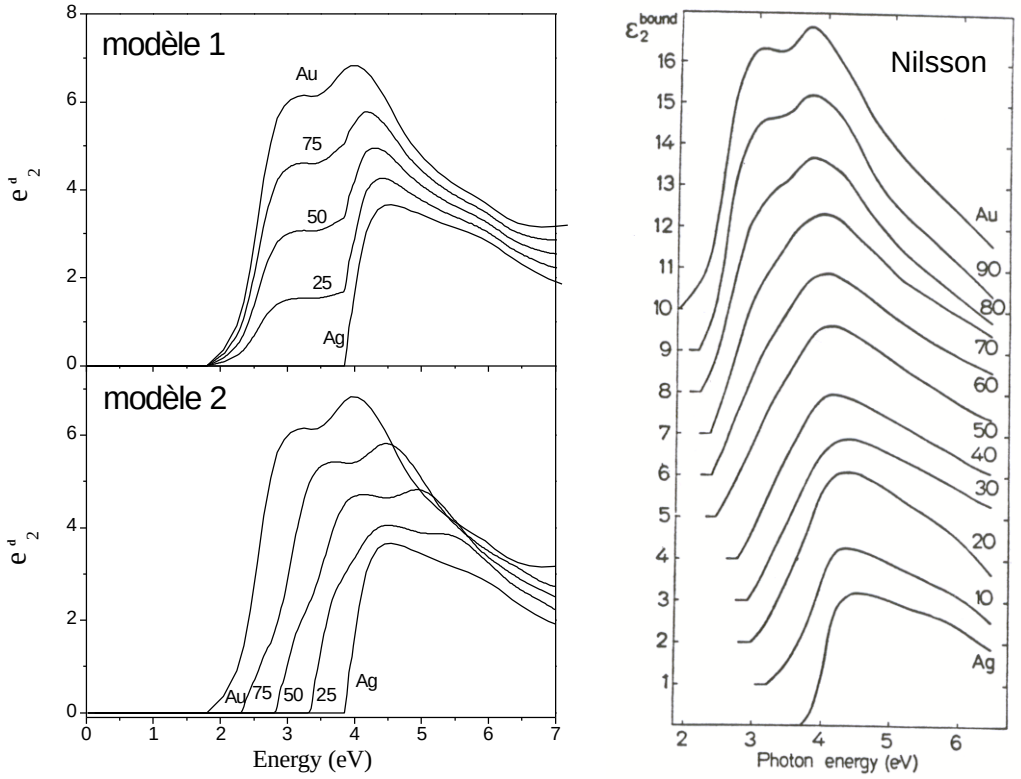

Figure III-3 : Partie imaginaire de la fonction diélectrique interbandes pour un alliage Au_xAg_{1-x} (x variant de 0 à 1), respectivement calculée selon le premier modèle en haut à gauche, le deuxième modèle en bas à gauche et issue de mesures optiques sur des films par P. O. Nilsson[20] à droite. A droite des courbes est indiqué le pourcentage atomique d'or dans le mélange.

Nous avons développé un second modèle, basé sur l'observation des fonctions diélectriques interbandes « expérimentales » de la référence[20], en particulier de leurs parties imaginaires (voir partie droite de la Figure III-3). Elles ont été mesurées par une technique d'émission de photo-électrons sur des films d'alliages recuits pendant quelques heures pour augmenter leur homogénéité. Le seuil des transitions interbandes d'alliages Au_xAg_{1-x} déterminé expérimentalement suit une évolution quasiment linéaire en fonction de la fraction atomique x d'or dans le mélange (cf. Figure III-4), ce qui n'est pas vérifié par le premier modèle (en haut à gauche de la figure) pour lequel le seuil interbandes est indépendant de la composition pour les alliages.

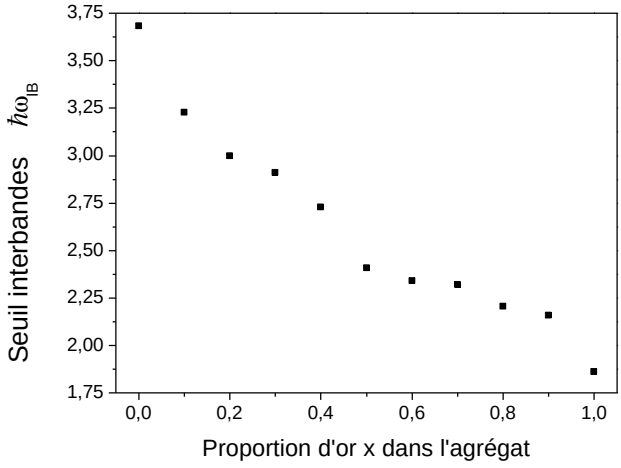

Figure III-4 : Evolution du seuil expérimental des transitions interbandes selon Nilsson[20].

Dans le second modèle, compte tenu de cette assertion et en supposant que la forme de la courbe de la partie imaginaire interbandes de l'alliage évolue continûment de l'or pur à l'argent pur, $\varepsilon_2^{IB}(Au_xAg_{1-x})$ est calculée pas à pas :

$$\begin{cases} \omega^{IB}(x) = x.\omega^{IB}(Au) + (1-x).\omega^{IB}(Ag) \\ \varepsilon_2^{IB}\left(x, \omega^{IB}(x)+\omega'\right) = x.\varepsilon_2^{IB[Au]}\left(x, \omega^{IB}(Au)+\omega'\right) + (1-x)\varepsilon_2^{IB[Ag]}\left(x, \omega^{B}(Ag)+\omega'\right) \end{cases}$$

La première équation traduit une évolution linéaire du seuil des transitions interbandes avec la proportion atomique x d'or dans l'alliage, de celui de l'argent à celui de l'or quand x augmente. La seconde équation permet de calculer, énergie après énergie, la valeur de $\varepsilon_2^{IB}(Au_xAg_{1-x})$ en faisant la moyenne pondérée par la proportion atomique de chaque élément des parties imaginaires des fonctions diélectriques interbandes de l'or et de l'argent. Comme on le voit sur la Figure III-3, les courbes obtenues à partir de cette hypothèse (en bas à gauche) sont plus proches des courbes expérimentales publiées par P. O. Nilsson (à droite)

qu'avec le « modèle 1 ». La partie réelle de la fonction diélectrique liée aux électrons de cœur est calculée avec les relations de Kramers-Kronig, comme expliqué au Chapitre II : A.1.c).

Pour illustrer l'incidence sur les spectres d'absorption de ces deux modèles, voici sur la Figure III-5 les spectres d'absorption calculés dans chacun des modèles ci-dessus. Il apparaît d'abord nettement que l'énergie du maximum de la bande de résonance est plus importante dans le «modèle 2», à taille et composition de l'agrégat fixes. Ceci s'explique par le fait que le seuil interbandes est plus grand dans ce modèle, donc la partie réelle de ε_2^{IB} aura des valeurs inférieures aux basses énergies. Pour guider l'intuition, rappelons que dans la théorie classique de Mie, on avait : $\omega_s = \frac{\omega_p}{\sqrt{\varepsilon_1^{IB}(\omega_s) + 2\varepsilon_m}}$. On s'aperçoit également que la bande de résonance est particulièrement large et asymétrique dans le «modèle 1». Cela s'explique bien aux plus basses énergies compte tenu du fait que la largeur de la bande de résonance est liée à la superposition spectrale avec les transitions interbandes, dont le seuil est toujours situé vers 2 eV dans le « modèle 1 » alors qu'il est situé vers 3 eV pour x=0,5 dans le « modèle 2 ».

Nous disposons donc de deux modèles pour calculer la fonction diélectrique interbandes de l'alliage Au_xAg_{1-x}. Le premier est simpliste mais couramment utilisé dans la littérature par commodité. Le deuxième est basé sur l'observation des fonctions diélectriques expérimentales mesurées par Nilsson[20], il est donc plus proche de la réalité à condition que les agrégats $(Au_xAg_{1-x})_n$ aient une structure proche de l'alliage dans le solide massif. Les énergies de résonance plasmon de surface calculées avec le premier modèle sont plus faibles qu'avec le second et les spectres d'absorption calculés dans le modèle semi-quantique sont asymétriques pour le « modèle 1 ». A ce stade, nous ne pouvons cependant pas savoir si un des deux modèles pour la détermination de la fonction diélectrique interbandes est réellement meilleur. La comparaison avec les résultats expérimentaux nous permettra de trancher.

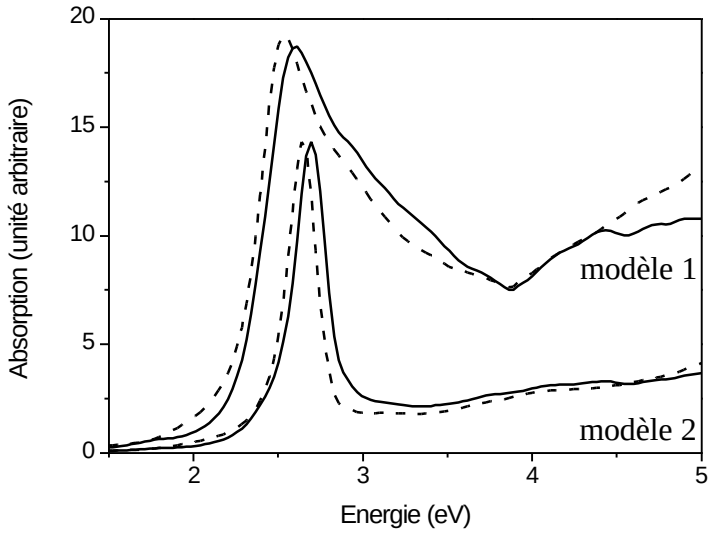

Figure III-5 : Spectres d'absorption d'agrégats mixtes $(Au_{0,5}Ag_{0,5})_n$ en matrice d'alumine poreuse calculés avec le modèle semi-quantique amélioré décrit au Chapitre II : B. Les deux hypothèses d'évaluation de la fonction diélectrique de l'alliage sont examinées, pour deux tailles de la nanoparticule : 832 et 2048 atomes par agrégats respectivement en trait plein et pointillé. L'échelle verticale est arbitraire.

C. Effet de la stœchiométrie x de l'agrégat $(Au_xAg_{1-x})_n$

1. Résultats expérimentaux

Dans la littérature, les résultats les plus discutés sont ceux concernant l'évolution de la résonance plasmon de surface en fonction de la proportion d'or dans la nanoparticule. Les spectres expérimentaux ne présentent en général qu'un seul pic de l'absorption, dont la position varie de celle de l'argent à celle de l'or quand la proportion x d'or dans l'agrégat $(Au_xAg_{1-x})_n$ augmente. Cette évolution est linéaire avec x selon la majorité des auteurs[10,14]; bien que d'autres[13,15] observent un point d'inflexion autour de x=0,5 sur les courbes. Les différences entre les allures de ces courbes sont bien expliquées par l'indice de la matrice : plus il est élevé, plus l'évolution est linéaire.

Nos résultats expérimentaux concernant l'effet de la stœchiométrie de l'agrégat sur les spectres d'absorption optique sont représentés sur la Figure III-6. Ils portent sur des agrégats de plus petite taille que ceux de la bibliographie et l'indice de la matrice d'alumine que nous utilisons est plus élévé. On ne voit qu'une seule bande de résonance plasmon de surface ce qui tend à prouver que les agrégats $(Au_xAg_{1-x})_n$ préparés dans notre source à vaporisation laser à jet continu de gaz rare sont homogènes (comme dans les références

[7,9,10,13-16]) et pas un mélange d'agrégats d'or, d'argent et d'or-argent[22], ni une mixture de gros domaines distincts[23] pour lesquels on verrait deux bandes distinctes aux positions approximatives d'agrégats d'or pur et d'argent pur. On note également la signature des transitions interbandes (excitation des électrons de cœur au-dessus du niveau de Fermi) aux hautes énergies, c'est-à-dire une remontée de l'absorption.

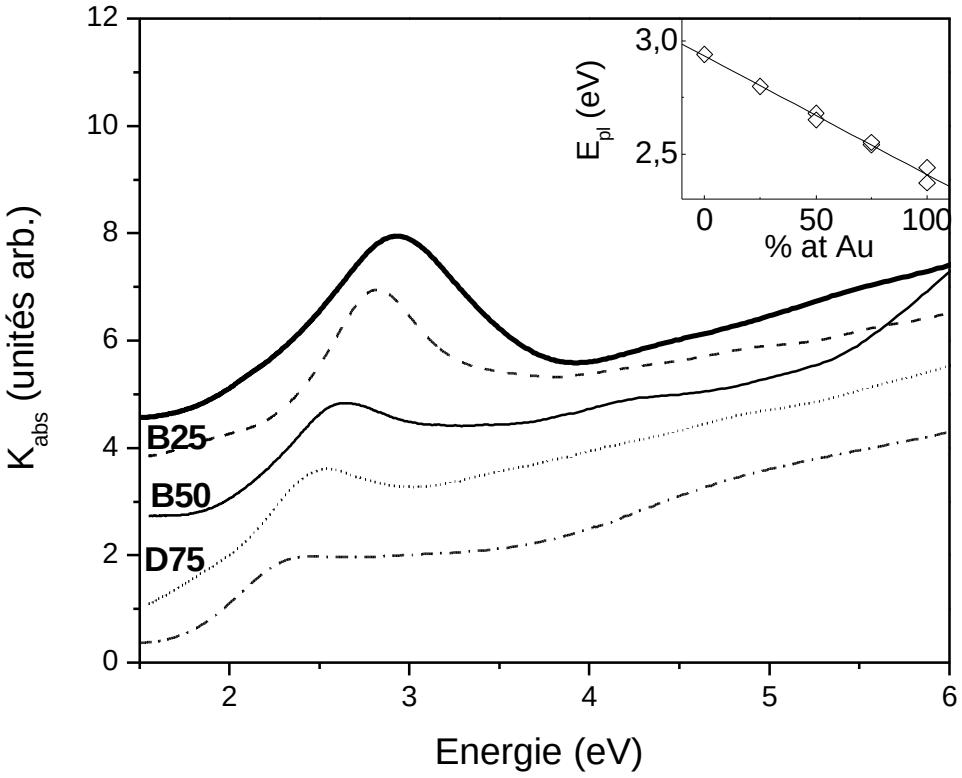

Figure III-6 : Spectres d'absorption expérimentaux pour des agrégats $(Au_xAg_{1-x})_n$ de taille fixe et de composition variable : Ag (x=0, trait épais) ; x=0,25 (tirets) ; x=0,5 (trait fin) ; x=0,75 (pointillés) et Au pur (x=1, tiret-pointillés). Le diamètre moyen vaut de <D>=2,2 à 2,4 nm sauf pour l'argent pur (<D>=3.1 nm, mais les effets de taille dans le cas de l'argent sont extrêmement faibles et peuvent être négligés ici). L'encadré en haut à droite résume l'évolution de la position du pic de résonance plasmon de surface avec x.

La bande de résonance plasmon de surface subit une évolution marquée quand la proportion x d'or dans l'agrégat augmente (cf. Figure III-6) : elle est élargie et amortie et la position en énergie de son maximum varie continûment, de celle de l'argent (E_{pl}=2,94 eV) à celle de l'or (E_{pl}=2,45 eV). En accord avec les références[7,10,14], cette dépendance est linéaire, comme le confirme l'encadré de la Figure III-6. Compte tenu de l'incertitude sur la position du maximum de la résonance (cf. Figure III-8), non représentée ici pour des questions de lisibilité, la droite tracée dans l'encart est la droite moyenne des points expérimentaux.

2. Interprétation

Comparons maintenant les résultats expérimentaux à des calculs classiques développés au Chapitre II : A.2 et aux résultats du calcul semi-quantique basé sur le formalisme TDLDA, décrit au Chapitre II : B. Dans les deux cas, les fonctions diélectriques de l'alliage sont celles calculées avec les deux modèles décrits précédemment (cf. B).

a) Allure générale des spectres : comparaison avec le modèle classique

Le calcul classique nous permet de déterminer aisément l'allure générale des spectres d'absorption pour des agrégats mixtes $(Au_xAg_{1-x})_n$ en matrice d'alumine en fonction de la géométrie de la nanoparticule. La Figure III-7 présente les résultats de ces calculs pour des alliages (à gauche) ou pour des systèmes « core-shell » (à droite) et pour des proportions d'or x=0 à 1 par pas de 0,25. Rappelons que ces spectres ne sont pas directement comparables aux spectres expérimentaux compte tenu de la simplicité du modèle qui ne prend pas en compte (par exemple) les effets inhomogènes et les effets quantiques de taille contribuant à l'élargissement de la bande de résonance plasmon de surface.

Nous avons vu en introduction que l'hypothèse la plus probable concernant la structure de l'agrégat est une organisation sous forme d'alliage, comme le métal massif. Deux hypothèses de calcul de la fonction diélectrique interbandes ont alors été formulées : le « modèle 1 » consiste en une moyenne pondérée de fonctions diélectriques interbandes des éléments de l'alliage (or et argent) et le « modèle 2 » est un calcul plus complexe, basé sur l'observation des fonctions diélectriques expérimentales de Nilsson[20]. Le calcul classique de la section efficace d'absorption optique est celui pour une sphère métallique de fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)=\varepsilon^{s}(\omega)+\varepsilon^{IB}(\omega)-1$ plongée dans un milieu de constante diélectrique ε_m (équation II-6). La partie $\varepsilon^{s}(\omega)$ liée aux électrons de conduction est calculée avec la formule de Drude (équation II-5) pour une nanoparticule de 30 u. a., avec une masse effective m_e=1, une largeur inhomogène Γ=0,1 eV[24]. On a de plus supposé que le « rayon de Wigner-Seitz » de l'alliage est égal à celui de l'argent, soit 3,02 u. a. On a choisi pour constante diélectrique de la matrice une valeur moyenne de la fonction diélectrique mesurée expérimentalement sur un film d'alumine poreuse, soit ε_m=2,7. Les spectres ainsi calculés pour des agrégats sous forme d'alliage sont reportés Figure III-5-a pour le « modèle 1 » et Figure III-5-b pour le « modèle 2 ».

Les deux séries de spectres ainsi calculés (Figure III-5-a et b) présentent un unique pic d'absorption caractéristique de la résonance plasmon de surface, dont la position en énergie évolue continûment de celle de l'or vers celle de l'argent quand la proportion d'or dans l'agrégat diminue. Avec le « modèle 2 », les pics sont d'autant plus larges et amortis que la proportion x d'or dans la nanoparticule augmente. Ceci est dû au fait que, dans ce modèle, le seuil des transitions interbandes varie avec x. Tandis qu'avec le « modèle 1 », les pics d'absorption des alliages évoluent peu en largeur et en amplitude, car le seuil des transitions interbandes est constant. Contrairement à ce qu'on peut observer expérimentalement, les spectres calculés avec ce modèle sont de plus asymétriques (ils ont une « queue » vers les hautes énergies), ce qui n'est pas le cas du « modèle 2 ». Avec le « modèle 2 », les énergies de résonance sont plus importantes qu'avec le « modèle 1 », comme on l'a déjà remarqué précédemment avec le calcul semi-quantique, mais aucun de ces deux modèles ne donne des énergies en bon accord avec l'expérience, ce qui est très probablement lié à la simplicité du modèle classique. L'argument de la position en énergie ne sera donc pas retenu. La forme des courbes d'absorption permet donc de penser que l'évolution des spectres avec x pour un agrégat $(Au_xAg_{1-x})_n$ sous forme d'alliage est mieux reflétée par le « modèle 2 ».

A droite de la Figure III-7 sont présentés les spectres d'absorption pour des agrégats de même rayon (30 u. a.) sous forme « core-shell » en matrice de constante diélectrique ε_m=2,7 : un cœur d'or entouré d'une couronne d'argent en (c) et un cœur d'argent enrobé d'une couronne d'or en (d). Dans ce calcul, les fonctions diélectriques de l'or et de l'argent sont prises égales à $\varepsilon(\omega)=\varepsilon^s(\omega)+\varepsilon^{IB}(\omega)-1$, où $\varepsilon^s(\omega)$ liée aux électrons de conduction est calculée avec la formule de Drude (équation II-5) pour une nanoparticule de 30 u. a., avec une masse effective m_e=1 et une largeur inhomogène Γ=0,1 eV identique que le matériau soit au cœur de l'agrégat ou en surface.

Calcul classique

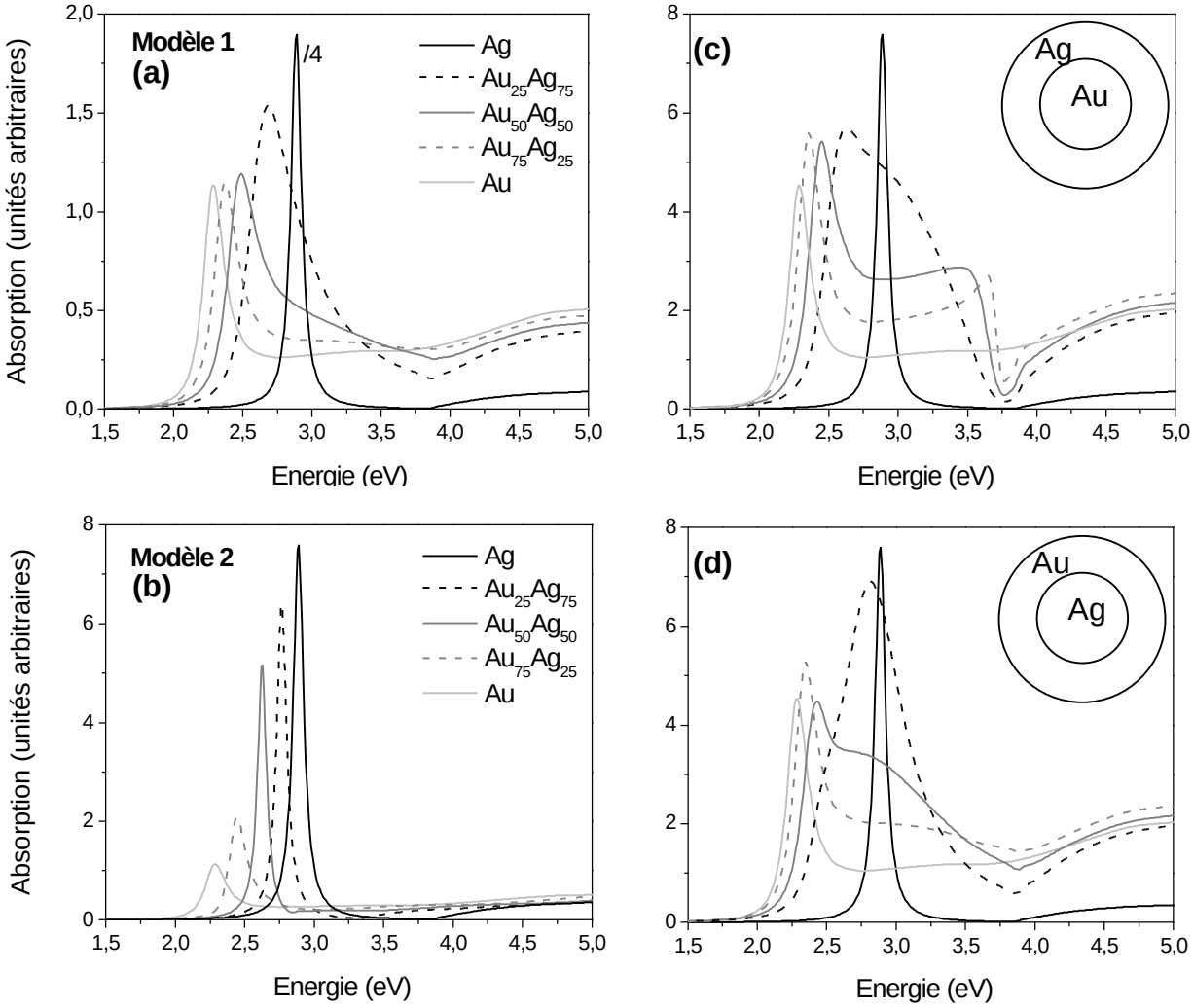

Figure III-7 : Effet de la proportion d'or dans l'agrégat mixte or-argent d'après un calcul classique, suivant la géométrie de la nanoparticule. Les figures (a) et (b) correspondent à un agrégat sous forme d'alliage, la fonction diélectrique de l'alliage est calculée avec le «modèle 1» (a) ou le «modèle 2» (b) ; les figures (c) et (d) correspondent à un agrégat sous forme « core-shell » . Les calculs sont réalisés pour des nanoparticules de même taille (R=30 u.a.), avec une largeur G=0,1 eV et dans une matrice d'alumine poreuse de constante diélectrique e_m=2,7.

Pour un agrégat dont le cœur est constitué d'or, les spectres (c) sont dominés par une bande d'absorption dont la position en énergie évolue de celle de l'or à celle de l'argent quand la proportion d'or diminue. Cette bande est très déformée, dissymétrique. Une deuxième structure se superpose vers 3,5 eV pour les fortes proportions d'or dans l'agrégat, à partir de x=0,5. Elle semble être la signature de l'interface or-argent. Cette structure est d'autant plus nette que la constante diélectrique de la matrice est petite (par exemple pour l'eau, couramment utilisée dans les préparations chimiques). Expérimentalement cependant, on ne

s'attend pas à la visualiser si l'interface entre l'or et l'argent n'est pas parfaite. Dans le cas où la nanoparticule est constituée d'un cœur d'argent entouré d'une couche d'or comme l'illustre la figure (d), les spectres d'absorption sont encore dominés par une bande correspondant à la résonance plasmon de surface très dissymétrique pour x=0,5. L'énergie plasmon de surface correspondant à la position de son maximum évolue peu entre x=1 et x=0,5 (2,29 ; 2,35 et 2,43 eV) par rapport aux données expérimentales concernant nos échantillons, puis elle change brutalement jusqu'à x=0,75 et enfin évolue à nouveau peu (2,82 eV pour x=0,75 et 2,89 eV pour l'argent pur).

On peut reprocher au modèle que nous avons utilisé pour calculer les spectres d'absorption sous forme « core-shell » d'être trop simpliste, et en particulier de ne pas tenir compte de l'effet de confinement des électrons dans la peau d'un agrégat sous forme « core-shell » . Dans ce cas, le libre parcours moyen est diminué, donc la largeur inhomogène Γ augmentée[12,25]. Nous avons réalisé des calculs complémentaires pour nous rendre compte de l'influence du paramètre gamma dans ce calcul, en gardant Γ_{int}=0,1 eV dans le cœur et en prenant Γ_{ext}=0,4 eV dans la couche. Les spectres présentent alors le même profil : une seule bande d'absorption mais plus large et amortie que ci-dessous, et la structure marquant l'interface dans l'agrégat composé d'un cœur d'or et d'une peau d'argent est largement amortie. Ce raffinement dans le calcul ne change donc pas la conclusion de l'étude : considérant la forme des spectres calculés et expérimentaux, nos agrégats ne semblent pas être organisés sous forme « core-shell ». Un calcul semi-quantique pour des agrégats sous forme « core-shell » permettrait cependant d'être plus affirmatifs.

b) Evolution de l'énergie de résonance plasmon de surface en fonction de la stœchiométrie de l'agrégat

On a déjà vu au Chapitre II : B.4 et 5 que la largeur de la bande de résonance plasmon des spectres théoriques n'est pas directement comparable avec celle des spectres expérimentaux. En effet, certains phénomènes dont on ne peut pas s'affranchir pratiquement ne sont pas pris en compte dans le calcul comme l'interaction avec l'environnement, les distributions de taille, de forme ou de voisinage par exemple, phénomènes qui conduisent tous à un élargissement de la bande de résonance. C'est pourquoi, sur la Figure III-8, nous comparons uniquement les positions des maximums des résonances plasmon en fonction de la fraction atomique d'or x dans l'agrégat, pour l'expérience et pour le calcul semi-quantique

suivant les deux modèles de détermination de la fonction diélectrique interbandes de l'alliage Au_xAg_{1-x}.

Les points expérimentaux sont entachés d'une incertitude liée à la détermination du maximum de la bande de résonance, l'erreur sur la proportion d'or étant négligée. On a ainsi pu tracer une droite moyenne de ces points expérimentaux : l'énergie de résonance plasmon de surface d'agrégats mixtes $(Au_xAg_{1-x})_n$ préparés dans une source à vaporisation laser et enrobés d'une matrice d'alumine poreuse suit donc une évolution approximativement linéaire en fonction de x. D'après le calcul semi-quantique, cette variation diffère suivant le modèle utilisé pour déterminer la fonction diélectrique interbandes de l'alliage. Dans le premier modèle, la loi présente une inflexion assez marquée pour la stœchiométrie x=0,5 alors que cette courbure est beaucoup plus légère dans le deuxième modèle, la courbe est alors quasiment linéaire. On retrouve également une énergie de résonance systématiquement plus importante avec le second modèle, déjà commentée au paragraphe précédent. Il semble donc que la non linéarité de la variation de E_{pl} en fonction de x soit fortement liée à la forme à deux bosses de la fonction diélectrique interbandes de l'alliage dans le premier modèle.

L'importance du choix de $\varepsilon^{IB}(Au_xAg_{1-x})$ est également soulignée dans la littérature pour des calculs classiques de Mie. Certains ont pris une expression analytique des fonctions diélectriques des constituants de l'alliage[13-15] et ont observé une inflexion vers x=0,5 dans la courbe d'évolution de l'énergie de résonance. D'autres ont utilisé des données tabulées par K. Ripken et M. Schlüter[11,26], comme S. Link et P. Mulvaney[12,14], ou par V. Paquet[27] (données auxquelles nous n'avons pas eu accès), comme J. Sinzig[7], et retrouvent alors une évolution quasiment linéaire.

La courbure de cette fonction est aussi liée au milieu environnant. Ainsi, si la fonction diélectrique du milieu environnant est petite, par exemple pour l'eau (ε_m=1,3) [7,13], l'inflexion est très prononcée. A l'inverse, si la fonction diélectrique est grande comme c'est le cas pour l'alumine (ε_m=3,1), l'évolution est quasiment linéaire. Partant de cette observation, on peut raisonnablement supposer que la forme de la courbe E_{pl}=f(x) dépend fortement de son interface avec le milieu environnant. L'indice de la matrice influe, mais aussi probablement l'adsorption de molécules à la surface de la nanoparticule (oxyde ou encore produits issus de certaines méthodes de préparation chimique).

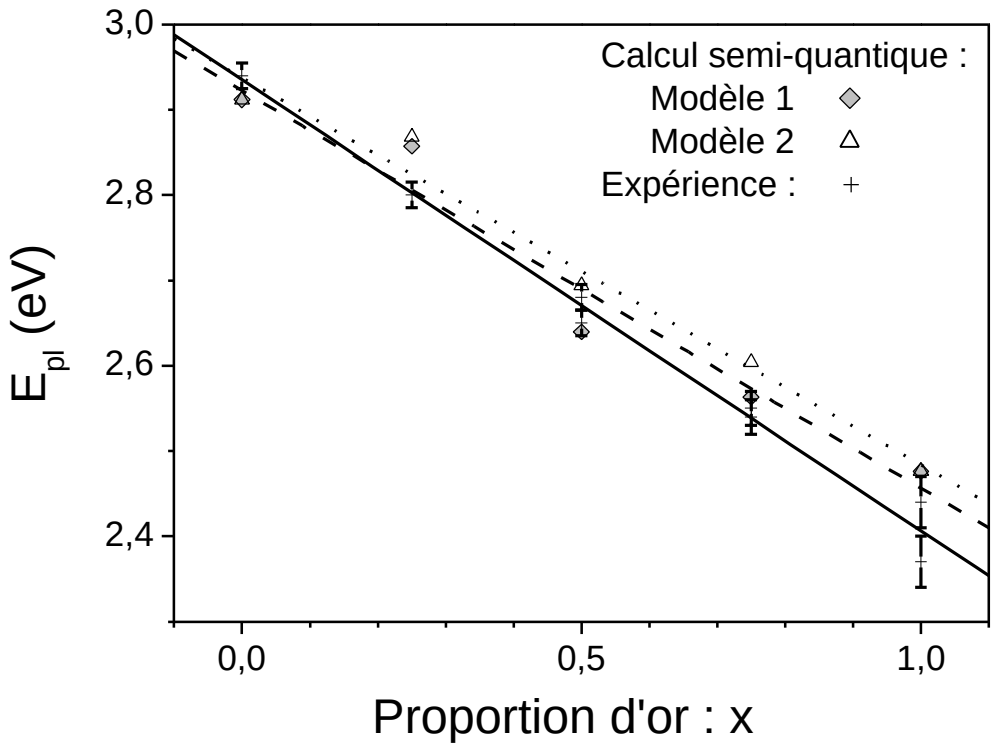

Figure III-8 : Evolution du maximum de la bande de résonance plasmon de surface E_{pl} en fonction de la proportion x d'or dans l'agrégat $(Au_xAg_{1-x})_n$: points expérimentaux (croix) et théoriques suivant le modèle semi-quantique. La fonction diélectrique interbandes e_d de l'alliage a été calculée dans les deux modèles : «modèle 1» (diamants, droite moyenne en tirets) et «modèle 2» (triangles, droite moyenne en pointillés).

En conclusion, comme cela avait été observé dans la bibliographie pour de plus gros agrégats, la forme et la position en énergie des spectres d'absorption varient continûment de celles de l'argent à celle de l'or quand la proportion d'or dans la nanoparticule augmente. L'allure de la courbe traduisant l'évolution de l'énergie de résonance plasmon de surface dépend notamment du milieu environnant ce qui laisse à penser que les résultats expérimentaux seront différents suivant la méthode utilisée pour préparer les agrégats. Dans notre cas, elle est quasiment linéaire. Le calcul semi-quantique reproduit globalement bien l'expérience, quelque soit le modèle utilisé pour la détermination de la fonction diélectrique interbandes, ce qui tend à valider encore la bonne connaissance des phénomènes physiques responsables des propriétés optiques de nos matériaux. Cependant, les valeurs du calcul semi-quantique utilisant le premier modèle semblent plus en accord avec l'expérience, alors que l'allure générale de la courbe pour le second modèle est plus proche des résultats expérimentaux.

D. Effets de taille Au-Ag

A notre connaissance, il existe relativement peu d'études au sujet des effets de la taille des nanoparticules mixtes sur leurs propriétés optiques. En effet, soit les colloïdes sont gros (diamètre moyen au-delà de 10 nm environ) auquel cas ces effets sont négligeables, soit la méthode de préparation ne permet pas de dé-corréler la taille du type de l'agrégat et notamment sa composition relative pour les agrégats mixtes[8]. Rappelons néanmoins les résultats obtenus pour des métaux purs : un déplacement de la résonance plasmon de surface vers les basses énergies (red-shift) a pu être mis en évidence dans des agrégats de métaux alcalins[28,29] quand la taille de l'agrégat diminue. C'est le phénomène de spill-out[30], c'est-à-dire le débordement du nuage électronique au-delà du rayon classique de l'agrégat qui en est responsable. Dans le cas des métaux nobles comme l'argent ou l'or, on observe un blue-shift de l'énergie ainsi qu'un amortissement et un élargissement de la bande de résonance plasmon de surface quand la taille des agrégats diminue[9,30,31], effet attribué à une compétition entre le phénomène de spill-out et les effets d'une peau de polarisabilité réduite et de la porosité de la matrice (cf. Chapitre II). Pour nos échantillons, cet effet est marqué dans le cas de l'or, et très faible dans le cas de l'argent(cf. Chapitre II).

1. Résultats expérimentaux

Pour une composition donnée de l'agrégat mixte $(Au_xAg_{1-x})_n$, nous disposons d'échantillons contenant des agrégats de différentes tailles. La Figure III-9 représente l'évolution des spectres d'absorption expérimentaux d'échantillons contenant des agrégats mixtes $(Au_xAg_{1-x})_n$ en fonction de leur taille, pour trois fractions atomiques x d'or dans la nanoparticule.

Les spectres des échantillons A25, B25 et C25, contenant des agrégats dont la composition atomique est de 25% d'or et 75% d'argent, sont tracés en bas de la figure. La taille moyenne des nanoparticules dans chaque échantillon est comprise entre 1,9 et 3,0 nm de diamètre moyen, et leur diamètre optique (défini en annexe III) entre 2,0 et 3,1 nm. Les spectres ont des intensités différentes selon la quantité volumique d'agrégats inclus dans les échantillons : plus elle est grande, plus l'intensité est importante. La taille des nanoparticules ne semble avoir que peu d'effet sur la forme ou la position de la résonance plasmon de surface, comme pour l'argent.

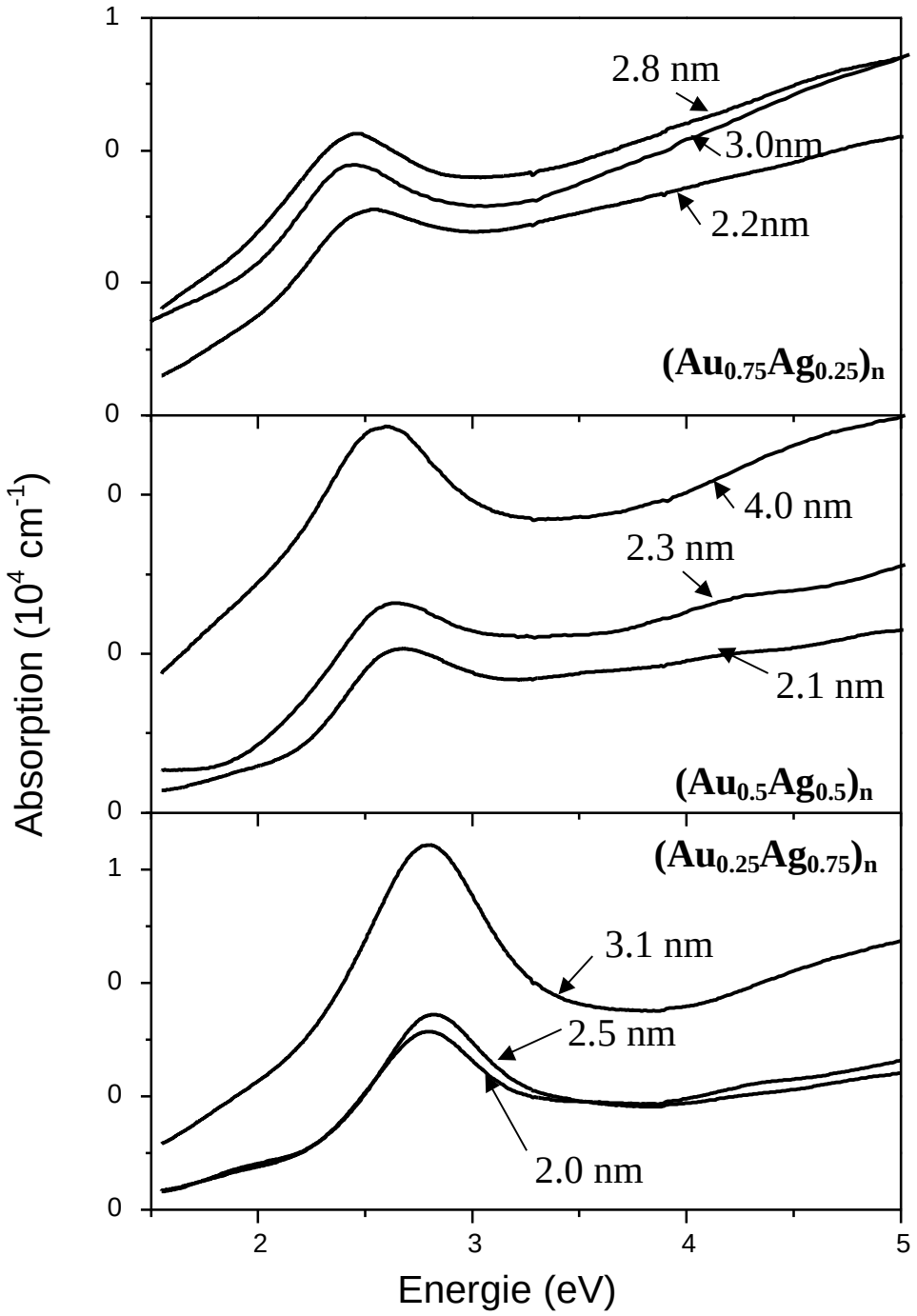

Figure III-9 : Effet de taille sur les spectres d'absorption expérimentaux d'agrégats mixtes $(Au_xAg_{1-x})_n$ de différentes compositions (x=0,75 ; 0,5 ; 0,25) enrobés de matrice d'alumine poreuse. Les diamètres optiques des distributions de taille d'agrégats dans l'échantillon sont indiqués.

Les spectres correspondant à des agrégats comportant 50% d'atomes d'or et d'argent sont reportés dans la partie médiane de la figure. Ils correspondent aux échantillons A50, B50 et C50 dont les agrégats mesurent 1,9 à 2,8 nm de diamètre moyen et 2,1 à 4,0 nm de diamètre optique. La distribution de taille des agrégats de l'échantillon A50 est plus large que les autres, ce qui explique l'importance de l'écart entre le diamètre et le diamètre optique. Ceci

est dû au fait que les agrégats se sont quelquefois groupés pour former des amas coalescés globalement sphériques, augmentant ainsi la dispersion en tailles dans l'échantillon ce qui est souvent le cas lorsqu'on utilise un mélange de gaz hélium-argon. Ils restent cependant sphériques, donc utilisables pour notre étude. Plus les agrégats sont petits dans l'échantillon, plus la bande de résonance plasmon de surface est large et amortie et plus l'énergie de son maximum est importante : 2,56 à 2,68 eV. Ces effets de taille ne sont pourtant pas aussi marqués que dans le cas de l'or.

Enfin, pour la proportion de 75% d'atomes d'or et 25% d'atomes d'argent dans les agrégats, les spectres de la partie haute de la figure sont ceux des échantillons A75, B75 et D75. Les nanoparticules ont une taille moyenne comprise entre 2,1 et 2,8 nm, soit un diamètre optique compris entre 2,2 et 3,0 nm suivant les échantillons. Les spectres présentent encore une seule bande de résonance qui est d'autant plus large et amortie que la taille moyenne des nanoparticules dans l'échantillon et petite. Le maximum de cette résonance plasmon de surface est situé à de plus grandes énergies quand la taille des particules est plus faible : 2,45 à 2,55 eV.

Expérimentalement, on observe donc un effet de taille dans la réponse optique des agrégats de 2 à 4 nm de diamètre en matrice d'alumine, effet intermédiaire entre celui de l'or et celui de l'argent. Pour x=1 ; 0,75 et 0,5, plus les nanoparticules sont petites, plus la bande de résonance plasmon de surface est élargie et amortie, et son maximum déplacé vers les plus hautes énergies. Pour x=0,25 et 0, les effets de tailles ne sont pas observables expérimentalement.

2. Comparaison avec les résultats de la théorie semi-quantique

Nous avons montré au Chapitre II que les effets de taille finie sur la forme et la position de la résonance de plasmon observés expérimentalement pour les agrégats de métaux nobles sont régis par deux phénomènes principaux : la localisation spatiale des électrons *d* à l'intérieur de la particule, et le débordement des électrons *s* hors des limites du jellium. Les fonctions diélectriques de l'or et de l'argent étant différentes, ce modèle explique bien pourquoi la bande de résonance est plus large, amortie et sa position en énergie plus importante si la taille de l'agrégat est plus petite. Dans cette partie, nous comparons l'évolution des spectres expérimentaux en fonction de la taille des nanoparticules mixtes $(Au_xAg_{1-x})_n$ à celle des spectres calculés dans ce modèle, pour chacune des hypothèses de

calcul de la fonction diélectrique interbandes de l'alliage («modèles 1 et 2 »).

La Figure III-10 illustre cette comparaison sur l'ensemble du domaine spectral d'étude. La largeur de la bande de résonance plasmon des spectres théoriques n'est pas directement comparable avec celle des spectres expérimentaux en raison des effets inhomogènes expérimentaux (distribution de taille, de forme, d'environnement…). Par contre, sa forme et son évolution en fonction de la taille des agrégats doivent être reflétées par le modèle semi-quantique. La figure en haut comprend les spectres d'absorption expérimentaux des échantillons A50 et B50, contenant des agrégats $(Au_{0.5}Ag_{0.5})_n$ de respectivement 2,8 et 2,2 nm de diamètre moyen, en matrice d'alumine. On voit bien l'effet de taille : pour l'échantillon B50 contenant les agrégats les plus petits, la bande de résonance plasmon de surface est plus large, amortie et son maximum à plus haute énergie que pour l'échantillon A50 (E_{pl}=2,65 et 2,56 eV).

Pour pouvoir comparer les spectres expérimentaux et théoriques, on doit prendre des exemples pour lesquels les agrégats ont des tailles semblables. Dans le calcul, les tailles sont définies en nombre d'atome par agrégat. Expérimentalement, nous avons une distribution de taille des agrégats dans l'échantillon. Soit <N> le nombre moyen d'atomes par agrégat défini par : $\langle N\rangle = \left(\frac{D_{opt}}{2r_s}\right)^3$, où r_s est le rayon de Wigner-Seitz caractérisant le volume moyen occupé par chaque atome dans le matériau massif (r_s(Au)=3,01a.u. et r_s(Ag)=3,02a.u.). Les nanoparticules des échantillons A50 et B50 ont des tailles moyennes respectives d'environ 2000 et 400 atomes par agrégat. Le calcul est réalisé pour les tailles magiques atomiques. Les plus proches des <N> expérimentaux sont 440 et 2048 atomes par agrégats. La figure en bas présente les spectres calculés suivant les deux modèles pour la fonction diélectrique interbandes.

Avec les deux modèles, la bande de résonance plasmon de surface et plus large et amortie pour le petit agrégat que pour le gros. La position de son maximum est également plus grande en énergie, bien que l'écart diffère sensiblement suivant le modèle : 2,55 à 2,64 eV dans le «modèle 1» contre 2,66 à 2,69 eV dans le « modèle 2 ». Le « modèle 1 » est en meilleur accord avec l'expérience du point de vue des valeurs de l'énergie de résonance plasmon de surface et de leur écart en fonction de la taille de l'agrégat. Cependant, les spectres calculés avec ce modèle sont fortement dissymétriques du fait de la forme à deux bosses de la fonction diélectrique de l'alliage utilisée, tandis que ceux calculés avec le

«modèle 2» ont une allure générale plus proche de l'expérience.

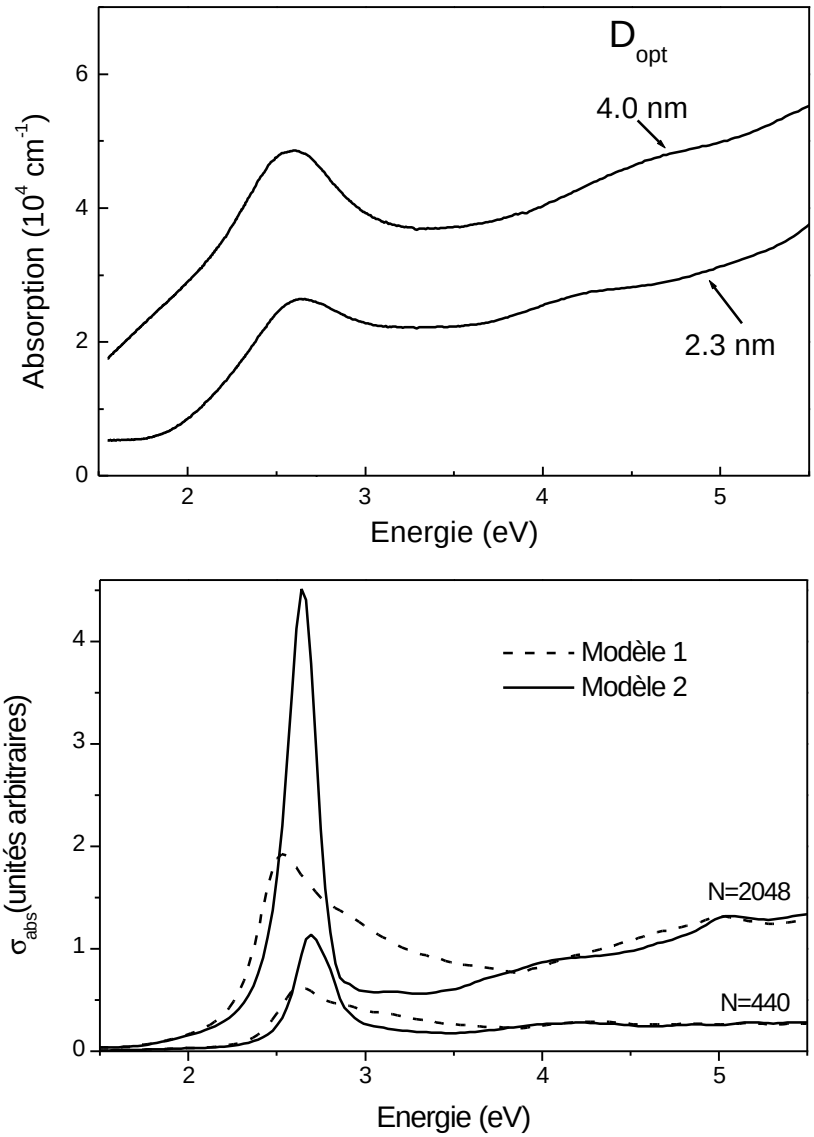

Figure III-10 : Effets de taille : comparaison des spectres optiques expérimentaux, en haut, et des spectres théoriques, en bas, calculés avec le modèle semi-quantique décrit au Chapitre II pour des agrégats $(Ni_{0,5}Ag_{0,5})_n$. Les spectres sont calculés pour les deux hypothèses (Modèles 1 et 2) pour la fonction diélectrique interbandes de l'alliage Au-Ag.

Expérimentalement comme théoriquement, les spectres d'absorption d'agrégats mixtes $(Au_{0.5}Ag_{0.5})_n$ en matrice d'alumine présentent des différences en fonction de la taille des nanoparticules. En effet, plus elles sont petites, plus la bande de résonance plasmon de surface est large et amortie et plus l'énergie de son maximum est grande. Dans cet exemple, le « modèle 1 » est meilleur que le « modèle 2 » en ce qui concerne l'accord numérique, mais moins réaliste en ce qui concerne l'allure générale du spectre. Voyons maintenant les résultats pour les autres proportions d'or dans l'agrégat.

La Figure III-11 résume les résultats expérimentaux et théoriques concernant les effets de taille sur les spectres optiques pour des agrégats purs Au_n et Ag_n et mixtes $(Au_xAg_{1-x})_n$ pour x=0,25 ou 0,5 ou 0,75, enrobés de matrice d'alumine. Elle représente l'énergie du maximum de la bande de résonance plasmon de surface en fonction de l'inverse du rayon de la nanoparticule. Expérimentalement, on a une distribution de taille ; pour la figure, le rayon est pris égal à la moitié du diamètre moyen optique D_{opt}. Le calcul est effectué pour les deux modèles de détermination de la fonction diélectrique interbandes de l'alliage : le «modèle 1» (figure en haut) qui utilise une moyenne pondérée de fonctions diélectriques interbandes des éléments de l'alliage (or et argent) et le «modèle 2» (figure en bas) qui est basé sur l'observation des fonctions diélectriques expérimentales de Nilsson[20]. Pour déterminer sans ambiguïté la position du maximum de la résonance calculée, un pas $\Delta\omega$ très fin, 10 fois plus fin que pour calculer les spectres de la Figure III-10, a été utilisé dans la zone spectrale du maximum de la résonance. Il est important de souligner que cette figure ne prétend pas fournir une analyse quantitative des données, mais seulement refléter l'allure générale de l'évolution de l'énergie de plasmon de surface en fonction de la taille. En effet, si on voulait comparer directement les valeurs expérimentales et théoriques, il faudrait que le modèle semi-quantique prenne en compte les problèmes liés aux distributions de taille, de forme, d'environnement qui sont présents dans les échantillons, donc dans les résultats expérimentaux.

La position de l'énergie E_{pl} pour des films minces composés d'agrégats d'argent en matrice d'alumine ne dépend expérimentalement que très peu de la taille des nanoparticules, compte tenu des incertitudes de l'ordre de 0,015 eV : entre 2,92 et 2,9 eV pour <N> compris entre approximativement 100 et 24700 atomes par agrégat, soit un diamètre moyen optique compris entre 1,5 et 9,2 nm. Théoriquement, on voit un faible effet de taille et les valeurs absolues sont inférieures aux valeurs expérimentales : E_{pl} vaut entre 2,85 eV pour <N>=2048 at/agr (soit un diamètre de 4,0 nm) et 2,99 eV pour<N>=40 at/agr (soit 1,1 nm de diamètre). L'allure générale des courbes expérimentales et théoriques sont identiques.

Pour des agrégats mixtes Au-Ag contenant 25% d'atomes d'or, l'influence de leur taille sur la position du plasmon semble également être négligeable. Expérimentalement, E_{pl} vaut entre 2,82 et 2,8 eV, sachant que les incertitudes sur cette valeur sont de l'ordre de 0,015 eV, pour <N> compris entre 250 et 900 at/agr, soit un diamètre moyen optique compris entre 2,0 et 3,1 nm. Théoriquement, le «modèle 2» donne des valeurs de E_{pl} plus proches du comportement expérimental : la courbe est moins accidentée (les écarts entre deux points successifs sont moins importants) et l'écart entre les positions pour les petites taille (40 at/agr)

et les grandes tailles (2048 at/agr) plus faible : 2,98 à 2,74 eV dans le «modèle 1» et 2,98 à 2,77 eV dans le «modèle 2».

Lorsque la proportion d'atomes d'or dans la nanoparticule est de 50%, on voit un effet net de la taille des agrégats sur E_{pl}. Ses valeurs expérimentales augmentent de 2,56 à 2,68 eV quand <N> passe de 267 à 1990 at/agr (soit D_{opt}=2,1 à 4,0 nm). On a montré dans le chapitre II que le «modèle 1» est qualitativement justifié pour cette stœchiométrie. Dans ce cas, l'allure générale calculée est plus pentue que l'allure expérimentale. Avec le «modèle 2», l'évolution en fonction de l'inverse de la taille est plus plate (2,55 à 2,96 eV dans le «modèle 1» contre 2,66 à 2,95 eV dans le «modèle 2», pour des agrégats contenant respectivement 2048 et 40 atomes) et semble plus proche de l'expérience.

Il est plus difficile de commenter les différents comportements suivant le modèle utilisés et l'expérience pour des agrégats $(Au_{0.75}Ag_{0.25})_n$ en matrice d'alumine car les données expérimentales couvrent une gamme de taille plus réduite que pour les autres stœchiométries. Cependant, on voit clairement que les énergies E_{pl} expérimentales et théoriques sont plus importantes quand les agrégats sont plus petits : elles sont de 2,45 à 2,55 eV expérimentalement pour des agrégats de 3,0 à 2,2 nm de D_{opt}, soit 328 à 831 at/agr ; 2,44 à 2,94 eV («modèle 1») et 2,51 à 2,93eV («modèle 2») pour des agrégats contenant de 2048 à 40 at/agr. Cet effet de taille est plus prononcé que pour $(Au_{0.5}Ag_{0.5})_n$.

Enfin, dans le cas d'agrégats d'or, on observe que l'énergie E_{pl} est nettement plus importante pour des agrégats plus petits. Expérimentalement, elle augmente de 2,3 à 2,58 eV quand la taille des agrégats diminue de 3273 à 245 at/agr, soit 4.73 à 2.0 nm en diamètre moyen optique. Théoriquement, elle augmente de 2,36 pour des agrégats de 2048 at/agr à 2,91 eV pour 40 at/agr. L'accord est excellent entre le comportement expérimental et celui calculé avec la théorie semi-quantique décrite au Chapitre II, ce qui confirme la validité de ce modèle.

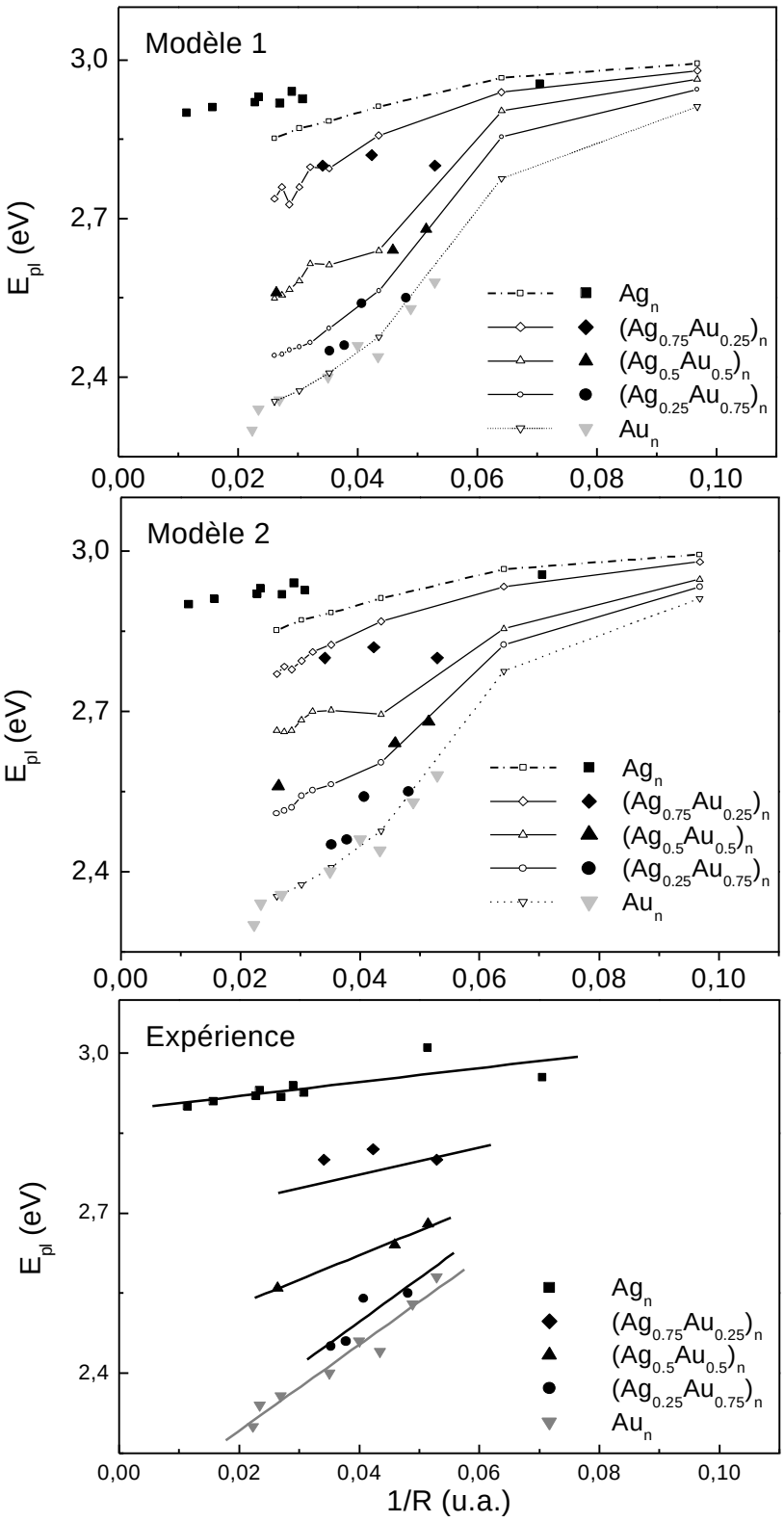

Figure III-11 : Evolution de la position du maximum de la résonance plasmon de surface en fonction de la taille d'agrégats $(Au_xAg_{1-x})_n$ en matrice d'alumine, pour différentes stœchiométries x. Les gros point sont expérimentaux. Les points ouverts, reliés entre eux par des segments de droite sont théoriques, calculés dans le modèle semi-quantique, suivant deux hypothèses de calcul de la fonction diélectrique interbandes de l'alliage Au-Ag. Les droites moyennes des points expérimentaux sont tracés sur la figure du bas.

En résumé, l'énergie de résonance plasmon de surface évolue quand la taille des agrégats $(Au_xAg_{1-x})_n$ varie (x=0 à 1). L'effet de taille est très faible pour les nanoparticules d'argent et celles contenant 25% d'or. L'énergie plasmon de surface augmente quand la taille des nanoparticules diminue pour les stœchiométries x=0,5 ; 0,75 et 1. Cet effet est d'autant plus marqué que x est important. Le modèle semi-quantique décrit au Chapitre II reproduit bien cette évolution, pour les deux hypothèses concernant la fonction diélectrique interbandes de l'alliage Au-Ag. Les courbes théoriques calculées avec le «modèle 1» sont irrégulières et surévaluent légèrement l'écart induit sur l'énergie plasmon de surface par une différence de taille. A ce titre, elles sont en moins bonne adéquation avec l'expérience que celles du «modèle 2». Par contre, les valeurs numériques obtenues avec le «modèle 1» sont en meilleur accord avec les valeurs expérimentales que celles obtenues avec le «modèle 2», bien qu'on ne puisse pas comparer directement ces valeurs puisque le modèle semi-quantique ne prend pas en compte les problèmes liés aux distributions de taille, de forme ou d'environnement.

E. Conclusion

Nous avons montré dans ce chapitre que les agrégats produits dans la source à vaporisation laser sont de même stœchiométrie que le barreau utilisé pour la vaporisation. De plus, la comparaison des nos résultats expérimentaux avec le modèlesemi-quantique ainsi que les données relatives au comportement de l'or et de l'argent dans le solide massif tendent à prouver que les agrégats sont sous forme d'alliage. La proportion d'argent dans la nanoparticule influe sur les spectres d'absorption : leur forme et leur position en énergie varient continûment de celles de l'or à celle de l'argent quand la proportion d'argent dans la nanoparticule augmente, comme cela avait été montré pour des agrégats de plus grosse taille dans la littérature. On observe également un effet de la taille des agrégats sur la résonance plasmon de surface, similaire à celui observé pour l'or et l'argent : la bande de résonance plasmon de surface est élargie, amortie et déplacée vers les hautes énergies quand la taille des agrégats diminue et cela d'autant plus que la proportion d'or est élevée. Deux modèles ont été envisagés pour déterminer la fonction diélectrique interbandes de l'alliage : le premier consiste en une moyenne pondérée des fonctions diélectriques interbandes des éléments de l'alliage (or et argent) et le deuxième est un calcul plus complexe, basé sur l'observation des fonctions diélectriques expérimentales de Nilsson[20]. Le modèle semi-quantique décrit au chapitre précédent reproduit globalement bien l'expérience, quel que soit le modèle utilisé

pour la détermination de la fonction diélectrique interbandes, ce qui prouve d'une part que le modèle semi-quantique semble bien prendre en compte les phénomènes physiques majeurs responsables des propriétés optiques de nos matériaux et d'autre part que le choix de la fonction diélectrique n'est pas réellement déterminant en première approximation. Cependant, un examen plus approfondi des courbes théoriques montre que le premier modèle, basé sur une moyenne pondérée, ne constitue pas la meilleure approximation pour ces systèmes mixtes or-argent.

Il serait intéressant de préparer des systèmes or-argent sous forme « core-shell », comme cela est possible par des préparations chimiques. Malheureusement, ce n'est pas envisageable dans la source à vaporisation laser à jet continu de gaz. Nous poursuivons cependant nos réflexions pour permettre ce type de géométrie par vaporisation laser.

Références du Chapitre III

1 : R. H. Morriss and L. F. Collins, *The journal of chemical physics* **41** (11), 3357-3363 (1964).

2 : N. Felidj, G. Levi, J. Pantigny and J. Aubard, *New J. Chem* , 725-732 (1998).

3 : R. G. Freeman, K. C. Grabar, K. J. Allison, R. M. Bright, J. A. Davis, A. P. Guthrie, M. B. Hommer, M. A. Jackson, P. C. Smith and D. G. Walter, *Science* **267** , 1629-1632 (1995).

4 : R. G. Freeman, M. B. Hommer, K. C. Grabar, M. A. Jackson and M. J. Natan, *J. Phys. Chem.* **100** , 718-724 (1996).

5 : J. H. Hodak, A. Henglein and G. V. Hartland, *J. Chem. Phys.* **112** (13), 5942 (2000).

6 : P. Mulvaney, M. Giersig and A. Henglein, *J. Chem. Phys.* **97** , 7061-7064 (1993).

7 : J. Sinzig, U. Radtke, M. Quinten and U. Kreibig, *Z. Phys. D* **26** , 242-245 (1993).

8 : L. M. Liz-Marzan and A. P. Philipse, *J. Phys. Chem.* **99** , 15120-15128 (1995).

9 : JP. Wilcoxon, A. Martino, RL. Baughmann, E. Klavetter and A. Sylwester, in *Nanophase and Nanocomposite Materials Symposium*, edited by P. Mater. Res. Soc., PA, USA, Boston, 1993), p. 131.

10 : G. C. Papavassiliou, *J. Phys. F* **6** (4), L103-L105 (1976).

11 : K. Ripken, *Z. Phys.* **250** , 228 (1972).

12 : P. Mulvaney, *Langmuir* **12** , 788-800 (1996).

13 : B. K. Teo, K. Keating and Y. H. Kao, *J. Am. Chem. Soc.* **109** , 3494-3495 (1987).

14 : S. Link, Z. L. Wang and M. A. El-Sayed, *J. Chem. Phys.* **103** , 3529-3533 (1999).

15 : H. Shi, L. Zhang and W. Cai, *J. of Appl. Phys.* **87** (3), 1572-1574 (2000).

16 : G. Battaglin, E. Cattaruzza, F. Gonelle, G. Mattei, P. Mazzoldi, C. Sada and X. Zhang, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **166-167** , 857 (2000).

17 : T. B. Massalski, *Binary alloy phase diagrams. Volume 1* (American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1986).

18 : E. Cottancin, J.Lermé, M. Gaudry, M. Pellarin, J. L. Vialle, M. Broyer, B. Prével, M. Treilleux and P. Mélinon, *Phys. Rev. B.* **62** (8), 5179 (2000).

19 : M. Gaudry, J. Lermé, E. Cottancin, M. Pellarin, J. Vialle, M. Broyer, B. Prével, M. Treilleux and P. Mélinon, *Phys. Rev. B* **64** , 085407 (2001).

20 : P. O. Nilsson, *Physik Kondens. Materie* **11** , 1 (1970).

21 : W. F. Brown, *J. Chem. Phys.* **23** (8), 1514 (1955).

22 : Q. Wang, B. Yang, D. Tian, G. Xiong and Z. Zhou, *Surface and Coatings Technology* **131** , 408 (2000).

23 : T. Sato, S. Kuroda, A. Takami, Y. Yonezawa and H. Hada, *Appl. Organometallic Chem.* **5** , 261 (1991).

24 : B. Palpant, *Effets de taille dans la réponse optique d'agrégats de métaux nobles en matrice : Etude expérimentale et interprétation théorique,* Thèse de doctorat, (1998) N° 214-98.

25 : L. Genzel and T. P. Martin, *Phys. Status Solidi B* **51** , 91 (1972).

26 : M. Schlüter, *Z. Phys.* **250** , 87 (1972).

27 : V. Paquet, *Diploma work, non publié,* Thèse de doctorat, Saarbrücken (1966) N°

28 : J. Blanc, V. Bonacic-Koutecky, M. Broyer, J. Chevaleyre, P. Dugourd, J. Koutecky, C. Scheuch, J. P. Wolf and L. Wöste, *J. Chem. Phys.* **96** , 1793 (1992).

29 : C. Bréchignac, P. Cahuzac, N. Kebaïli, J. Leygnier and A. Sarfati, *Phys. Rev. Let.* **68** (26), 3916 (1992).

30 : V. V. Kresin, *Physics Reports* **220** , 1 (1992).

31 : J. Lermé, B. Palpant, B. Prével, E. Cottancin, M. Pellarin, M. Treilleux, J. L. Vialle, A. Perez and M. Broyer, *Eur. Phys. J. D* **4** , 95 (1998).

Chapitre IV :

Des agrégats mixtes

Chapitre IV : Des agrégats mixtes

A. Introduction

Dans le but de compléter l'étude concernant les propriétés optiques d'agrégats mixtes $(Au_xAg_{1-x})_n$ en matrice d'alumine, il nous a paru intéressant d'étudier également ce système sous la forme dite « core-shell » d'un cœur d'argent (ou d'or) entouré d'une peau d'or (ou d'argent). Mais il ne nous est pas possible de produire un jet de nanoparticules mixtes $(Au_xAg_{1-x})_n$ sous la forme core-shell, comme nous l'avons déjà discuté. Dans un premier temps, nous allons donc étudier des systèmes bimétalliques contenant de l'argent (ou de l'or) et un autre métal de transition, et qui adoptent une forme core-shell à l'équilibre. Pour nous guider dans le choix des systèmes, nous prendrons en compte trois facteurs : la tension de surface (l'élément qui a la plus basse tension de surface aura tendance à migrer en surface pour minimiser l'énergie libre du système), la taille des atomes (l'élément de plus grande taille va migrer en surface s'il est minoritaire), la tendance à favoriser (alliage) ou non (démixtion) les liaisons entre deux éléments.

Dans la littérature, de nombreux systèmes mixtes à base d'un métal noble ont été étudiés. Dans les exemples cités ci-après, les agrégats mesurent au moins 10 nm de diamètre. Plusieurs cas peuvent être distingués selon que les deux métaux présentent chacun un plasmon de surface ou non. Si les deux composants présentent une bande plasmon de surface, comme c'est le cas pour des nanoparticules de mélange or-cuivre[1] sous forme d'alliage ou de mélange argent-cuivre[2] sous forme « core-shell » (auxquels on peut ajouter toutes les références déjà citées sur les mélanges or-argent), les spectres d'absorption présentent une bande de résonance plasmon de surface unique, dont la position est intermédiaire entre celles des nanoparticules des métaux purs et dépend de la proportion de cuivre dans l'agrégat.

Beaucoup d'études portent sur des mélanges pour lesquels seul le métal noble présente une bande de résonance plasmon de surface notable dans notre domaine spectral

d'étude (1 à 6 eV environ), toujours dans une gamme de tailles supérieure à 10 nm en diamètre. Des nanoparticules de type « core-shell » composés d'un cœur d'argent entouré d'un matériau, ne présentant pas de résonance plasmon de surface marquée expérimentalement (Pb[3,4], In[3], Tl[5,6], Pd[7]) dans notre domaine spectral d'étude, les spectres d'absorption sont différents de celui de l'argent seul : une bande de résonance plasmon de surface est visible aux plus hautes énergies que l'argent pur et d'autant plus élargie, amortie et blue-shiftée que la proportion d'argent dans l'agrégat diminue. Des constatations similaires peuvent être faites pour des agrégats à base d'or[8,9]. Il existe également des études sur des agrégats or-platine ou argent-platine sous forme « core-shell »[10,11] ou argent-platine sous forme d'alliage[12]. Là encore, le plasmon est d'autant plus marqué que la proportion de métal noble dans l'agrégat est grande. F. D'Acapito et al. [13] ont observé, pour des agrégats mixtes cuivre-nickel sous forme d'alliage, dont la proportion atomique est d'environ 50%-50%, que les spectres d'absorption ne présentent pas expérimentalement de résonance plasmon de surface, contrairement à ce qui est prévu par la théorie. Nous montrerons que, pour des agrégats $(Ni_xAg_{1-x})_n$ sous forme « core-shell », et de plus petite taille que dans toutes ces expériences, une bande de résonance plasmon de surface est visible et d'autant plus marquée que la proportion d'argent dans l'agrégat est importante.

L'ensemble des travaux pré-cités concerne des agrégats de plus grosses tailles (plus de 10 nm de diamètre) que ceux que nous préparons dans la source à vaporisation laser. Ils ne peuvent donc pas porter sur une étude en fonction de la taille des nanoparticules. L'étude que nous souhaitons mener est totalement inédite.

Dans un premier temps, nous avons choisi les mélanges Co_xAg_{1-x} et Ni_xAg_{1-x}. En effet, au « centre agrégats » de Lyon, des recherches concernant les propriétés magnétiques des agrégats de cobalt en matrice de niobium ont amené à modifier l'interface cobalt-niobium (ces éléments étant miscibles) en protégeant les nanoparticules de cobalt avec de l'argent (le cobalt et l'argent sont immiscibles), c'est-à-dire en préparant des agrégats mixtes cobalt-argent[14] par vaporisation laser. Il paraissait donc intéressant d'étendre ces recherches à l'étude des propriétés optiques de ces systèmes. Il a été montré que ces nanoparticules adoptent une forme core-shell : le rayon de Wigner-Seitz de l'argent est supérieur à ceux du nickel et du cobalt, et la tension de surface de l'argent est presque deux fois plus petite que

celles du nickel et du cobalt (cf. Tableau IV-1). D'après la thermodynamique classique, l'argent va donc préférentiellement se mettre en surface d'un solide massif bimétallique Ni-Ag ou Co-Ag.

	Ag	**Au**	**Ni**	**Co**	**Pt**
Rayon de Wigner-Seitz (Å)	1,598	1,592	1,376	1,376	1,532
Tension de surface (dynes.cm^{-1})	925	1145	1796	1883	1748

Tableau IV-1 : Rayons de Wigner-Seitz et tensions de surface expérimentales[15] pour les métaux constituants les agrégats bimétalliques de notre étude.

Le diagramme de phases[16] du composé Ni_xAg_{1-x}, en haut sur la Figure IV-1 ci-dessous, montre également que le nickel et l'argent sont complètement insolubles aussi bien en phase liquide qu'en phase solide. Le diagramme de phases de Co_xAg_{1-x} n'a pas pu être tracé par manque de données expérimentales, en particulier dans le solide. Cependant, les expériences en phase solide aux compositions extrêmes (jusqu'à 0,2% d'argent en masse et 0,0007% de cobalt) et en phase liquide à 1600°C pour toutes les compositions concluent que le cobalt et l'argent sont complètement insolubles[16]. On peut supposer qu'il en sera de même dans l'agrégat solide. On s'attend donc à ce que les agrégats $(Ni_xAg_{1-x})_n$ et $(Co_xAg_{1-x})_n$ adoptent la forme d'un cœur de nickel ou de cobalt entouré d'une couronne d'argent. Les propriétés du nickel et du cobalt sont très proches (cf. Tableau IV-1 et fonctions diélectriques Figure IV-2), mais nous avons favorisé l'étude sur $(Ni_xAg_{1-x})_n$.

Nous montrerons que la surface de ces nanoparticules $(Ni_xAg_{1-x})_n$ est effectivement constituée d'argent, ce qui est compatible avec la forme core-shell attendue. Nous avons préparé plusieurs séries d'échantillons composés d'un film mince d'agrégats $(Ni_xAg_{1-x})_n$ (x=0 ; 0,25 ; 0,5 ; 0,75 et 1) et $(Co_{0,5}Ag_{0,5})_n$ de différentes tailles enrobés d'alumine et déposé sur un substrat. Pendant l'étude, nous avons constaté que les positions des résonances plasmon de surface observées expérimentalement pour ces échantillons évoluent au cours du temps (par exemple, pour $(Ni_xAg_{1-x})_n$ de jour en jour au début puis de façon beaucoup plus espacée), probablement en raison de l'oxydation du cœur magnétique, ce qui complique nettement l'interprétation des spectres.

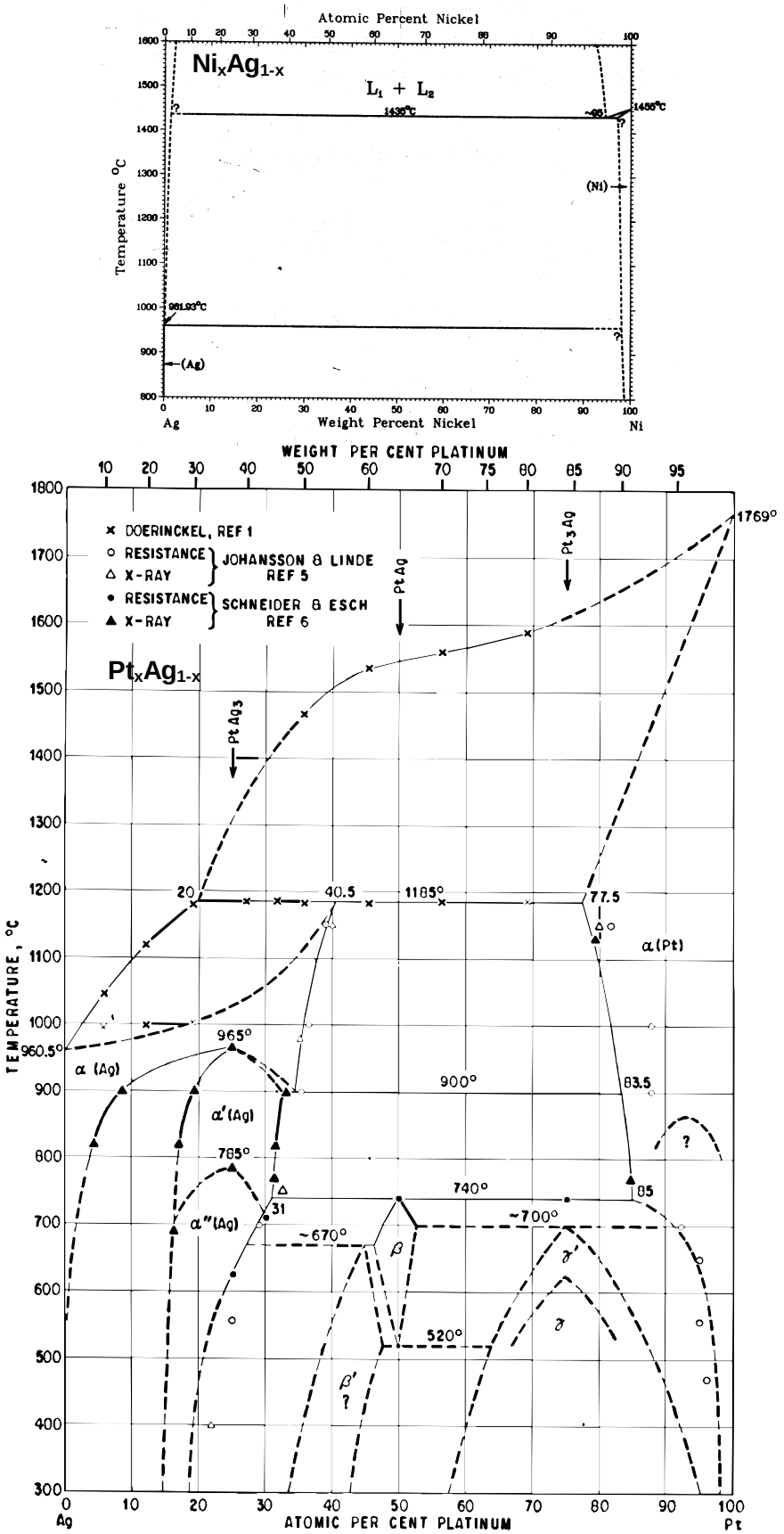

Figure IV-1 : Diagrammes de phase des solides bimétalliques Ni_xAg_{1-x} et Pt_xAg_{1-x} d'après la référence [16].

Dans l'espoir de limiter ce problème, nous avons alors étendu l'étude aux agrégats bimétalliques $(Pt_xAg_{1-x})_n$. Compte tenu des rayons de Wigner-Seitz de l'argent et du platine, du même ordre de grandeur, ainsi que de leurs tensions de surface dans le solide massif (cf. Tableau IV-1), nous prévoyons que la surface de ces systèmes mixtes sera essentiellement constituée d'argent dans le solide massif. La présence majoritaire de l'argent en surface a d'ailleurs pu être mise en évidence par des calculs de type « Tight Binding » et des calculs Monte-Carlo[17] pour des nanoparticules $Pt_{0,5}Ag_{0,5}$ constituées de 201 à 586 atomes et de forme cubo-octahédrique. Le diagramme de phases[16] de Pt_xAg_{1-x} est reporté sur la Figure IV-1, en bas. Il est nettement plus complexe que celui de Ni_xAg_{1-x}, par exemple et nous ne le détaillerons pas ici. Simplement, on voit que différentes structures existent suivant la température et la composition du mélange. Il a été montré que les deux métaux sont immiscibles en phase solide pour des proportions atomiques de platine supérieures à une valeur comprise entre 77,5 et 86,5% ou inférieures à une valeur comprise entre 23,5 et 27%, suivant la température et l'expérience. Mais il existe également des alliages platine-argent stables en phase solide (Pt_3Ag, PtAg et $PtAg_3$). Nous verrons dans la suite que les agrégats $(Pt_xAg_{1-x})_n$ produits avec la source à vaporisation laser ne sont pas organisés sous forme « core-shell », bien que leur surface soit effectivement principalement composée d'argent[16].

La première partie de ce chapitre est consacrée à l'étude détaillée des agrégats $(Ni_xAg_{1-x})_n$: après avoir analysé l'effet du vieillissement des échantillons sur les spectres d'absorption, nous verrons l'influence de la composition (x=0 ; 0,25 ; 0,5 ; 0,75 et 1) puis de la taille des agrégats sur la réponse optique. La deuxième partie porte sur l'effet de la taille des agrégats $(Co_xAg_{1-x})_n$ dans leur réponse optique. Et la dernière partie concerne l'étude du système singulier $(Pt_xAg_{1-x})_n$ qui ne présente pas une bande de résonance très marquée : après avoir vérifié la « géométrie » de l'agrégat par LEIS, nous nous intéresserons à l'influence de la composition de la nanoparticule et à l'effet de la température lors du dépôt sur les spectres d'absorption. Des calculs classiques épauleront ces discussions, les calculs quantiques ne pouvant pas être utilisés dans ces cas, car on ne peut pas séparer simplement les électrons s des électrons d dans ces métaux. La Figure IV-2 présente les fonctions diélectriques expérimentales entre 0 et 6 eV[18] pour des solides massifs de nickel, de cobalt et de platine. Celles du nickel et du cobalt sont très similaires entre elles, tandis qu'elles diffèrent de celle du platine. Les spectres d'absorption expérimentaux présentés dans ce chapitre sont tous

réalisés en incidence de Brewster, comme expliqué au premier chapitre, et la ligne de base est prise sur l'alumine.

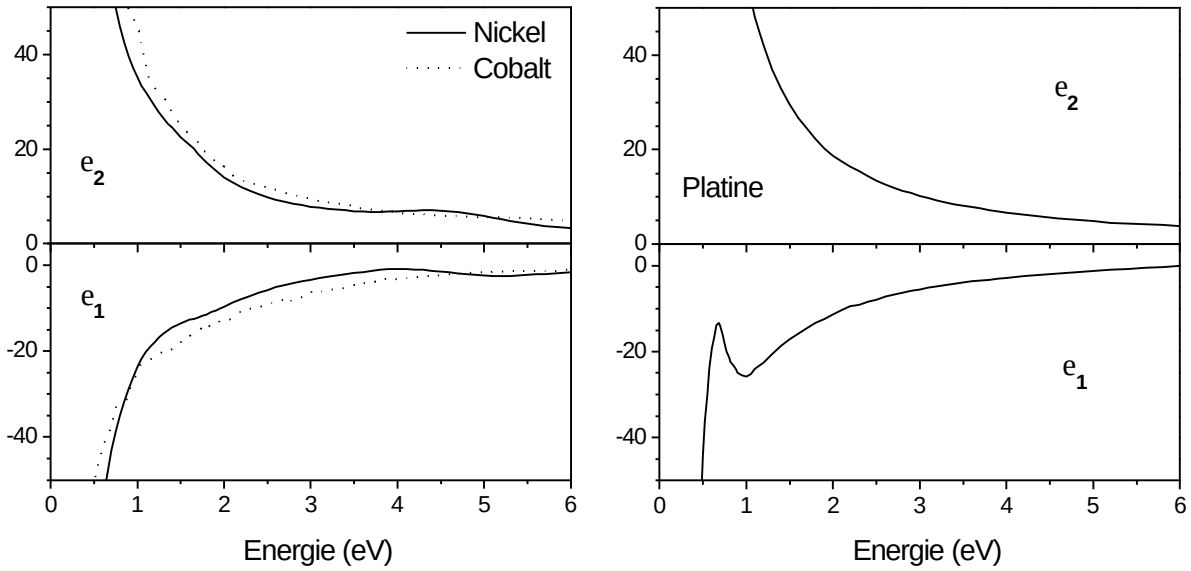

Figure IV-2 : Fonctions diélectriques expérimentales[18] $e = e_1 + i\,e_2$ **pour des solides massifs de nickel, de cobalt et de platine.**

B. Le système Nickel-Argent

1. Un agrégat sous forme Ni-core / Ag-shell

Nous avons d'abord vérifié que les agrégats mixtes $(Ni_xAg_{1-x})_n$ s'organisent sous forme core-shell : un cœur de nickel entouré d'argent. Pour ceci, nous avons utilisé la technique de caractérisation de surface LEIS[1], expérience réalisée à l'IRC[2], en collaboration avec J. L. Rousset. Cette technique de caractérisation est décrite en annexe IV p.198.

Pour cette expérience, nous avons préparé un échantillon constitué d'une couche d'agrégats mixtes Argent-Nickel, produits à partir d'un barreau d'alliage 50%Ag-50%Ni atomiques, avec une pression d'hélium de 32 mbar, sur une grille fortement carbonée. La

[1] Low Energy Ion Scattering

[2] Institut de Recherche sur la Catalyse

Figure IV-3 représente l'évolution, en fonction du temps, des spectres LEIS enregistrés pour cet échantillon. Il s'agit de données brutes, c'est-à-dire non corrigées des facteurs liés à l'expérience, en particulier aux sections efficaces de rétrodiffusion (σ_{Ag} est 2 à 3 fois plus grand que σ_{Ni}). Ceci implique que même si on avait une quantité égale d'atomes d'argent et d'atomes de nickel à la surface de l'agrégat, le signal de l'argent resterait plus important. Mais puisqu'on ne souhaite pas tirer de données quantitatives de ces expériences, il n'a pas été indispensable d'effectuer cette correction.

Chaque spectre présente deux pics : un aux environs de 780 eV, qui correspond aux ions He^+ rétrodiffusés par des atomes de nickel, et un aux environs de 875 eV, qui correspond aux ions rétrodiffusés par des atomes d'argent. Ces pics sont asymétriques (ils ont une queue vers les basses énergies), et leurs maxima d'intensité sont légèrement déplacés vers les basses énergies par rapport au modèle théorique en raison d'effets inélastiques. L'aire du pic de nickel est très inférieure à celle de l'argent dès le départ de l'expérience, c'est-à-dire lorsqu'on sonde la surface de l'agrégat, même si on corrige les données expérimentales de sections efficaces de rétrodiffusion en multipliant l'aire du nickel par trois environ. Nous remarquons de plus une diminution de l'aire du pic de l'argent et une augmentation de celle du pic correspondant au nickel quand le temps de mesure augmente. Cette évolution peut être interprétée par la combinaison de deux effets : d'une part l'érosion des couches superficielles de l'agrégat, qui sont enrichies en argent, et d'autre part l'érosion préférentielle de l'argent par rapport au nickel (car l'énergie de cohésion de l'argent est inférieure à celle du nickel[19] et le rendement d'érosion augmente quand l'énergie de cohésion diminue[20]). On ne cependant peut pas tirer d'information quantitative de cette expérience, telles que la proportion de chaque métal dans l'agrégat en fonction de la profondeur, car de nombreux processus sont en compétition :

- un ion He^+ peut éjecter un atome de surface vers l'extérieur de l'agrégat (érosion),
- un ion He^+ peut éjecter un atome de surface vers l'intérieur de l'agrégat,
- un ion He^+ peut provoquer un échauffement local dans l'agrégat, favorisant ainsi la cinétique du phénomène de ségrégation, donc ramenant de l'argent en surface.

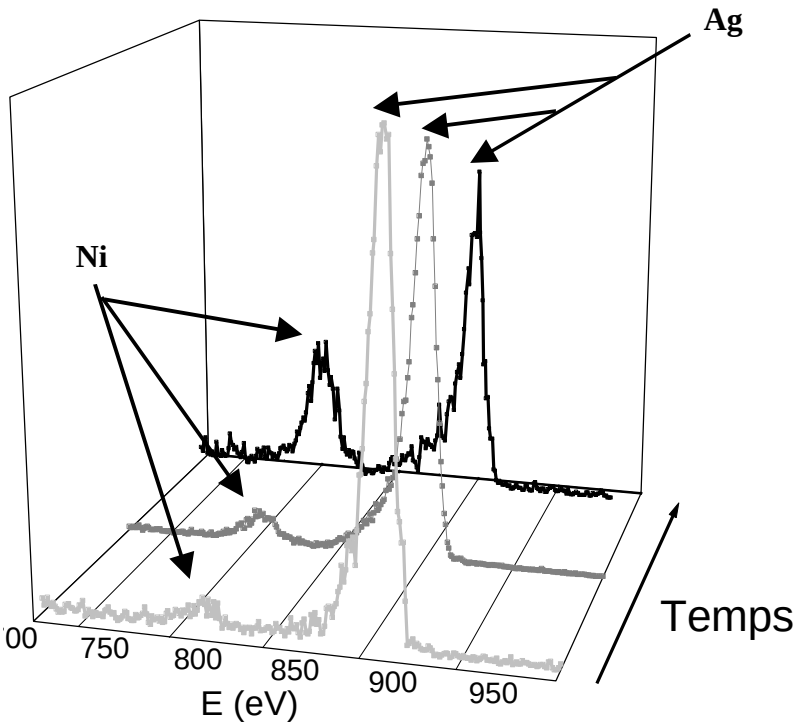

Figure IV-3 : Evolution des spectres LEIS pour le film mince d'agrégats mixtes $(Ni_{0,5}Ag_{0,5})_n$ au cours de la mesure. Le temps d'érosion augmente quand on passe du spectre gris au spectre noir.

L'ensemble de ces processus aurait tendance à maximiser le signal de l'argent sans qu'il ne soit possible de corriger le biais quantitatif qu'ils introduisent. On ne peut donc pas donner une conclusion plus précise concernant l'organisation des différents atomes dans l'agrégat, on est simplement sûr que la surface des nanoparticules est principalement composée d'atomes d'argent.

Cette expérience de LEIS a donc permis de montrer expérimentalement que la surface des agrégats $(Ni_xAg_{1-x})_n$ est majoritairement composée d'argent. Cette conclusion est compatible avec l'hypothèse selon laquelle ils adoptent la forme Ni-core Ag-shell sans pour autant exclure d'autres possibilités intermédiaires entre le core-shell et l'alliage. Par exemple, il est possible que l'interface entre le cœur de nickel et l'argent soit imparfaite, ou encore que l'agrégat soit composé d'un cœur de nanodomaines de nickel et d'argent purs entouré d'une couche d'argent.

Nous avons également vérifié par RBS que la composition moyenne des agrégats mixtes $(Ni_xAg_{1-x})_n$ dans l'échantillon est identique à celle du barreau utilisé dans la source à

vaporisation laser, pour x=0,25 ; 0,5 et 0,75. Voyons d'abord quelle est l'influence de la présence de nickel sur les spectres d'absorption.

2. Comparaison des spectres d'agrégats d'argent pur et de nickel-argent

Les spectres présentent une bande d'absorption aux alentours de 3 eV, caractéristique de la résonance plasmon de surface, suivie d'une remontée de l'absorption à partir d'environ 4 eV (c'est-à-dire à partir du seuil des transitions interbandes pour l'argent) liée donc aux transitions interbandes. Cette résonance plasmon de surface, prévue par la théorie classique, n'avait encore jamais été observée expérimentalement dans un tel système. Comme on le voit sur la Figure IV-4 ci-dessous, elle est plus large et située aux plus hautes énergies que pour des agrégats d'argent pur. Bien que les spectres d'absorption de nanoparticules de nickel pur ne présentent pas de bande de résonance plasmon de surface, comme on le verra dans la suite (cf. Figure IV-9), la présence de cet élément influe donc sur la résonance de l'argent.

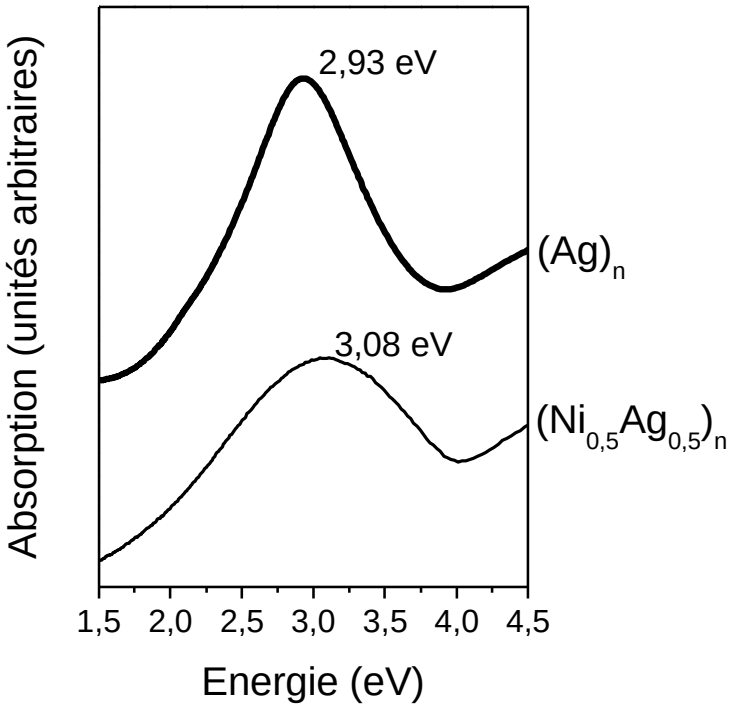

Figure IV-4 : Spectres expérimentaux pour des agrégats d'argent pur de 3,2 nm de diamètre (en trait épais) et des agrégats mixtes Ni-Ag de 2,5 nm de diamètre contenant 50% d'atomes d'argent, préparés par vaporisation laser. Rappelons que les effets de taille pour des agrégats d'argent sont très faibles, ce qui nous autorise à comparer au spectre de nanoparticules d'argent-nickel un spectre d'agrégats d'argent de taille différente. Le diamètre moyen des agrégats dans les échantillons est d'environ 2,5 nm.

Nous allons maintenant étudier l'influence de la composition et de la taille d'un agrégat $(Ni_xAg_{1-x})_n$ sous forme core-shell sur la bande d'absorption. Il est très vite apparu qu'elle évolue au cours du temps pour chaque échantillon. Avant de poursuivre l'étude, il est donc nécessaire de comprendre d'abord à quoi peut être liée cette modification. L'étude sera détaillée pour des agrégats $(Ni_{0,5}Ag_{0,5})_n$ et les résultats concernant les autres stœchiométries simplement commentés.

3. Stabilité des échantillons

La Figure IV-5 présente les spectres expérimentaux d'absorption d'un échantillon composé d'agrégats $(Ni_{0,5}Ag_{0,5})_n$ de 2,5 nm de diamètre moyen en matrice d'alumine, du jour de sa préparation à plusieurs mois après.

On observe que l'énergie de la bande de résonance plasmon de surface est d'autant plus petite que l'échantillon a « vieilli ». Cet effet est très prononcé le premier jour (E_{pl}=3,08 eV le jour de la préparation alors qu'elle n'est plus que de 3,01 eV le lendemain) puis devient plus lent (E_{pl}=2,96 eV à au bout de 3 jours jusqu'à 2,90 eV après plus de 6 mois). On voit également un élargissement et amortissement du spectre quand le temps passe, bien qu'assez faible (comparer par exemple le spectre à j ou j+1 et celui à j+196). Il semble donc que l'échantillon subisse une transformation non négligeable durant les premières heures puis une évolution lente au fil des semaines. Soulignons que les spectres présentés correspondent à l'étude la plus complète menée sur le vieillissement, mais l'évolution est qualitativement identique pour les autres échantillons (x=0,5) que nous avons utilisé.

Pour espérer pouvoir mener une étude sur l'influence de la composition ou de la taille des agrégats sur leurs propriétés optiques, il nous faut donc comprendre ce phénomène de vieillissement.

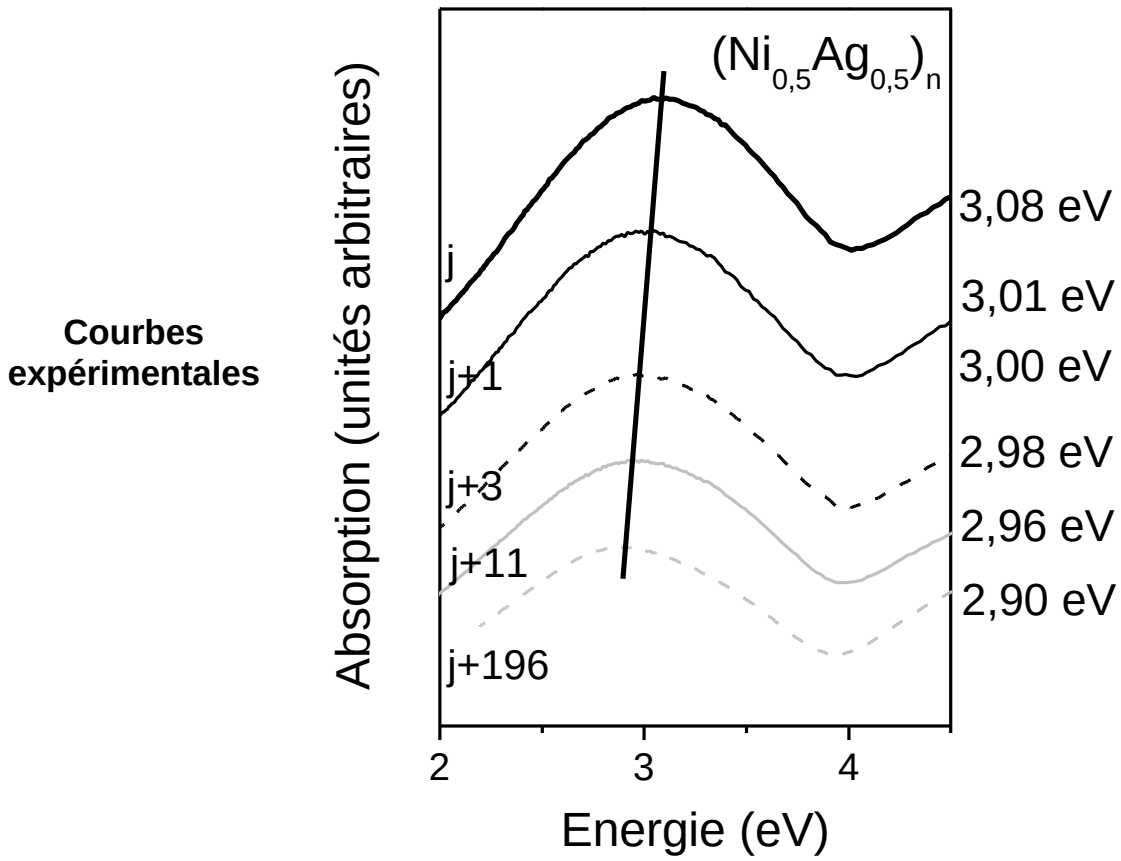

Figure IV-5 : Evolution des spectres d'absorption expérimentaux en fonction du temps (les spectres les plus récents sont au bas de la figure) pour un échantillon composé d'agrégats mixtes $(Ni_{0,5}Ag_{0,5})_n$ de 2,5 nm de diamètre moyen en matrice d'alumine (la concentration volumique de métal dans la matrice est d'environ 3 %). L'échantillon a été préparé le jour noté j. L'acquisition des spectres a été réalisée à différents jours (j+3 par exemple signifie trois jours après la préparation de l'échantillon), dans des conditions expérimentales identiques (incidence de Brewster et ligne de base sur l'alumine). Les positions en énergie des maxima des bandes de résonance plasmon de surface sont données à droite des spectres.

La première hypothèse qui vienne à l'esprit est celle d'une évolution de la structure de l'agrégat. La Figure IV-6 présente les spectres d'absorption calculés pour une sphère $(Ni_{0,5}Ag_{0,5})_n$ en matrice d'alumine poreuse (ε_m=2,7) suivant qu'elle est sous la forme d'un mélange désordonné, qu'on appellera « alliage » par commodité ou sous une forme core-shell idéale : un cœur de nickel entouré d'argent. Dans le cas de la sphère homogène, la fonction diélectrique est prise comme étant la moyenne pondérée (par la fraction volumique) de celles de l'argent et du nickel. Dans les deux cas, le spectre présente une bande d'absorption marquée autour de 3 eV, en accord avec l'expérience, suivie d'une remontée interbandes. Il ne

serait pas raisonnable de commenter les différences entre les deux spectres concernant la largeur ou la forme des bandes de résonance du fait de la simplicité des modèles utilisés pour le calcul. Toutefois, on remarque que la bande de résonance dans le cas du mélange (« l'alliage ») est située aux plus basses énergies que celle correspondant au core-shell. Si une modification de la structure de l'agrégat est responsable de l'évolution des spectres d'absorption au cours du temps, cela signifierait que les atomes de nickel et d'argent dans l'agrégat, initialement ségrégés, ont eu tendance à se mélanger. Cette hypothèse paraît peu probable compte tenu des considérations thermodynamiques précédemment exposées relatives au mélange Ni-Ag.

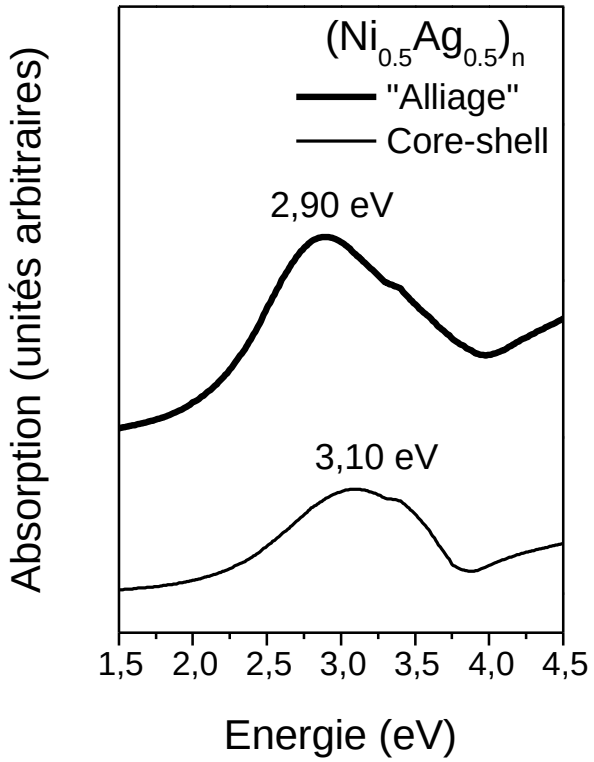

Figure IV-6 : Calcul classique du spectre d'absorption pour une sphère homogène $(Ni_{0,5}Ag_{0,5})_n$ (trait épais) ou pour une sphère à deux couches concentriques (cœur de nickel, peau d'argent) de même stœchiométrie (trait fin) en matrice diélectrique de constante diélectrique 2,7 (rappelons qu'il s'agit approximativement de la valeur de celle de l'alumine poreuse).

Nous avons envisagé une seconde hypothèse : les agrégats ont pu s'oxyder dans l'échantillon, malgré la conservation sous vide primaire et la protection par une couche d'alumine poreuse. L'oxygène peut provenir de l'extérieur de l'échantillon, mais également de la matrice elle-même, puisqu'elle est sur-stœchiométrique en oxygène (cf. chapitre I). L'argent est connu non seulement pour mieux résister à l'oxydation que le nickel, mais également pour diffuser facilement l'oxygène[21], ce qui laisse supposer que c'est plutôt le nickel qui est oxydé dans l'agrégat mixte.

La Figure IV-7 présente les parties réelle (en bas) et imaginaire (en haut) de la fonction diélectrique de l'oxyde de nickel NiO, issues de la référence [22]. La partie réelle est très différente de celle du nickel (qui était proche de celle d'un métal simple de type Drude) puisqu'elle est positive et présente un maximum autour de 3,8 eV. La partie imaginaire est également très différente de celle du nickel : elle est nulle jusqu'à 3,5 eV puis augmente brusquement. Un spectre pour un agrégat d'oxyde de nickel ne présente donc pas d'absorption avant 3,5 eV. Il est donc évident que l'oxydation du nickel va modifier le spectre d'absorption des agrégats mixtes nickel-argent.

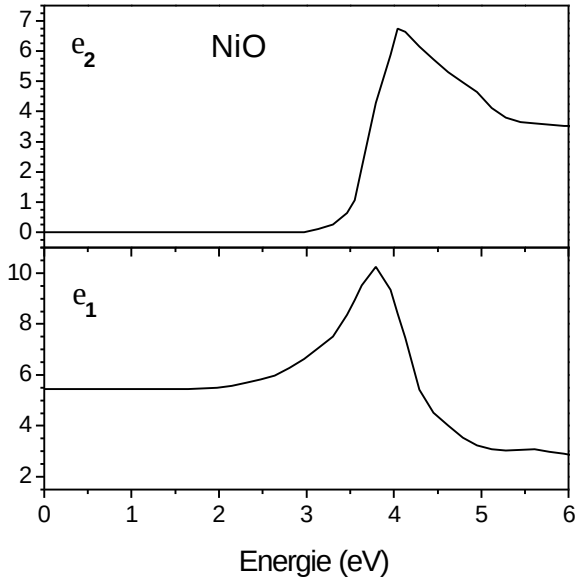

Figure IV-7 : Fonction diélectrique $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\,\varepsilon_2$ de l'oxyde de nickel NiO d'après la référence [22].

Dans un premier temps, on suppose que seuls les atomes de nickel proches de l'interface avec l'argent sont oxydés. Nous avons donc réalisé des calculs classiques de l'absorption pour une sphère $(Ni_{0,5}Ag_{0,5})_n$ oxydée en matrice de constante diélectrique 2,7 (symbolisant l'alumine poreuse), constituée d'un cœur de nickel, d'une couche interne d'oxyde de nickel d'épaisseur variable et d'une couche externe d'argent. Plus l'agrégat est oxydé, plus l'épaisseur de la couche d'oxyde est importante. Et puisque le nombre d'atomes de nickel et d'argent est constant dans la sphère, alors l'agrégat est d'autant plus gros qu'il est oxydé. Les résultats de ces calculs sont présentés sur la Figure IV-8 pour une sphère de 3,5 nm de diamètre sans oxydation et pour des sphères avec une couche d'oxyde de 0,27 à 2,22 nm d'épaisseur, ce qui correspond à un pourcentage atomique de NiO compris entre 3,7 % et 28 %.

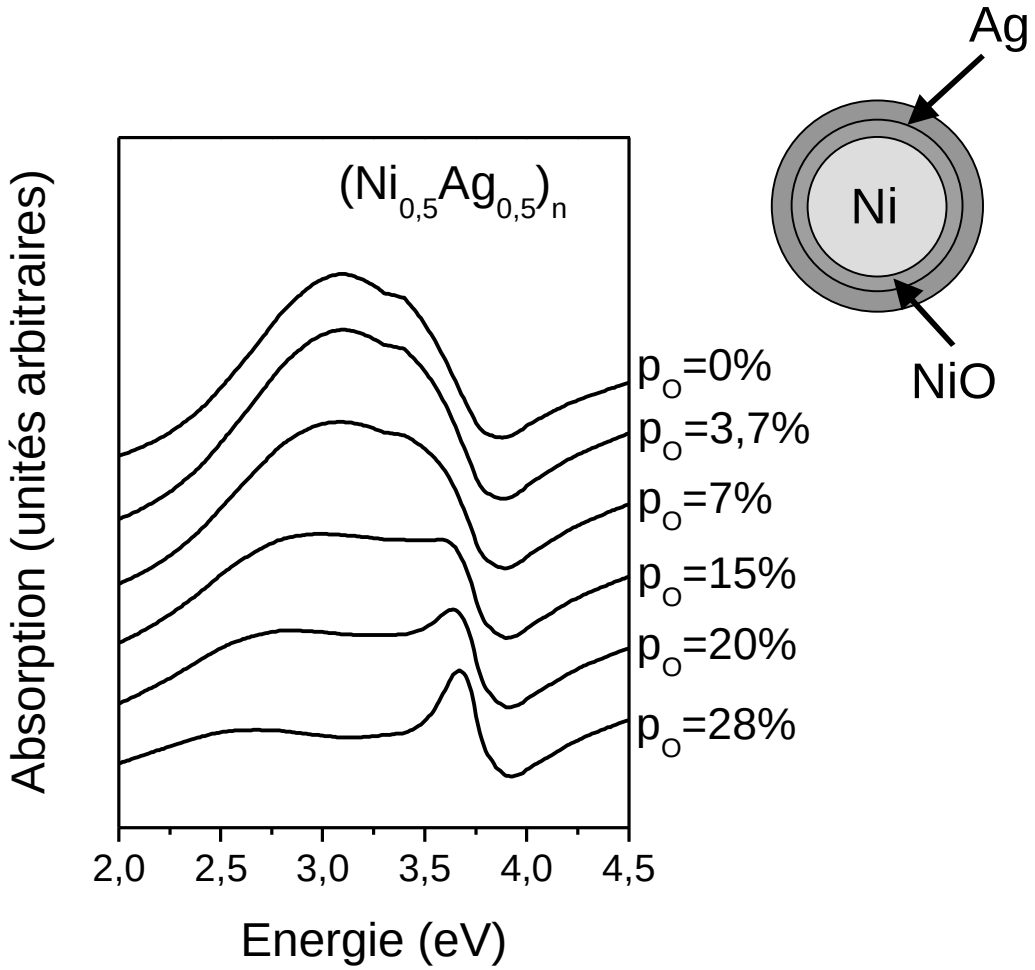

Figure IV-8 : Calcul classique du spectre d'absorption pour une sphère $(Ni_{0,5}Ag_{0,5})_n$ en matrice de constante diélectrique 2,7 (alumine poreuse) constituée d'un cœur de nickel, d'une couche d'oxyde de nickel et entouré d'argent ; $p_0 = \frac{NiO}{NiO + Ni + Ag}$ **.**

Les spectres calculés présentent une large bande d'absorption vers 3 eV, attribuée à la résonance plasmon de surface. L'énergie de résonance plasmon de surface diminue quand l'oxydation dans l'agrégat augmente. Ce phénomène n'est pas lié à un éventuel effet de la taille des nanoparticules (qui grossissent quand l'agrégat s'oxyde) sur la résonance, puisque les effets de taille ne sont pas pris en compte dans le calcul. Il est donc vraisemblablement dû à l'oxydation des atomes de nickel au voisinage de l'interface avec l'argent quand les films d'agrégats en matrice « vieillissent ». On voit également que la bande plasmon de surface est élargie et amortie quand la proportion d'oxyde augmente dans la sphère. On ne retrouve pas ce phénomène de façon aussi nette dans les spectres expérimentaux, ce qui peut être expliqué par le fait que les spectres expérimentaux sont déjà élargis et amortis en raison des effets inhomogènes (distribution de formes, d'environnement…) dont on a déjà parlé dans les

chapitres précédents. Lorsque la sphère comporte une forte proportion d'oxyde, la bande de résonance est très élargie et devient même pratiquement invisible, et une autre bande plus fine vers 3,7 eV apparaît sur le spectre, ce qu'on ne retrouve pas expérimentalement. En conclusion, on peut dire que si un phénomène d'oxydation se produit à l'interface entre les deux métaux, il reste néanmoins assez faible (quelques % en atomes).

Nous avons aussi effectué des calculs classiques dans l'hypothèse où le cœur de l'agrégat est constitué d'un alliage de nickel et d'oxyde de nickel, ce qui correspondrait physiquement à une situation pour laquelle l'oxydation ne serait pas localisée à l'interface avec l'argent. Dans ce cas, la bande de résonance est énormément déplacée vers les basses énergies (vers 2 eV) et ne se situe donc plus dans la bonne gamme d'énergies. Cette hypothèse doit donc être rejetée.

Enfin, il est possible que l'oxydation ait provoqué une démixtion des éléments des nanoparticules, c'est-à-dire qu'elle se soit séparée en deux gouttelettes. Dans ce cas, on s'attend à voir sur les spectres d'absorption une bande de résonance plasmon de surface due à l'argent seul[23-25], le nickel pur ne présentant pas de bande de résonance plasmon de surface, ce qui n'est pas le cas : la bande de résonance du spectre le plus récent est très élargie par rapport à l'argent pur (même de petite taille).

Une étude similaire a été réalisée pour des agrégats mixtes $(Ni_{0,75}Ag_{0,25})_n$. Bien qu'il soit difficile de commenter les spectres car la bande de résonance est particulièrement peu marquée, le plasmon est encore moins net quand le temps passe, ce qui peut encore être une marque de l'oxydation. Les mesures sur les échantillons contenant des agrégats $(Ni_{0,25}Ag_{0,75})_n$ ont été effectuées en incidence de Brewster plusieurs mois après leur fabrication. On n'a observé qu'un effet minime sur la position ou la forme des spectres en fonction du temps à partir de ce moment, ce qui n'est peut-être pas représentatif de l'évolution des premiers jours.

En résumé, nous avons observé que nos échantillons évoluent au cours du temps, ce qui se traduit dans les spectres d'absorption par un déplacement de la résonance plasmon de surface vers les basses énergies, accompagné d'un élargissement et un amortissement plus ou moins net de cette bande de résonance. Dans le cas d'agrégats $(Ni_{0,5}Ag_{0,5})_n$, ce phénomène est important les premiers jours, puis beaucoup plus lent. Pour comparer les spectres d'absorption de deux échantillons, il faudra donc qu'ils soient au même degré d'évolution. En pratique,

c'est évidemment impossible à déterminer, sauf pour un échantillon qui vient d'être préparé. Les spectres présentés dans la suite correspondent à un film qui a peu ou pas évolué, dans la mesure du possible. Pour les films contenant des agrégats $(Ni_{0,25}Ag_{0,75})_n$, on ne dispose pas de ces données, les spectres seront donc plus anciens.

4. Effet de concentration

Forts des constatations précédentes, nous avons étudié l'influence de la composition des agrégats $(Ni_xAg_{1-x})_n$ avec x=0 ; 0,25 ; 0,5 ; 0,75 et 1 sur les spectres d'absorption des films minces en matrice d'alumine. La Figure IV-9 présente les résultats expérimentaux (à gauche) entre 1,5 et 4,5 eV pour des nanoparticules dont le diamètre optique moyen $<D_{opt}>$ (proportionnel au volume moyen des agrégats dans l'échantillon) est d'environ 2,6 nm. Le spectre correspondant aux agrégats Ni_n ne présente pas de plasmon marqué, ce qu'on retrouve d'ailleurs quelque soit la taille des nanoparticules. Au contraire, comme on l'avait déjà vu au chapitre III, une bande de résonance plasmon de surface très marquée apparaît sur le spectre du film d'agrégats d'argent pur en matrice d'alumine.

L'aspect des courbes pour les agrégats mixtes $(Ni_xAg_{1-x})_n$ (x=0,25 ; 0,5 ; 0,75) est intermédiaire entre ces deux extrêmes et le plasmon d'autant plus marqué que la proportion d'argent dans l'agrégat est grande. En particulier, la bande de résonance est large et amortie pour les films d'agrégats bimétalliques et quasiment invisible pour $(Ni_{0,75}Ag_{0,25})_n$. Lorsqu'on pointe la position du maximum des bandes de résonance, on voit qu'il est déplacé vers les hautes énergies quand la proportion de nickel augmente : 2,92 eV pour Ag_n, 2,94 eV pour $(Ni_{0,25}Ag_{0,75})_n$ et 3,08 eV pour $(Ni_{0,5}Ag_{0,5})_n$. La présence de nickel dans l'agrégat modifie donc les propriétés optiques de l'argent. Nous allons essayer de mieux comprendre ce phénomène.

Nous avons calculé dans un modèle classique la réponse optique pour une sphère bimétallique $(Ni_xAg_{1-x})_n$ sous la forme d'un cœur de nickel entouré d'une peau d'argent, de différentes compositions (x=0 ; 0,25 ; 0,5 ; 0,75 et 1) et enrobée d'un diélectrique de constante 2,7. Conformément à l'expérience, le spectre d'absorption calculé de la sphère homogène de nickel ne présente pas de résonance plasmon de surface, alors que celui de la sphère d'argent pur est très bien défini et son maximum est aux environs de 2,9 eV. Les spectres théoriques correspondants aux agrégats mixtes présentent une bande d'absorption quelque soit la proportion x de nickel dans la sphère. Elle est élargie et amortie par rapport au

cas de l'argent pur, et son maximum déplacé vers les hautes énergies quand x augmente (E_{pl}=2,94 eV pour x=0,25 et 3,10 eV pour x=0,5), en assez bon accord avec les spectres expérimentaux.

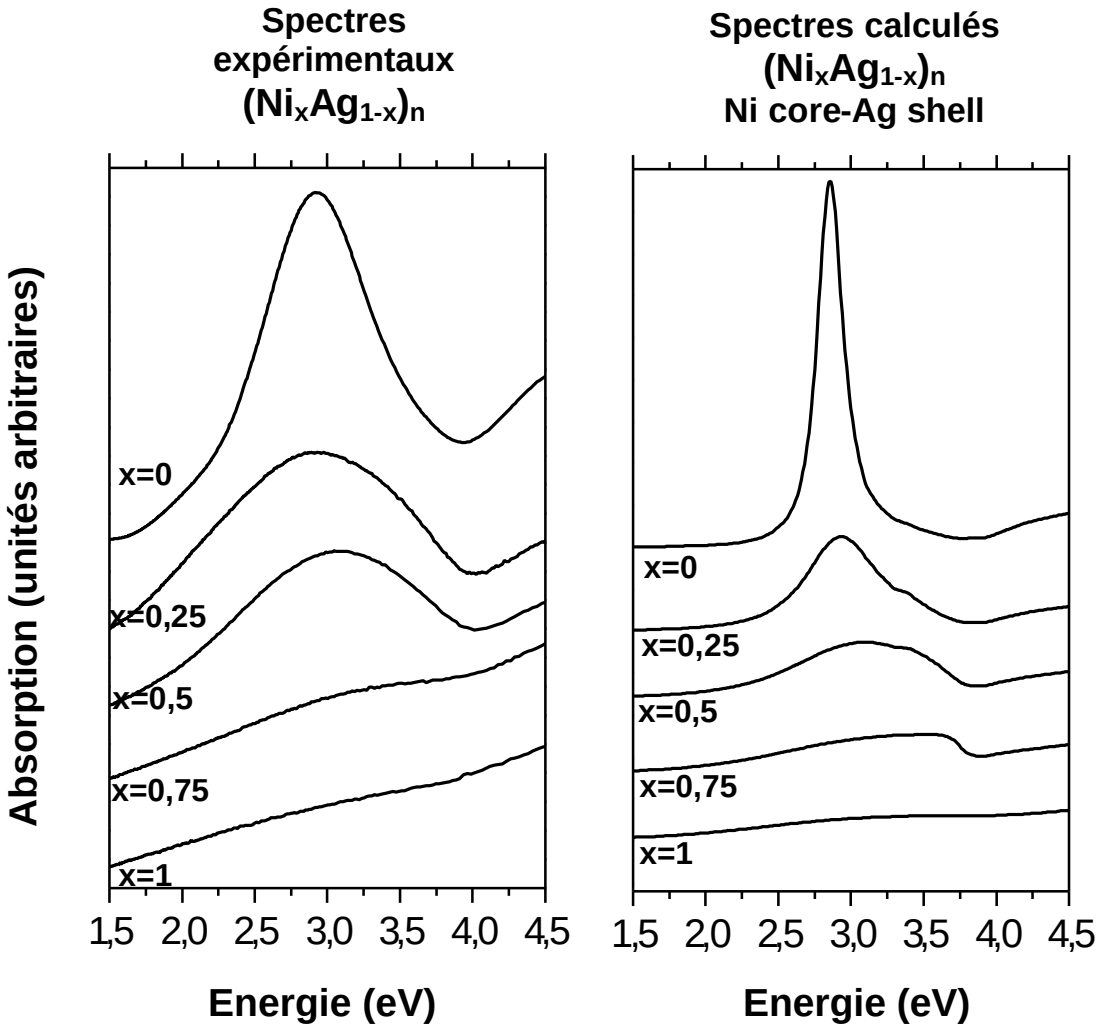

Figure IV-9 : Spectres d'absorption expérimentaux pour des agrégats mixtes $(Ni_xAg_{1-x})_n$ d'environ 2,6 nm de diamètre enrobés d'alumine (à gauche) et calculés (à droite) pour une sphère à deux couches concentriques (cœur de nickel, peau d'argent) de même stœchiométrie en matrice diélectrique de constante 2,7, pour différentes fractions atomiques x de nickel. Les spectres expérimentaux sont choisis pour des échantillons « non oxydés » sauf pour x=0,25 et le diamètre moyen des agrégats dans chaque échantillon est d'environ 2,9 nm pour x=1 ; 2,6 nm pour x=0,75 ; 2,5 nm pour x=0,5 ; 2,4 nm pour x=0,25 et 3,2 nm pour x=0 (rappelons que les effets de taille pour des nanoparticules d'argent, i.e. pour x=0, sont très faible).

Nous avons également vérifié que l'évolution théorique de l'énergie de résonance plasmon de surface en fonction de la taille est similaire dans le cas d'un agrégat oxydé (l'oxydation localisée à l'interface entre le cœur de nickel et l'argent) et également dans le cas

où l'agrégat est un mélange désordonné de ses constituants (« alliage » de la page 152) : la bande de résonance plasmon de surface est élargie et amortie, et son maximum déplacé vers les hautes énergies quand x augmente.

5. Effet de taille

Pour des raisons pratiques, nous ne disposons pas pour tous nos échantillons de spectres d'absorption expérimentaux (en incidence de Brewster, polarisation p avec une ligne de base sur l'alumine) datant des premières heures (ni même des premiers jours) après leur préparation. Pour cette raison, il ne nous est pas possible de présenter des spectres pour des échantillons contenant des agrégats de différentes tailles qui n'ont pas encore évolué. La Figure IV-10 permet de voir l'évolution, en fonction de la taille des nanoparticules, des spectres d'absorption de films minces d'agrégats $(Ni_xAg_{1-x})_n$ (x=0,25 ; 0,5 ; 0,75) longtemps après leur préparation, à un moment où les spectres n'évoluent pratiquement plus au cours du temps. Pour cette raison, nous ne commenterons pas la position du maximum de la bande de résonance plasmon de surface ; il aurait fallu comparer les spectres d'échantillons non oxydés.

Par contre, on voit que le plasmon est élargi et amorti quand la taille des agrégats diminue, pour toutes les stœchiométries, tout comme on l'observe pour des nanoparticules d'argent pur en matrice d'alumine poreuse (cf. Chapitre II). Cet effet est moins net pour x=0,5, ce qui peut être justifié par le fait que la gamme de taille des agrégats que nous avons préparés est assez réduite. Pour x=0,75, on voit même apparaître le plasmon quand la taille des agrégats augmente.

Il existe donc un effet de la taille des agrégats sur les spectres d'absorption des agrégats $(Ni_xAg_{1-x})_n$ (x=0,25 ; 0,5 ; 0,75) : la bande de résonance plasmon de surface est élargie et amortie quand la taille diminue, comme c'était le cas pour l'argent. Quant à la position, il faudrait pouvoir faire une étude des films très rapidement après leur élaboration pour observer ou non des effets.

Parallèlement à cette étude, nous avons analysé plus succinctement les propriétés optiques des agrégats $(Co_xAg_{1-x})_n$ en matrice d'alumine.

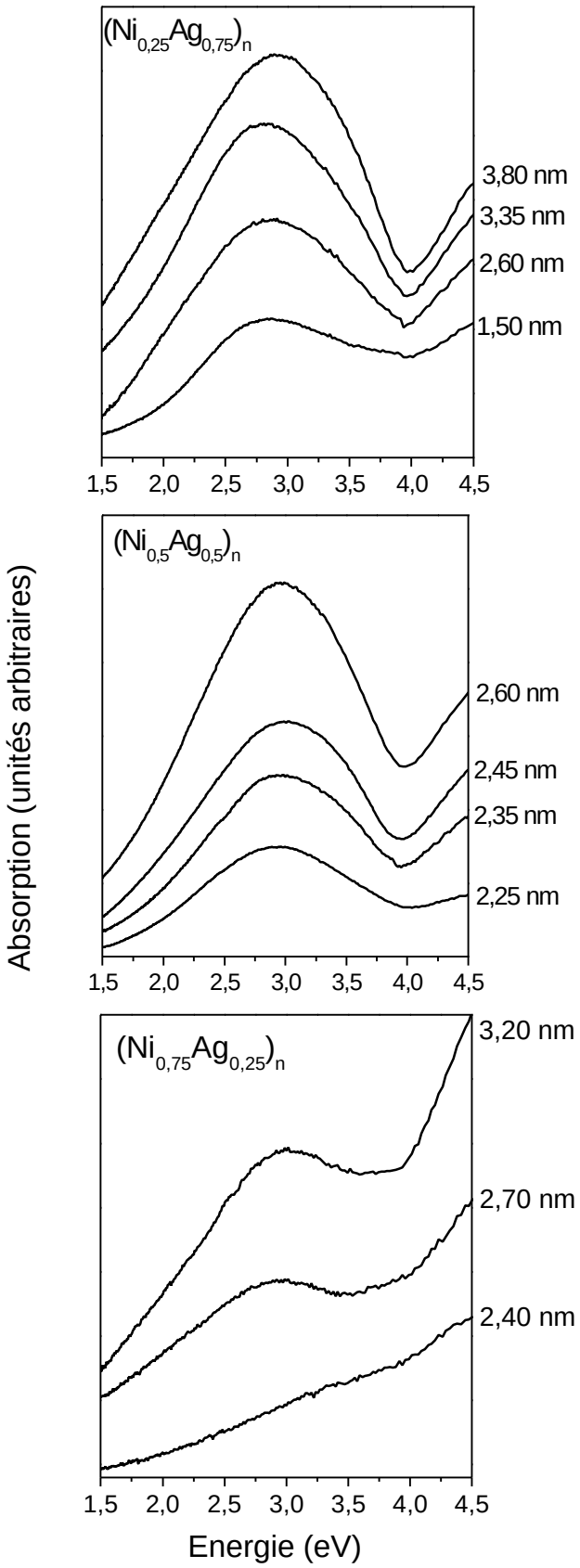

Figure IV-10 : Evolution des spectres d'absorption expérimentaux en fonction de la taille des agrégats $(Ni_xAg_{1-x})_n$, pour x=0,25 ; 0,5 ; 0,75.

C. Le système Cobalt-Argent

Nous avons réalisé des échantillons contenant des agrégats de différentes tailles, préparés à partir d'un barreau $Co_{0,5}Ag_{0,5}$, en matrice d'alumine poreuse. Des expériences de caractérisation par RBS et par EDX ont montré que, dans nos échantillons, la proportion de chaque métal est identique à celle du barreau parent : 49 % d'argent par RBS et entre 47 % et 53 % d'argent par EDX, selon l'échantillon. Enfin, on a déjà discuté le fait que les agrégats bimétalliques $(Co_xAg_{1-x})_n$ adoptent à priori une forme core-shell (cf p.141) : un cœur de cobalt enrobé d'argent.

Un spectre d'absorption expérimental est tracé sur la Figure IV-11 ci-après, en gris. Il correspond à des agrégats de grosse taille pour nous (D_{opt}=3,4 nm), ce qui peut permettre de le comparer à des spectres calculés dans un modèle classique qui ne tient pas compte des effets de taille finie. Nous avons réalisé des calculs classiques pour une sphère homogène reproduisant un mélange désordonné des deux types de nanodomaines, que nous appellerons « alliage » par abus de langage, pour lequel on prend $\varepsilon\left(Co_{0,5}Ag_{0,5}\right)=0,5\cdot\varepsilon\left(Co\right)+0,5\cdot\varepsilon\left(Ag\right)$, et pour une sphère à deux couches concentriques (cobalt à l'intérieur, argent à l'extérieur) qui simule un core-shell. Les sphères sont plongées dans un milieu diélectrique homogène de constante diélectrique 2,7 qui représente la matrice d'alumine poreuse.

Le spectre expérimental présente une bande d'absorption centrée sur 2,9 eV, attribuée à la résonance plasmon de surface, suivie d'une remontée de l'absorption à partir de 4 eV environ, due aux transitions interbandes de l'argent. Les spectres calculés reproduisent bien cet aspect général, mais les bandes de résonance sont placées à de plus hautes énergies (3,2 eV pour l'alliage et 3,15 eV pour le core-shell). Cet écart est probablement la marque d'une oxydation du cobalt. Des expériences de Spectroscopie Raman basse fréquence, réalisées par l'équipe d'E. Duval au LPCML[3] et reportées dans la thèse de H. Portalès, ont mis en évidence la présence d'oxyde de cobalt dans nos échantillons[26], ce qui corrobore l'hypothèse d'oxydation. La présence d'oxydes de nickel est également visible pour des échantillons contenant des agrégats Ni-Ag, mais l'intensité des pics les caractérisant est moindre. Cette oxydation est certainement rapide dans le cobalt puisqu'on n'observe qu'un

déplacement très faible de la bande de résonance entre le jour de la préparation de l'échantillon et plusieurs mois après.

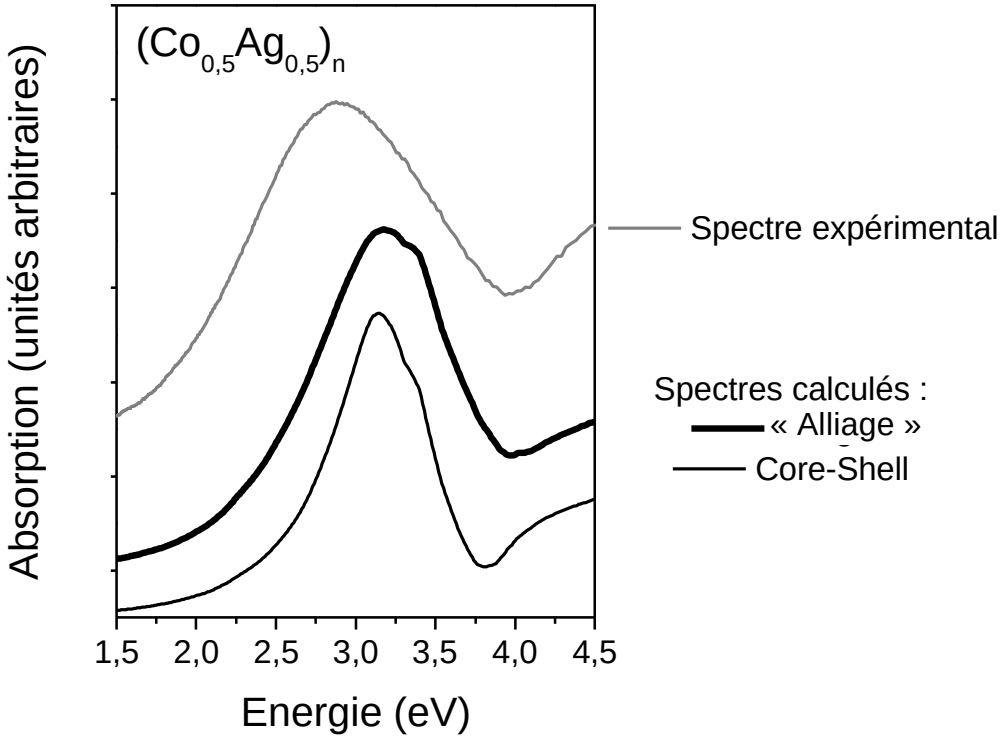

Figure IV-11 : Comparaison d'un spectre d'absorption expérimental pour des agrégats de 3,4 nm de diamètre optique et des spectres calculés par un calcul classique pour une sphère homogène (mélange désordonné) ou pour une sphère à deux couches concentriques (cœur de cobalt, peau d'argent).

Dans le but d'étudier les effets de taille, nous avons préparé des films minces d'agrégats $(Co_{0,5}Ag_{0,5})_n$ de différentes tailles, en matrice d'alumine, déposés sur un substrat. Le dépôt contenant les agrégats les plus petits a été réalisé à froid. On n'observe pas de différence majeure entre les spectres pour des agrégats de 3,4 nm et 3,8 nm de diamètre optique, la position du maximum de la bande résonance est identique dans les deux cas (environ 2,9 eV). En revanche, la bande plasmon de surface est élargie, amortie et légèrement déplacée vers les hautes énergie quand la taille moyenne des nanoparticules dans l'échantillon diminue plus fortement (respectivement 3 eV et 3,1 eV pour des agrégats de 2,64 nm et environ 2,0 nm de diamètre optique). Ce déplacement est à prendre avec précautions compte tenu des phénomènes d'oxydation. Cependant, les spectres d'absorption ont été

[3] Laboratoire De Physico-Chimie des Matériaux Luminescents de Lyon

réalisés sur des échantillons anciens et du même « âge ». On peut donc penser que cette tendance est effective d'un point de vue relatif. L'influence de la taille des agrégats est donc qualitativement analogue à celle observée pour l'argent pur et elle est plus marquée dans le cas du système bimétallique cobalt-argent. Les principes physiques responsables des effets de taille dans l'argent (spill-out, peau de polarisabilité réduite…) régissent donc probablement aussi les effets de taille dans le cas des systèmes mixtes à base d'argent et d'un autre métal. Cependant, faute de pouvoir adapter le modèle semi-quantique développé par J. Lermé (cf. Chapitre II) à ce type de core-shell, nous ne pouvons pas poursuivre notre investigation.

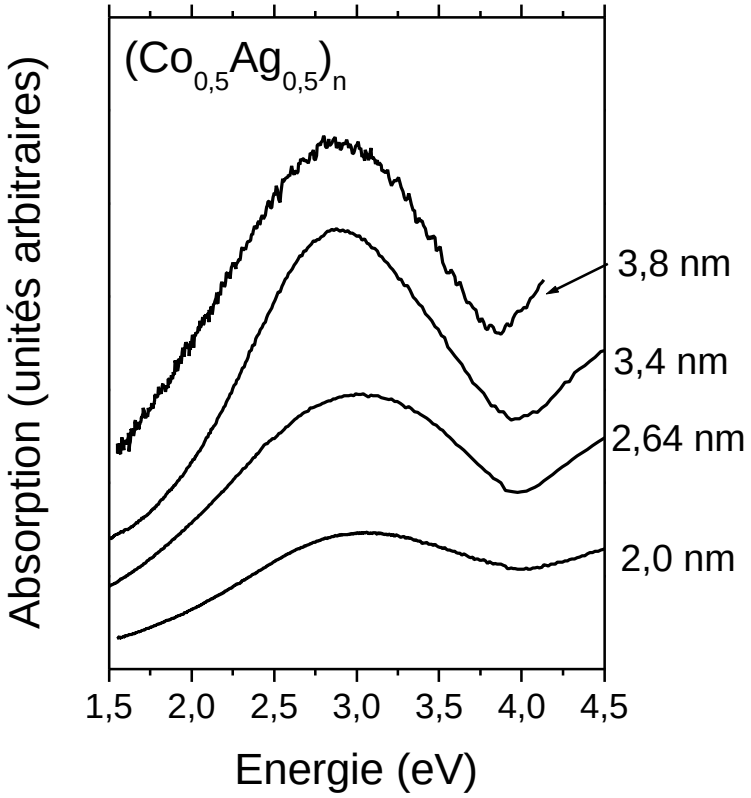

Figure IV-12 : Spectres d'absorption expérimentaux de films minces constitués de nanoparticules $(Co_{0,5}Ag_{0,5})_n$ de différentes tailles (le diamètre optique de chaque échantillon est indiqué sur la droite des courbes). Les spectres ont été réalisés en incidence de Brewster et polarisation p, la ligne de base a été prise sur l'alumine.

Les conclusions concernant l'étude de la réponse optique d'agrégats bimétalliques $(Ni_xAg_{1-x})_n$ et $(Co_xAg_{1-x})_n$ en matrice d'alumine restent donc en demi-teinte. Le problème vient du fait que les échantillons évoluent au cours du temps, probablement à cause d'une oxydation des agrégats, et cette évolution est visible sur les spectres d'absorption. Ne pouvant pas passer outre ces difficultés, nous avons choisi de changer de métaux. C'est ainsi que nous

avons étudié l'influence de la taille des agrégats $(Pt_xAg_{1-x})_n$ en matrice d'alumine sur les spectres d'absorption.

D. Le système Platine –Argent

1. Introduction

La dernière partie de cette étude des propriétés optiques d'agrégats bimétalliques porte sur les agrégats $(Pt_xAg_{1-x})_n$ en matrice d'alumine. Comme nous l'avons déjà expliqué en introduction de ce chapitre, pour des considérations thermodynamiques classiques (la tension de surface de l'argent est nettement plus petite que celle du platine et leurs rayons de Wigner-Seitz sont peu différents), la surface des agrégats doit être constituée d'atomes d'argent. Mais le diagramme de phases du mélange Pt_xAg_{1-x} montre l'existence de plusieurs alliages. L'agrégat n'adopte donc probablement pas une forme core-shell comme le font les agrégats $(Ni_xAg_{1-x})_n$ ou $(Co_xAg_{1-x})_n$. On s'attend néanmoins à ce qu'ils aient majoritairement de l'argent en surface, comme nous le vérifierons expérimentalement.

Ainsi, nous avons pratiqué une expérience de LEIS pour caractériser la surface des agrégats préparés à partir d'un barreau $Pt_{0,5}Ag_{0,5}$ et déposés en couche mince. Les spectres obtenus sont tracés sur la Figure IV-13. Nous avons laissé les données brutes, puisque nous ne pouvons pas tirer de données quantitatives de ces expériences.

Chaque spectre présente deux pics : l'un aux environs de 929 eV, qui correspond aux ions He^+ rétrodiffusés par des atomes de platine, et l'autre aux environs de 875 eV, qui correspond aux ions rétrodiffusés par des atomes d'argent. Au tout début de l'expérience, lorsque les agrégats n'ont pas encore été érodés par le faisceau d'ions incidents, le pic du platine est très faible tandis que celui de l'argent est déjà marqué. La surface des nanoparticules est donc très majoritairement composée d'atomes d'argent, conformément à ce qu'on attendait. Puis les deux pics deviennent plus importants et enfin le pic du platine reste stable alors que celui de l'argent diminue. Comme dans le cas des agrégats nickel-argent, cette évolution peut être interprétée par la combinaison de l'érosion des couches superficielles de l'agrégat, qui sont enrichies en argent, et de l'érosion préférentielle de l'argent par rapport au platine (car l'énergie de cohésion de l'argent est inférieure à celle du platine[19]). Cette

expérience a donc permis de montrer que la surface des agrégats platine-argent produits dans la source à vaporisation laser est composée majoritairement d'atomes d'argent.

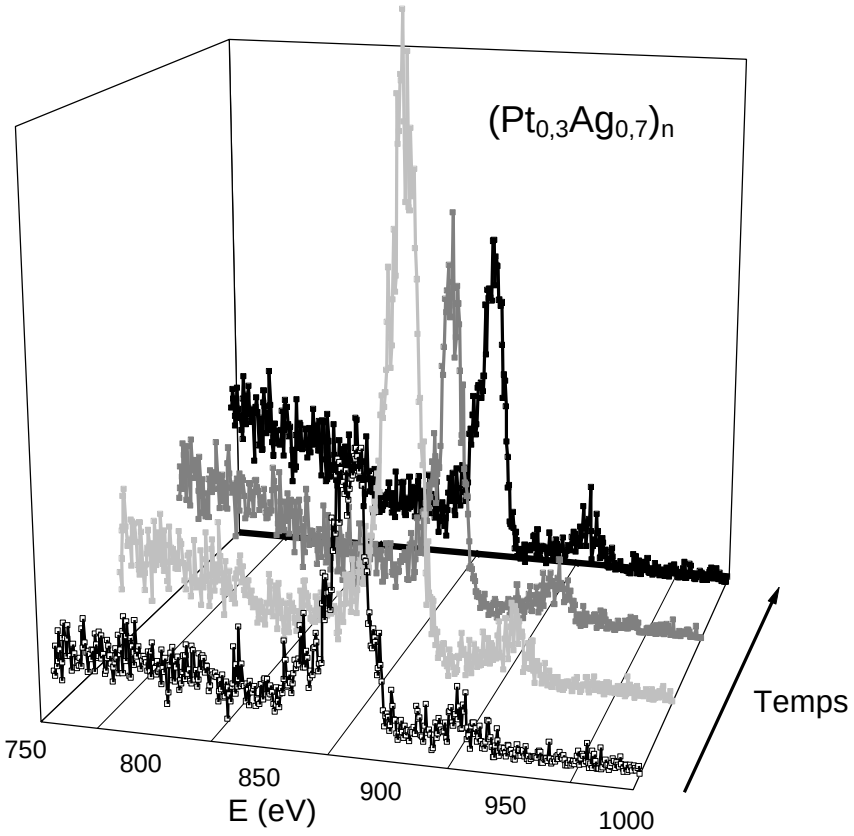

Figure IV-13 : Evolution des spectres LEIS pour le film mince d'agrégats mixtes préparés à partir d'un barreau $Pt_{0,5}Ag_{0,5}$ au cours de la mesure. Le temps d'érosion augmente du spectre le plus en avant au plus en arrière (les spectres correspondent aux acquisitions n°1, 9, 30 et 40).

D'autre part, des expériences de RBS ont montré que les agrégats produits dans la source à vaporisation laser du laboratoire ne possèdent pas la même stœchiométrie que le barreau qui à servi à la vaporisation. En effet, à partir d'un barreau $Pt_{0,5}Ag_{0,5}$, on produit des agrégats dont la composition atomique moyenne est de 70 % d'argent et de 30 % de platine, qu'on notera $(Pt_{0,3}Ag_{0,7})_n$ et à partir d'un barreau $Pt_{0,25}Ag_{0,75}$ on prépare des agrégats $(Pt_{0,18}Ag_{0,82})_n$. En réalité, des analyses chimiques par spectromètrie d'émission atomique à plasma d'argon et couplage inductif (AES-ICP) effectuées sur des poudres des barreaux ont montré qu'ils n'ont pas exactement la stœchiométrie attendue : respectivement $Pt_{0,42}Ag_{0,58}$ et $Pt_{0,21}Ag_{0,79}$, ce qui explique le résultat concernant les agrégats $(Pt_{0,18}Ag_{0,82})_n$, compte tenu des

incertitudes sur les mesures. Par contre, l'écart est insuffisant pour comprendre la sur-stœchiométrie en argent des agrégats $(Pt_{0,3}Ag_{0,7})_n$, qui n'est pas expliquée à ce jour.

2. Agrégats de diamètre inférieur à 5 nm

Nous avons préparé des échantillons composés d'agrégats bimétalliques $(Pt_{0,3}Ag_{0,7})_n$ ou $(Pt_{0,18}Ag_{0,82})_n$ de différentes tailles, dans la gamme de tailles que nous étudions habituellement (2 à 5 nm de diamètre environ), en matrice d'alumine et déposés sur un substrat. Comme on le voit sur la Figure IV-14, les spectres d'absorption ne présentent pas de bande de résonance plasmon de surface marquée pour x=0,3, alors que cette résonance apparaît pour x=0,18, quand la proportion d'argent dans l'agrégat augmente. On peut souligner que cette résonance reste fortement atténuée en comparaison des résultats obtenus sur le système nickel-argent.

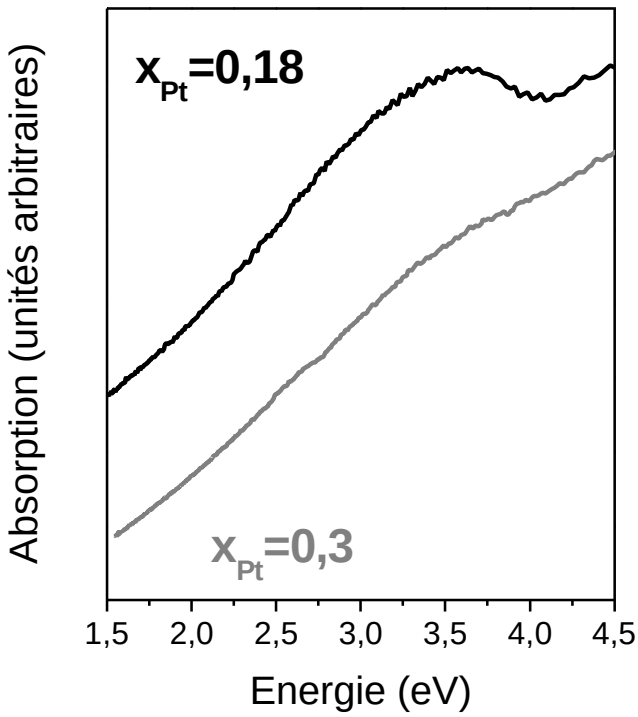

Figure IV-14 : Spectres d'absorption expérimentaux d'agrégats $(Pt_xAg_{1-x})_n$ de diamètres inférieurs à 5 nm pour x=0,3 et x=0,18.

Nous avons également effectué des calculs classiques pour une sphère homogène (qui modélise un mélange désordonné de nanodomaines de platine et d'argent, que nous appellerons « alliage » par abus de langage) dont la fonction diélectrique est la moyenne pondérée des fonctions diélectriques de l'argent et du platine, et pour une sphère core-shell

(cœur de platine, couronne d'argent) de mêmes compositions. La Figure IV-15 permet de comparer les résultats de ces calculs et un spectre expérimental pour $(Pt_{0,3}Ag_{0,7})_n$. Contrairement à l'expérience, les spectres calculés présentent une bande d'absorption très marquée, aux alentours de 3 eV pour le mélange désordonné et de 3,1 eV pour un « core-shell » du même type que celui prévu pour le système nickel-argent. Les effets de taille pour des agrégats d'argent ou de nickel-argent se traduisent par un élargissement et un amortissement de la bande de résonance quand la taille diminue. Pour savoir si l'allure des spectres expérimentaux est liée à un effet de taille du même type, nous avons orienté notre étude vers des agrégats plus gros.

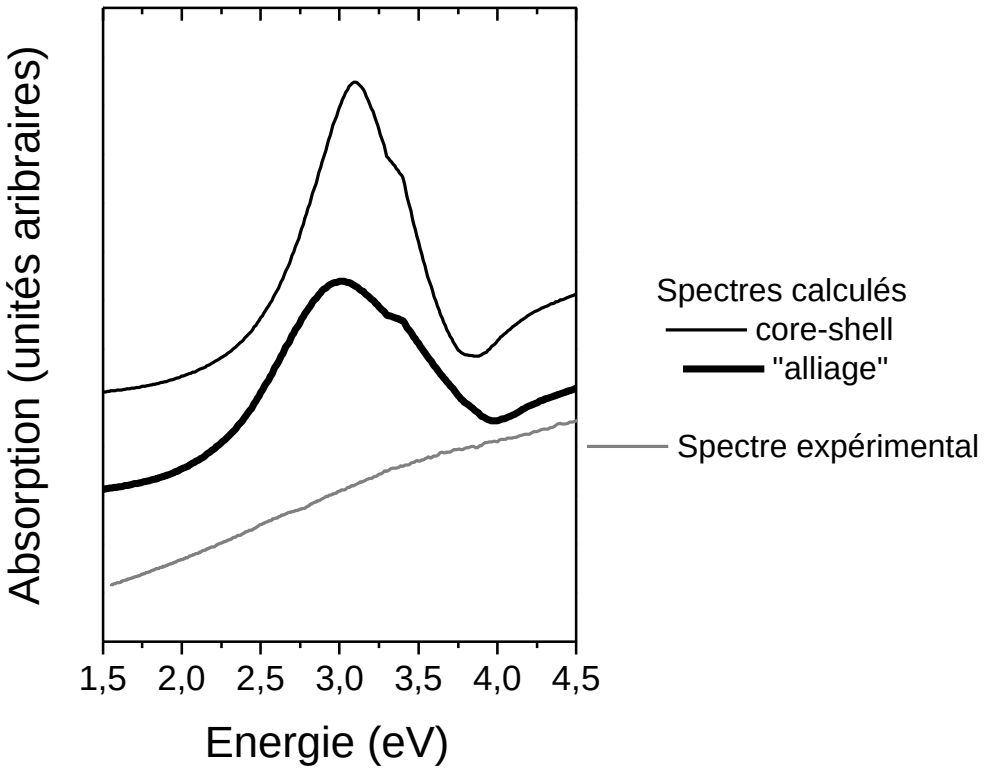

Figure IV-15 : Comparaison d'un spectre d'absorption expérimental pour un échantillon contenant des agrégats $(Pt_{0,3}Ag_{0,7})_n$ d'environ 10 nm de diamètre, préparés à partir d'un barreau $Pt_{0,5}Ag_{0,5}$, et des spectres calculés pour une sphère homogène (modèle « d'alliage ») ou sous forme core-shell (cœur de platine, couronne d'argent) de la même composition (x_{Pt}=0,3).

3. Agrégats de diamètre supérieur à 5 nm

Pour préparer des agrégats plus gros, nous avons chauffé le substrat à 300°C lors du dépôt. Les agrégats $(Pt_{0,3}Ag_{0,7})_n$ et $(Pt_{0,18}Ag_{0,82})_n$ mesurent alors entre 5 et 10 nm de diamètre.

Dans cette gamme de tailles, les effets de taille quantiques sont négligeables. Les spectres d'absorption expérimentaux (à gauche) et calculés dans un modèle « core-shell » (à droite) d'agrégats mixtes $(Pt_xAg_{1-x})_n$ (x=0,3 et 0,18) de grande taille (environ 10 nm) sont tracés sur la Figure IV-16. Bien qu'une bande de résonance plasmon de surface soit visible pour les gros agrégats $(Pt_{0,3}Ag_{0,7})_n$, il reste encore très délicat d'attribuer une énergie au maximum de la bande de résonance. On voit cependant que les bandes de résonance expérimentales et théoriques sont qualitativement placées aux plus hautes énergies que le plasmon des nanoparticules d'argent pur ($\hbar\omega_S$ (Ag) ≈ 2,9 eV) aux deux stœchiométries étudiées. Pour la proportion de platine x=0.18 dans l'agrégat, la bande de résonance plasmon de surface est plus marquée et l'énergie de résonance plasmon de surface est située aux environs de 3,2 eV expérimentalement alors qu'elle n'est que de 3 eV théoriquement. Ceci est probablement lié au fait que le modèle « core-shell » est inadapté c'est-à-dire que les agrégats n'adoptent pas cette forme.

Il semble donc que le fait de réaliser un dépôt à chaud améliore la cinétique des atomes avant qu'ils ne soient figés en matrice. Ils s'organisent sous la forme qui leur est la plus favorable d'un point de vue thermodynamique et les atomes d'argent sont probablement plus nombreux en surface. Il est également possible que le système Pt-Ag s'organise au niveau atomique de façon à former dans certaines zones un alliage stable $PtAg_3$ ou PtAg, et que ce soit l'excès d'argent par rapport à cette stœchiométrie qui migre en surface. L'indice diélectrique de cet arrangement n'est pas le résultat d'un calcul simple (une moyenne pondérée, par exemple) des indices du platine et de l'argent et il pourrait être tel que les nanoparticules de cet alliage n'aient pas de résonance plasmon de surface. Ce qui peut expliquer que, quand la quantité d'argent en surface de l'agrégat augmente (parce que la taille de l'agrégat augmente ou parce que la proportion d'argent dans l'agrégat est plus importante), la résonance plasmon de surface puisse avoir lieu et apparaisse sur les spectres. Des calculs de type liaison forte sont en cours, en collaboration avec J. L. Rousset de l'IRC (Institut de Recherche sur la Catalyse) sur ce système.

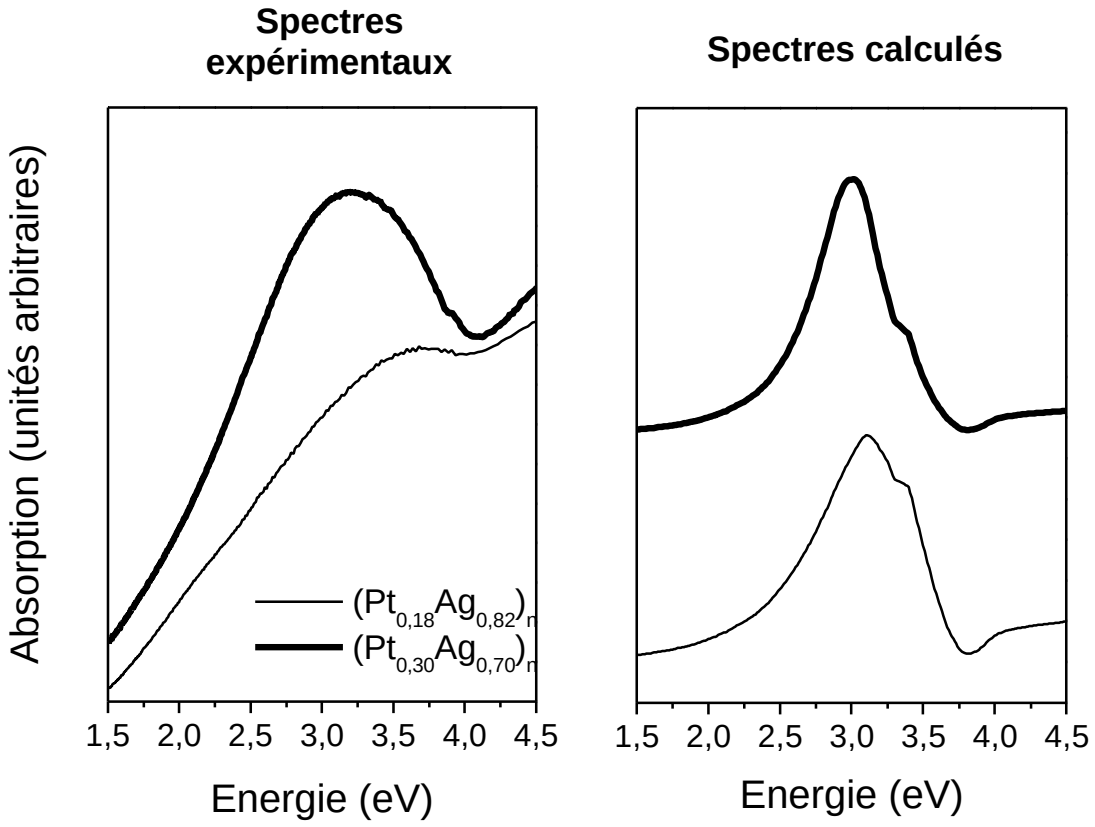

Figure IV-16 : Influence de la composition de l'agrégat $(Pt_xAg_{1-x})_n$ sur le spectre d'absorption (x=0,3 et 0,18). Les spectres d'absorption expérimentaux correspondent à des échantillons contenant des agrégats de diamètre supérieur à 5 nm.

Ces expériences se poursuivent actuellement, notamment dans le but d'élargir la gamme de taille des nanoparticules produites et pouvoir ainsi réaliser une étude plus complète en fonction de la taille des agrégats.

E. Conclusion

Ce chapitre montre que les agrégats $(Ni_xAg_{1-x})_n$ et $(Co_xAg_{1-x})_n$ sont organisés sous la forme d'un cœur magnétique (nickel ou cobalt) entouré d'argent. Les spectres d'absorption les caractérisant présentent une bande de résonance plasmon de surface aux plus hautes énergies que des nanoparticules d'argent pur. Ce plasmon est élargi et amorti quand la taille diminue, comme c'était le cas pour l'argent. Dans le cas $(Ni_xAg_{1-x})_n$, il est d'autant plus marquée et aux plus basses énergies que la proportion d'argent dans l'agrégat est grande. Cette évolution en fonction de la proportion d'argent dans l'agrégat est qualitativement bien reproduite par un calcul classique de Mie « core-shell » : les propriétés optiques de ce système

semblent reliées à celles de ses constituants. Ces systèmes présentent néanmoins l'inconvénient d'être sensibles à l'oxydation.

Les fonctions diélectriques des agrégats $(Pt_xAg_{1-x})_n$ de diamètre inférieur à 5 nm, préparés dans la source à vaporisation laser, ne sont pas reliées de manière simple à celles de leurs constituants. Ceci tend à prouver qu'ils ne s'organisent pas sous forme « core-shell » ni sous la forme d'un empilement de nanodomaines d'argent et de platine purs, mais plutôt sous la forme d'un système avec sa fonction diélectrique propre, très différente de celles de ses constituants. On peut par exemple imaginer un alliage avec une couche d'argent en surface, ou un système « oscillant » c'est-à-dire une alternance de couche d'argent et de platine. Dans tous les cas, l'environnement des atomes de platine n'est pas majoritairement du platine, ce qui pourrait être observé par des expériences d'EXAFS ou de XPS.

A l'inverse, les agrégats $(Pt_xAg_{1-x})_n$ de diamètre supérieur à 5 nm présentent une bande de résonance plasmon de surface, peu marquée pour x=0,3 et plus nette pour x=0,18. Ceci peut être expliqué par le fait que la quantité d'argent en surface est alors suffisante pour que le phénomène de résonance plasmon de surface puisse avoir lieu.

Pour chacun de ces systèmes, il paraît nécessaire pour aller plus loin dans l'interprétation de réaliser des expériences complémentaires permettant de connaître leur organisation à l'échelle atomique. Ainsi, nous envisageons des mesures EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) qui permettront d'extraire les caractéristiques des premiers voisins de l'atome excité, donc une idée de la structure géométrique de l'agrégat. Des calculs de type liaison forte permettront également d'aller plus loin dans la compréhension du système PtAg.

Références du Chapitre IV

1 : G. De, G. Mattei, P. Mazzoldi, C. Sada, G. Battaglin and A. Quaranta, *Chem. Mater.* **12** , 2157 (2000).

2 : A. Henglein, *J. Phys. Chem.* **84** , 3461 (1980).

3 : A. Henglein, P. Mulvaney, A. Holzwarth, T. E. Sosebee and A. Fojtik, *Ber. Bunsenges Phys. Chem.* **96** (6), 754 (1992).

4 : P. Mulvaney, *Langmuir* **12** , 788-800 (1996).

5 : A. Henglein, *J. of Phys. Chem.* **83** (22), 2858 (1979).

6 : G. V. Buxton and T. Rhodes, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **78** , 3341 (1982).

7 : M. Michaelis, A. Henglein and P. Mulvaney, *J. Phys. Chem.* **98** , 6212 (1994).

8 : A. Henglein and M. Giersig, *J. Phys. Chem.* **98** , 6931 (1994).

9 : J. H. Hodak, A. Henglein and G. V. Hartland, *J. Phys. Chem. B* **104** , 5053 (2000).

10 : A. Henglein, *J. Phys. Chem. B* **104** , 2201 (2000).

11 : L. M. Liz-Marzan and A. P. Philipse, *J. Phys. Chem.* **99** , 15120-15128 (1995).

12 : K. Torigoe, Y. Nakajima and K. Esumi, *J. Phys. Chem.* **97** , 8304 (1993).

13 : F. D'Acapito, G. Battaglin, E. Cattaruzza, F. Gonella, C. Maurizio, P. Mazzoldi, S. Mobilito and F. Zontone, *Eur. Phys. J. D* **10** , 123 (2000).

14 : M. Jamet, *Caractérisation structurale et magnétique d'agrégats de cobalt, fer et mixtes cobalt-argent noyés en matrice de niobium. Etude des propriétés magnétiques d'un agrégat unique par magnétométrie micro-SQUID*, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1 (2001) N°

15 : C. L. Yaws, *Chemical properties handbook : physical, thermodynamic, environmental, transport, safety, and health related properties for organic and inorganic chemicals* (Mc Graw Hill, New-York, 1999).

16 : T. B. Massalski, J. L. Murray, L. H. Bernett and H. Baker, *Binary Alloy Phase Diagrams (Vol 1)* (Amercian Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1986).

17 : S. Modak and B. C. Khanra, *Solid State Communications* **84** (6), 663 (1992).

18 : E. D. Palik, *Handbook of optical constants of solids* (Academic Press, Boston, 1985-1991).

19 : C. Kittel, *Physique de l'état solide, 7ème édition* (Dunod, Paris, 1998).

20 : D. Briggs and M. P. Seah, *Practical surface analysis, 2nd edition*, Wiley, Chichester, 1992).

21 : J. R. Davis, *Metals Handbook* (ASM International, Materials Park, Ohio, 1998).

22 : R. J. Powell and W. E. Spicer, *Phys. Rev. B* **2** (6), 2182 (1970).

23 : Q. Wang, B. Yang, D. Tian, G. Xiong and Z. Zhou, *Surface and Coatings Technology* **131** , 408 (2000).

24 : T. Sato, S. Kuroda, A. Takami, Y. Yonezawa and H. Hada, *Appl. Organometallic Chem.* **5** , 261 (1991).

25 : F. Gonella, G. Mattei, P. Mazzoldi, C. Sada, G. Battaglin and E. Cattaruzza, *Appl. Phys. Lett.* **75** (1), 55 (1999).

26 : H. Portalès, *Etude par diffusion Raman de nanoparticules métalliques en matrice diélectrique amorphe*, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1 (2001) N°

Conclusion

Conclusion

Les résultats de cette thèse complètent ceux exposés dans la thèse de B. Palpant[1] concernant l'étude des effets de taille sur la résonance plasmon de surface d'agrégats de métaux nobles en matrice et les élargissent aux agrégats mixtes de métaux de transition. Les échantillons utilisés sont composés de nanoparticules de métaux de transition, pures ou bimétalliques, de 1,5 à 7 nm de diamètre qui sont préparées par vaporisation laser et enrobées d'une matrice transparente dans le visible et le proche UV (jusqu'à environ 5 eV) grâce à un système de co-déposition à faible énergie sur un substrat. L'épaisseur et la composition des échantillons ainsi que la structure et la distribution de taille des agrégats qu'ils contiennent sont caractérisés de façon systématique par différentes techniques.

Les premiers points importants concernent les agrégats mixtes de métaux nobles $(Au_xAg_{1-x})_n$ de différentes compositions (x=0 ; 0,25 ; 0,5 ; 0,75 et 1) et de différentes tailles en matrice d'alumine. Les effets de la taille des agrégats d'or et d'argent purs ont déjà été mis en évidence et expliqués dans la thèse de B. Palpant, pour des agrégats de 2,0 à 3,7 nm de diamètre pour l'or et 3,6 à 7,1 nm de diamètre pour l'argent. Ils sont d'autant plus marqués que la taille est faible. Nous avons cependant pu les compléter en réalisant des dépôts sur substrats refroidis, préparant ainsi des échantillons pour lesquels les agrégats ont des diamètres inférieurs à ceux-ci : 1,9 nm de diamètre pour l'or et 1,4 nm pour l'argent. Il est donc confirmé que la bande de résonance plasmon de surface est élargie, amortie et déplacée vers les hautes énergies quand la taille diminue et que ces phénomènes sont beaucoup plus marqués dans le cas de l'or que dans le cas de l'argent. Ils sont interprétés dans le cadre d'une théorie semi-quantique, basée sur le formalisme de l'approximation de la densité locale dépendant du temps (TDLDA) qui tient compte de la modification de la répartition spatiale électronique due au « spill-out » (débordement des fonctions d'onde des électrons de conduction au-delà de la sphère classique de l'agrégat), du confinement des électrons liés (électrons d) à l'intérieur de l'agrégat par l'introduction phénoménologique d'une peau de polarisabilité réduite ainsi que de la porosité de la matrice par l'introduction d'une peau de vide entre l'agrégat et la matrice. Notons que ces mêmes ingrédients ont également permis de

comprendre la très forte accélération des échanges d'énergie entre les électrons (dynamique de thermalisation interne par collisions électrons/électrons) visible par une technique pompe-sonde résolue en temps pour des nanoparticules d'argent et d'or de taille inférieure à 10 nm en diamètre[2-4].

La position en énergie ainsi que la largeur de la bande de résonance des agrégats mixtes $(Au_xAg_{1-x})_n$ préparés sous forme d'alliage sont intermédiaires entre celles de l'or et de l'argent. Plus la proportion d'or dans la nanoparticule est élevée, plus l'énergie plasmon de surface est petite et plus la bande de résonance est large et amortie. Cette évolution de l'énergie est approximativement linéaire ce qui est lié au fait que l'indice de l'alumine est assez grand. La taille des agrégats a également une influence sur la bande de résonance et cet effet de taille est intermédiaire entre celui observé dans le cas de nanoparticules d'or pur et d'argent pur : il est d'autant plus marqué que la proportion d'or dans l'agrégat est importante. Ces phénomènes ont pu être interprétés dans le modèle semi-quantique, la difficulté venant du fait qu'il nécessite de connaître la fonction diélectrique interbandes de l'or-argent, qui dépend fortement de l'organisation structurale à l'échelle nanométrique du mélange entre l'or et l'argent. Deux modèles ont été envisagés : le premier consiste à prendre la moyenne pondérée des fonctions diélectriques interbandes de chaque élément, ce qui correspondrait à un mélange désordonné de nanodomaines distincts d'or et d'argent ; le second est basé sur l'observation des fonctions diélectriques expérimentales de Nilsson[5] pour des alliages recuits or-argent à l'échelle atomique. Globalement, les deux hypothèses reproduisent les évolutions en fonction de la taille et de la stœchiométrie des agrégats, mais une observation plus fine des courbes donne l'avantage au second modèle, ce qui tend à prouver que la structure des agrégats or-argent est proche de celle des alliages recuits obtenus par Nilsson.

Nous avons également étudié des agrégats bimétalliques contenant de l'argent et un autre métal réfractaire (nickel, cobalt ou platine). Dans ces cas, seule une modélisation classique a pu être appliquée dans la mesure où il n'est pas possible de séparer simplement les contributions des électrons libres des électrons liés dans ces métaux, donc d'appliquer le modèle semi-quantique. Les spectres d'absorption ont été réalisés en incidence de Brewster et polarisation p pour éviter d'être perturbés par les phénomènes de réflexion sur la surface des échantillons, phénomènes particulièrement visibles pour ce type de nanoparticules pour lesquelles le plasmon est plutôt large et amorti.

Les agrégats $(Ni_xAg_{1-x})_n$ et $(Co_xAg_{1-x})_n$ adoptent la forme d'un cœur magnétique entouré d'argent en surface et présentent une bande d'absorption marquée aux alentours de 3 eV, mais légèrement déplacée vers les hautes énergies par rapport à celle constatée pour des agrégats d'argent purs. Or, les agrégats de nickel pur en matrice d'alumine ne présentent pas de résonance plasmon de surface. La résonance plasmon de surface d'agrégats mixtes $(Ni_xAg_{1-x})_n$ ou $(Co_xAg_{1-x})_n$ en matrice d'alumine est donc due à l'argent et est influencée par la présence de nickel ou de cobalt. Malheureusement, nous avons montré que le cœur magnétique s'oxyde, ce qui se traduit dans les spectres d'absorption par un déplacement vers les basses énergies, ainsi que par un élargissement et un amortissement de cette bande de résonance plasmon de surface. La présence d'oxydes de nickel ou d'oxydes de cobalt dans les échantillons a d'ailleurs été confirmée par des mesures de diffusion Raman[6]. Les effets liés à l'oxydation observés sur le plasmon sont plus ou moins marqués suivant la taille de l'agrégat et son ancienneté ce qui rend très délicates les interprétations des spectres et les comparaisons entre les spectres pour différents échantillons. Toutefois, la bande de résonance plasmon de surface est élargie et amortie quand la taille des agrégats diminue, comme pour les nanoparticules d'argent, quelles que soient les stœchiométries étudiées (x=0 et 0,5 pour cobalt-argent et x=0 ; 0,25 ; 0,5 ; 0,75 et 1 pour nickel-argent). Dans le cas des agrégats $(Ni_xAg_{1-x})_n$, nous avons encore mis en évidence l'apparition de la bande de résonance plasmon de surface quand la proportion d'argent dans l'agrégat augmente. La position de cette bande est par ailleurs aux plus basses énergies quand la proportion d'argent est plus importante. Ces effets de concentration sont bien reproduits par un modèle classique de sphères concentriques en milieu homogène, dans l'approximation quasi-statique. Notons encore que le signal Raman observé dans les basses fréquences pour ces échantillons a pu être modélisé par une structure « cœur de nickel, couronne d'argent » avec un faible contact des métaux à l'interface[7].

Le platine étant connu pour ne pas s'oxyder facilement, nous avons étudié les agrégats $(Pt_xAg_{1-x})_n$ pour x=0,3 et 0,18. Leurs spectres d'absorption ne présentent pas de bande de résonance plasmon de surface marquée dans la gamme de taille habituelle (entre 2 et 5 nm environ), contrairement à ce que prévoit la théorie classique pour un cœur de platine entouré d'argent. Ceci montre que l'arrangement atomique des agrégats $(Pt_xAg_{1-x})_n$ n'est probablement pas du type core-shell, même si l'argent reste prépondérant en surface. On peut

évoquer un alliage ou une structure pour laquelle la fonction diélectrique ne s'exprime pas simplement en fonction de celles de l'argent et du platine. Aux plus grandes tailles (5 à 10 nm environ), la résonance plasmon de surface apparaît et elle est d'autant plus marquée et située aux basses énergies qu'il y a d'argent dans l'agrégat. Des mesures complémentaires, par exemple de type EXAFS et des calculs de liaisons fortes sont envisagés pour mieux comprendre ces résultats.

D'une manière générale, ces études sont réalisées sur des échantillons contenant un grand nombre de nanoparticules, dont la taille, la forme et l'environnement local diffèrent ce qui provoque un élargissement inhomogène de la bande de résonance plasmon de surface et complique l'interprétation des effets de taille. Pour s'affranchir de ces effets inhomogènes, deux méthodes sont actuellement explorées. La première consiste à réaliser les mesures sur un seul agrégat, en microscopie confocale. Outre une détection extrêmement sensible, elle nécessite de préparer des échantillons très dilués, contenant au plus un agrégat par μm^2. A ce titre, le hacheur mécanique trouve ici toute son utilité puisqu'il permet de ne déposer qu'une partie du faisceau d'agrégat préparé avec la source à vaporisation laser. Une deuxième méthode peut être envisagée : le tri en masse des nanoparticules en sortie de la source afin de déposer des agrégats dont la distribution en taille sera très étroite. Il faudra alors limiter au maximum la migration des agrégats sur la surface et leur éventuelle coalescence, par exemple en refroidissant le substrat. Ce tri en masse des agrégats permettra d'approfondir non seulement les études sur les propriétés optiques, mais également l'ensemble des recherches effectuées au « Centre Agrégats », notamment en ce qui concerne les propriétés magnétiques.

Références de la conclusion

1 : B. Palpant, Effets de taille dans la réponse optique d'agrégats de métaux nobles en matrice : Etude expérimentale et interprétation théorique, Thèse de doctorat, (1998) N° 214-98.

2 : J. Lermé, M. Pellarin, E. Cottancin, M. Gaudry, M. Broyer, N. D. Fatti, F. Vallée and C. Voisin, Eur. Phys. J; D **17** , 213 (2001).

3 : C. Voisin, D. Christofilos, N. D. Fatti, F. Vallée, B. Prével, E. Cottancin, J. Lermé, M. Pellarin and M. Broyer, Phys. Rev. Lett. **85** (10), 2200 (2000).

4 : C. Voisin, Etude femtoseconde de la dynamique électronique et vibrationnelle dans des nanopartciules métalliques, Thèse de doctorat, Université Paris XI Orsay (2001) N°

5 : P. O. Nilsson, Physik Kondens. Materie **11** , 1 (1970).

6 : H. Portalès, Etude par diffusion Raman de nanoparticules métalliques en matrice diélectrique amorphe, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1 (2001) N° 243-2001.

7 : H. Portales, L. Saviot, E. Duval, M. Gaudry, E. Cottancin, M. Pellarin, J. Lermé and M. Broyer, Phys. Rev. B **65** , 165422 (2002).

Annexes

Annexe I : Analyse de la composition par rétrodiffusion Rutheford d'ions He^+ (RBS)

Cette technique permet une détermination quantitative précise de la composition d'un matériau déposé en couche mince. Son principe repose sur la diffusion élastique d'ions incidents par les atomes de la cible lorsqu'ils interagissent avec le potentiel coulombien des noyaux de la cible[1]. L'énergie de l'ion diffusé est caractéristique de l'atome cible.

A. Principes de base de la RBS :

Considérons un ion He^+, de masse *m*, d'énergie incidente E_i qui interagit avec un atome « cible » de l'échantillon, de masse *M*, de numéro atomique *Z*[2,3]. Le projectile est alors rétrodiffusé, avec une énergie E_d suivant un angle *q* par rapport à sa direction incidente (cf. schéma de principe Figure 1) qui vaut :

$$E_d = E_i \left[\frac{\sqrt{\left(M^2 - m^2 \sin^2\theta\right)} + m\cos\theta}{M+m} \right]^2 = K.E_i$$

On mesure l'énergie des particules rétrodiffusées. Ainsi, pour une géométrie donnée de détecteur (dans notre cas, le détecteur fait un angle fixe avec la direction du faisceau incident : *q =160°*) et connaissant l'énergie des ions incidents (E_i*=2MeV* pour nous), nous avons accès à la masse des atomes cibles.

La section efficace de diffusion s'écrit :

$$\sigma(\theta) = \left(\frac{4Ze^2}{2E_i} \right)^2 \frac{1}{4\sin^4 \frac{\theta}{2}}$$

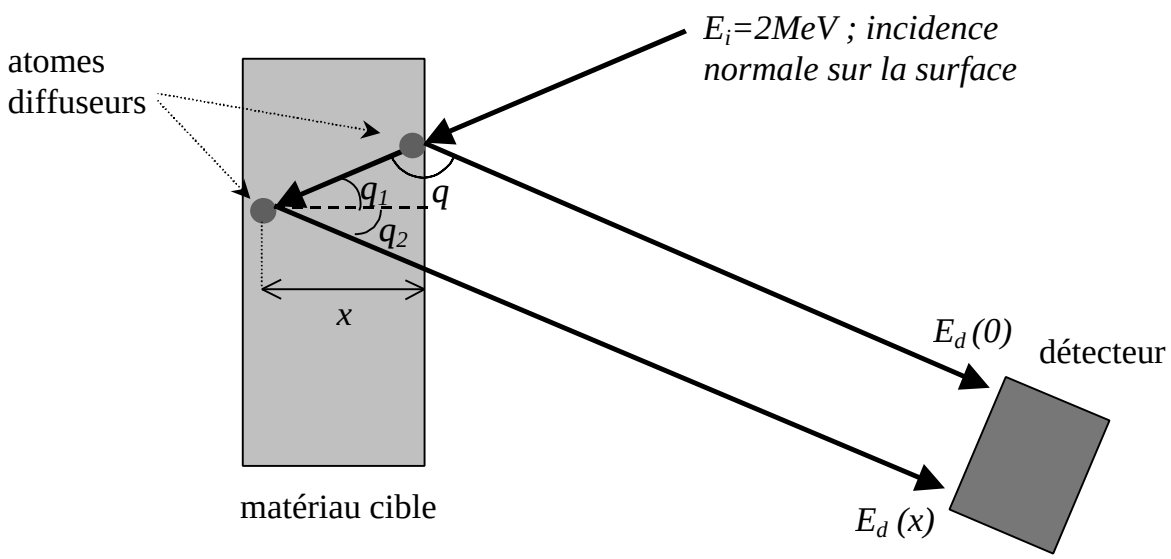

Figure 1 : Schéma de principe de la rétrodiffusion Rutherford d'ions He+. Dans notre dispositif, le détecteur fait un angle *q =160°* avec le faisceau incident.

Un deuxième principe intervient dans l'exploitation des spectres expérimentaux : la perte d'énergie des ions dans la matière, lorsqu'ils traversent l'échantillon. Les fonctions de perte d'énergie $\Delta E(x, E_j)$ pour des ions traversant un solide sont définies par l'intégration du pouvoir d'arrêt $\left.\frac{dE}{dx}\right)_{x,E_j}$ sur la profondeur de l'échantillon :

$$\Delta E(x, E_j) = \int \left.\frac{dE}{dx}\right)_{x,E_j} \cdot dx$$

D'une manière générale, le pouvoir d'arrêt de l'échantillon dépend de la composition et de la profondeur x de l'échantillon, ainsi que de l'énergie des ions incidents (dans l'approximation de l'énergie de surface). Ils sont tabulés pour les éléments du tableau périodique.

On considère deux atomes cibles (cf. Figure 1), l'un à la surface de l'échantillon, l'autre situé à la profondeur *x*. On note q_1 l'angle entre le faisceau incident et la normale à la surface de l'échantillon et q_2 l'angle entre le faisceau rétrodiffusé et la normale à la surface de l'échantillon. La différence d'énergie entre un ion He^+ rétrodiffusé en surface et un ion rétrodiffusé à la profondeur x s'écrit : $\Delta E(x) = E_d(0) - E_d(x)$. Il s'agit de l'énergie perdue par les ions incidents dans le matériau en parcourant les distances :

- $d_{in} = \frac{x}{\cos\theta_1}$ de la surface de l'échantillon jusqu'à l'atome situé à la profondeur x, ce qui correspond à une perte d'énergie ΔE_{in} ;

- $d_{out} = \frac{x}{\cos\theta_2}$ de l'atome à la surface de l'échantillon, ce qui correspond à une perte d'énergie ΔE_{out} .

On suppose que l'échantillon étudié est suffisamment mince pour considérer que le pouvoir d'arrêt ne dépend pas de la profondeur x et on le note : $\left.\frac{dE}{dx}\right)_{x,E_j} = N.\varepsilon(E_j)$ où N désigne la densité atomique de l'échantillon (atomes/cm^3) et $\varepsilon(E_j)$ la section efficace d'arrêt à l'énergie E_j. Alors, dans l'approximation d'énergie de surface, on peut écrire les facteurs de perte d'énergie ΔE_{in} et ΔE_{out} :

$$\Delta E_{in} = \int N.\varepsilon(E_0).dx = N.\varepsilon(E_0).d_{in} \quad \text{et} \quad \Delta E_{out} = N.\varepsilon(KE_0).d_{out}$$

L'énergie E des ions incidents au moment où ils atteignent l'atome cible s'écrit :

$$E = E_0 - \Delta E_{in} .$$ **Equation 1**

Ces ions sont ensuite rétrodiffusés et traversent à nouveau l'échantillon pour enfin parvenir au détecteur. Leur énergie est notée $E_d(x)$ et vaut :

$$E_d(x) = K \cdot E - \Delta E_{out}$$

soit en utilisant l'équation précédente :

$$E_d(x) = K \cdot E_0 - K.\Delta E_{in} - \Delta E_{out}$$

Et donc, pour un angle de diffusion q donné, la perte d'énergie dans le matériau, à la profondeur x, vaut :

$$\Delta E(x) = E_d(0) - E_d(x) = K.E_0 - (K.E_0 - K.\Delta E_{in} - \Delta E_{out})$$

c'est-à-dire :

$$\Delta E(x) = N \cdot x \cdot \left[\frac{K.\varepsilon(E_0)}{\cos\theta_1} + \frac{\varepsilon(K.E_0)}{\cos\theta_2} \right] = \left[S\left(E_o\right)\right].x \qquad \textbf{Equation 2}$$

On nomme $\left[S\left(E_o\right)\right]$ « facteur de perte d'énergie » pour des ions d'énergie incidente E_0. Il dépend de l'énergie des ions incidents, de la géométrie de l'appareil RBS, de l'épaisseur x de matériau cible traversé et des sections efficaces d'arrêt des éléments de la cible. Pour un élément α de la cible, on défini de même le facteur équivalent de perte d'énergie par :

$$\Delta E_\alpha(x) = \left[S_\alpha\right] \cdot x$$

B. Allure générale des spectres RBS

L'appareillage RBS détecte les ions rétrodiffusés et les classe par canal d'énergie. Cela signifie que le canal n°i contient le nombre d'ions rétrodiffusés ayant une énergie comprise entre $E_{1,i}$ et $E_{2,i}=E_{1,i}-c$, où c est la largeur énergétique d'un canal. Compte tenu des formules du (a), on peut donc associer un ensemble de canaux à un élément. La largeur énergétique c correspond à une épaisseur de matériau traversée τ_i, comme illustré Figure 2.

On peut montrer que cette épaisseur s'écrit :

$$\tau_i = \frac{c'}{\left[S\left(E_i\right)\right]} = \frac{\varepsilon\left(K.E_i\right)}{\varepsilon\left(E_{1,i}\right)} \times \frac{c}{\left[S\left(E_i\right)\right]} \approx \frac{c}{\left[S\left(E_i\right)\right]} \qquad \textbf{Équation 3}$$

où E_i est l'énergie d'un ion incident à la profondeur x dans le matériau, c'est-à-dire ayant perdu de l'énergie dans l'épaisseur x de matériau qu'il a traversé.

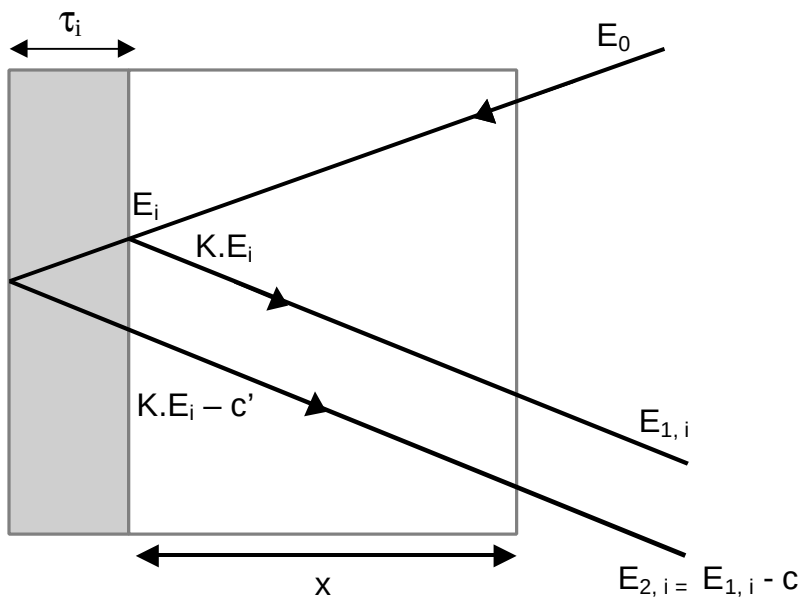

Figure 2 : Principe de détection par canal énergétique de largeur en énergie c, qui correspond à une épaisseur de matériau t_i. E_i, $K.E_i$ et $K.E_i$-c' sont les énergies des ions incidents et diffusés prises à la profondeur x dans le matériau.

Les spectres de RBS auront des allures très différentes suivant le type d'échantillon-cible, en particulier en fonction de son épaisseur. Prenons l'exemple d'une cible homogène composée de deux éléments A et B, de stœchiométrie moyenne : A_mB_n, comme l'illustre la Figure 3. Si l'épaisseur de l'échantillon est très petite (quelques couches atomiques), inférieure à la résolution du système, alors on observe des pics de détection, centrés sur l'énergie $E_\alpha = K_\alpha . E_0$ des ions diffusés par l'élément α de la cilble. Si l'échantillon est mince, d'épaisseur comparable à la résolution du système de détection de l'appareil, alors on visualise des plateaux. Leur largeur est égale à l'énergie que les ions incidents perdraient en traversant une épaisseur équivalente de matériau α telle que : $e_\alpha = C_{vol}^{\alpha} . e_{totale}$ où C_{vol}^{α} est la concentration volumique en matériau α dans l'échantillon, et e_{totale} l'épaisseur de l'échantillon composite. Enfin, si la cible est épaisse, la largeur des plateaux est telle qu'ils se recouvrent.

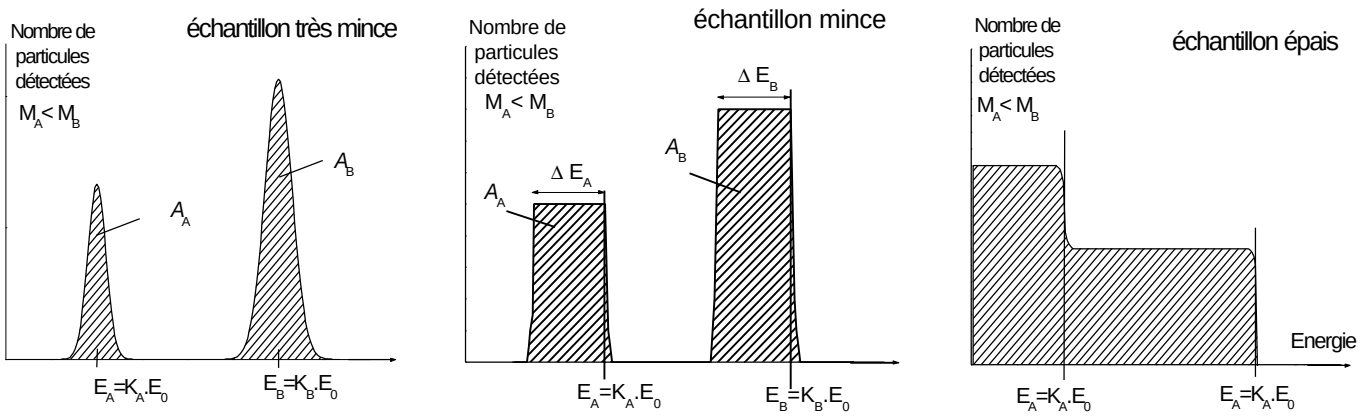

Figure 3 : Allure des spectres RBS pour une cible composite A_mB_n suivant son épaisseur. Dans cette représentation, l'élément B est pris plus lourd que l'élément A ($M_A<M_B$). A_A et A_B désignent les surfaces des pics du spectre.

Lorsque la cible est composées d'un film mince déposé sur un substrat, comme c'est notre cas, on obtient des profils RBS du type de ceux de la Figure 4. Si le substrat est lourd, on obtient un profil du type de celui de gauche : un fond continu lié au substrat auquel s'ajoutent des plateaux correspondant aux éléments du film mince. Si au contraire la masse du matériau composant le substrat est plus faible que celles du dépôt, alors le spectre de détection des ions diffusés par l'échantillon présente des plateaux pour chaque élément de l'échantillon (substrat et dépôt).

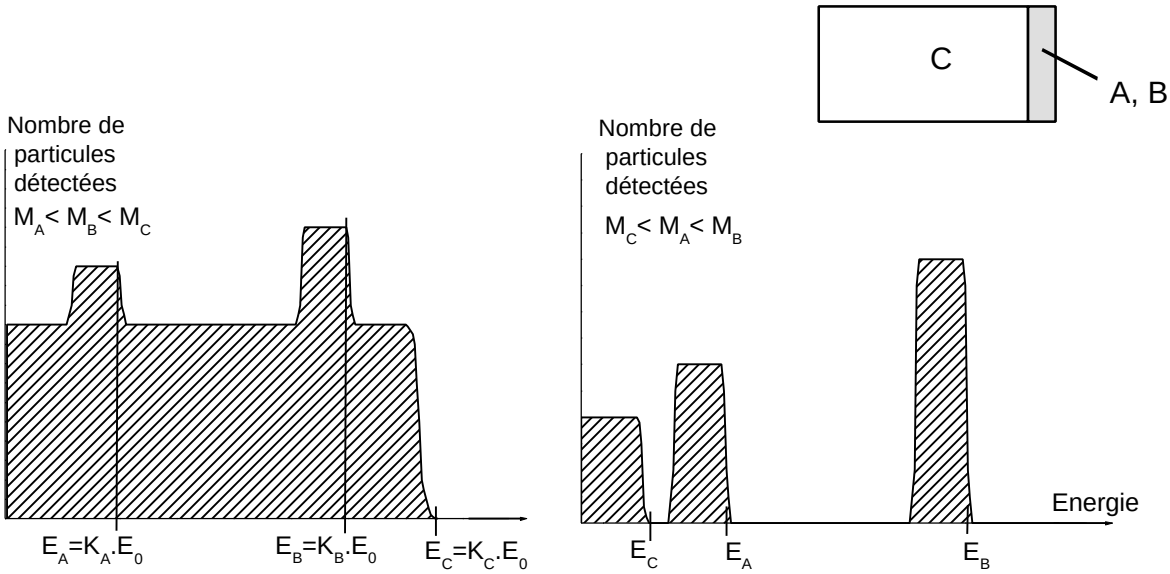

Figure 4 : Allure des spectres RBS pour une cible composée d'un dépôt du mélange A_mB_n sur un substrat C. L'élément B est pris plus lourd que l'élément A ($M_A<M_B$). Sur la figure de gauche, la masse de l'élément C est plus grande que les autres ($M_A<M_B<M_C$). Sur la figure de droite, la masse de l'élément C est plus petite que les autres ($M_C<M_A<M_B$).

Le dépouillement de ces spectres permet de déterminer la stœchiométrie de l'échantillon ainsi que les épaisseurs équivalentes de chaque élément dans l'échantillon. Par commodité, revenons au cas simple d'un échantillon mince composé de deux éléments A_mB_n.

Le nombre de particules rétrodiffusées sous l'angle solide $d\Omega$ par l'élément α de la cible, de densité atomique N_α (atomes/cm^3) et d'épaisseur totale e s'écrit :

$$dQ = \frac{d\sigma}{d\Omega} . d\Omega . N_\alpha . e . Q$$

Q est le nombre de particules incidentes et $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ la section efficace de diffusion des ions incidents pour le matériau A sous l'angle solide $d\Omega$. Sur un spectre RBS, la hauteur H_i d'un plateau associé à l'élément α de la cible correspond au nombre de particules diffusées dans un canal de détection i et s'écrit:

$$H_{i,\varepsilon} = \frac{N_\alpha . \tau_i . Q . \sigma_\alpha(E_i) . \Omega}{\cos\theta_1}$$

On remplace τ_i par son expression (équation 3) :

$$H_{i,\varepsilon} = \frac{N_\alpha . Q . \sigma_\alpha(E_i) . \Omega}{\cos\theta_1} \times \frac{c}{[S_\alpha]} \qquad \textbf{Équation 4}$$

où [S_α] est le facteur de perte d'énergie des ions incidents dans tout l'échantillon pour l'élément α. Le rapport des hauteurs entre deux plateaux associés aux éléments A et B de la cible traduit donc la stœchiométrie de la cible :

$$\frac{H_A}{H_B} = \frac{\sigma_A}{\sigma_B} \times \frac{[S_A]}{[S_B]} \times \frac{N_A}{N_B} \qquad \textbf{Équation 5}$$

avec $\frac{N_A}{N_B} = \frac{m}{n}$ pour le composé A_mB_n.

On peut considérer de manière approchée un plateau de détection comme un rectangle, de surface :

$$A_\alpha = H_{i,\alpha} \,.\, \Delta E_\alpha = H_{i,\alpha} \,.\, e \,.\, [\, S_\alpha \,]$$ **Équation 6**

Qu'on peut transformer à l'aide de l'équations I-5 :

$$A_\alpha = \frac{N_\alpha \,.\, Q \,.\, \sigma_\alpha(E_i) \,.\, \Omega}{\cos\theta_1} \cdot c \,.\, e$$ **Équation 7**

Références de l'annexe I

1 : J. R. Tesmer and M. Nastasi, *Handbook of modern ion beam materials analysis* (Material Research Society, Pittsburg, Pennsylvania, 1995).

2 : L. Landau and E. Lifchitz, *Physique théorique, Tome I : Mécanique* (Editions MIR, Moscou, 1969).

3 : C. Cohen-Tannoudji, B. Diu and F. Laloë, *Mécanique quantique, Tome II* (Hermann, Paris, 1996).

Annexe II : Calcul classique de la réponse optique d'une sphère métallique à plusieurs couches dans l'approximation dipolaire[1]

On considère une sphère, constituée de plusieurs couches concentriques de rayons R_k, de constantes diélectriques ε_k, de même centre que le cœur sphérique (R_1, ε_1). Elle est enrobée de matrice non absorbante de fonction diélectrique ε_m. L'ensemble est illustré par la Figure 1 ci-dessous. Pratiquement, les couches pourront être des métaux, des milieux diélectriques ou du vide, pour simuler par exemple la porosité locale de la matrice à l'interface entre un agrégat et la matrice ou encore les défauts d'interface.

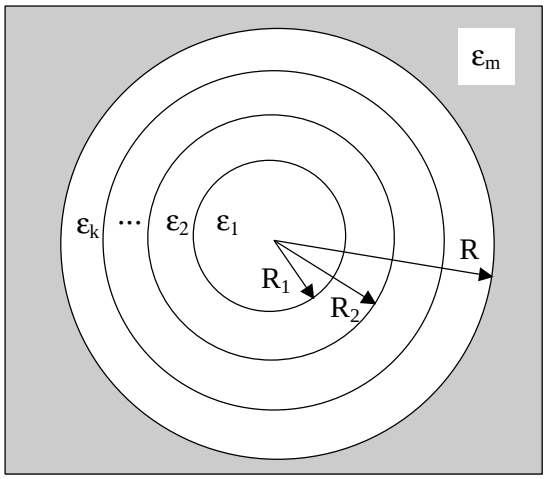

Figure 1 : Modèle multicouches représentant un agrégat métallique enrobé de matrice. Les e_k sont les fonctions diélectriques du solide massif de chaque matériau.

On soumet cette sphère « multicouches » à un champ électromagnétique extérieur linéairement polarisé du type : $\vec{E}(t) = E_0\, e^{-i\omega t}\vec{e}_Z$.

Dans chaque couche i ($1 \le i \le k$ ou i = m), le potentiel induit est alors du type $\phi_i(\vec{r})e^{-i\omega t}$ et le champ électrique s'écrit : $\vec{E}_i(\vec{r},t) = -\vec{\nabla}\phi_i(\vec{r}) \cdot e^{-i\omega t}$. Résoudre les équations de Maxwell revient à résoudre l'équation de Poisson en l'absence de charges libres :

$$\Delta\phi_i(\vec{r}) = 0$$

Dans l'approximation dipolaire, une solution en est : $\phi_i(\vec{r}) = f_i(r)\cdot\cos\theta\cdot E_0$, où les fonctions $f_i(r)$ sont les solutions de l'équation de Laplace : $f_i'' + \frac{2}{r}f_i' - \frac{2}{r^2}f_i = 0$ c'est-à-dire :

$$f_i(r) = a_i.r + \frac{b_i}{r^2} \quad (R_{i-1} \le r \le R_i, \quad 1 \le i \le k \quad \text{ou} \quad i = m)$$

Les conditions aux limites sont :

- à l'intérieur de la sphère : $\vec{E}$ ne diverge pas en $r = 0$ et alors $\phi_1(r) \propto r$;
- à l'extérieur de la sphère : $\lim_{(r\to+\infty)} \phi_m = -E_0.r.\cos\theta$.

Alors, le système d'équations à résoudre est :

$$\begin{cases} f_1(r) = a_1.r & (r \le R_1) \\ f_i(r) = a_i.r + \frac{b_i}{r^2} & (R_{i-1} \le r \le R_i \quad ; \quad 1 < i \le k) \\ f_m(r) = -r + \frac{b_m}{r^2} & (r \ge R_k) \end{cases} \qquad \textbf{Équation 1}$$

On applique de plus les relations de continuité aux interfaces entre la couche i et la couche i+1 :

$E_t^i(R_i) = E_t^{i+1}(R_i)$ et $E_n^i(R_i) = E_n^{i+1}(R_i)$ suivant les composantes tangentielles et normales du champ électrique, ce qui revient à :

$$\phi_i(R_i) = \phi_{i+1}(R_i) \quad \text{et} \quad \varepsilon_i \left.\frac{\partial\phi_i}{\partial r}\right)_{R_i} = \varepsilon_{i+1} \left.\frac{\partial\phi_{i+1}}{\partial r}\right)_{R_i} \qquad \textbf{Équation 2}$$

Ainsi, on obtient dans chaque couche les expressions des potentiels induits par le champ électromagnétique extérieur en résolvant le système d'équations suivant :

$$
\begin{array}{c}
\text{N° colonne : (1)} \\
\begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ b_2 \\ \vdots \\ a_i \\ b_i \\ a_{i+1} \\ b_{i+1} \\ \vdots \\ a_k \\ b_k \\ b_m \end{bmatrix}
\end{array}
\begin{array}{c}
\begin{array}{ccccccccccc}
(1) & (2) & (3) & (4) & \cdots & (i) & (i+1) & (i+2) & (i+3) & \cdots & (k-2) \quad (k-1) \quad (k)
\end{array} \\
\begin{bmatrix}
R_1 & -R_1 & -\frac{1}{R_1^2} & 0 & & & & & & & 0 \\
\varepsilon_1 & -\varepsilon_2 & \frac{2\varepsilon_2}{R_1^3} & 0 & & & & & & & 0 \\
\vdots & & \vdots & & & & & & & & \vdots \\
0 & & & & 0 & R_i & \frac{1}{R_i^2} & -R_i & -\frac{1}{R_i^2} & 0 & 0 \\
0 & & & & 0 & \varepsilon_i & -\frac{2\varepsilon_i}{R_i^3} & \varepsilon_{i+1} & \frac{2\varepsilon_{i+1}}{R_i^3} & 0 & 0 \\
 & & & & & & & & & & \\
 & & & & & & & & & & \\
\vdots & & & & & & & & & & \vdots \\
 & & & & & & & & & & \\
0 & & & & & & & \vdots & & -R_k & \frac{1}{R_k^2} \quad -\frac{1}{R_k^2} \\
0 & & & & & & & & 0 & \varepsilon_k & -\frac{2\varepsilon_k}{R_k^3} \quad \frac{2\varepsilon_k}{R_k^3}
\end{bmatrix}
\end{array}
=
\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ \vdots \\ 0 \\ -R_k \\ -\varepsilon_m \end{bmatrix}
$$

Équation 3 : Système d'équations permettant d'obtenir les expressions des potentiels induits $f_i\,(r) = a_i\,.r + \frac{b_i}{r^2}$ **par le champ électromagnétique extérieur.**

A l'extérieur de la sphère, le potentiel est la somme du potentiel appliqué ($-E_0\, z\, e^{-i\omega t}$) et du potentiel créé par un dipôle induit placé au centre $\vec{p}_m(t) = \varepsilon_m\, b_m\, \vec{E}(t)$. On définit la polarisabilité dynamique $\alpha_m(\omega)$ de la sphère « multicouches » enrobée de matrice non-absorbante par :

$$\vec{p}_m(t) = \alpha_m(\omega)\, \vec{E}(t)$$

On a donc une expression de la polarisabilité dynamique en fonction du coefficient du potentiel induit dans la matrice :

$$\alpha_m(\omega) = \varepsilon_m \cdot b_m \qquad \textbf{Équation 4}$$

La puissance dissipée par la sphère s'exprime en fonction du dipôle induit en présence du potentiel appliqué[2,3] :

$$A = \left\langle \int \Re\text{é}\left[\vec{E}(t)\right] \cdot \frac{d}{dt}\, \Re\text{é}\left[\vec{p}_m(t)\right] \right\rangle = \frac{\omega}{2}\, \Im\text{m}\left[\alpha_m(\omega)\right]$$

La section efficace d'absorption est le rapport entre la puissance dissipée dans la sphère et le flux d'énergie incident I_0, soit donc :

$$\sigma(\omega) = \frac{A}{I_0} = 4\pi \frac{\omega}{c\varepsilon_m^{1/2}}\, \Im\text{m}\left[\alpha(\omega)\right] \qquad \textbf{Équation 5}$$

où $\Im\text{m}\left[\alpha(\omega)\right]$ désigne la partie imaginaire de la polarisabilité dynamique.

Références de l'annexe II :

1 : J. Lermé, *Eur. Phys. J. D* **10** , 265 (2000).

2 : C. F. Bohren and D. P. Huffman, *Absorption and scattering of light by small particles* (Wiley, New York, 1983).

3 : M. Born and E. Wolf, Principles of optics : Electromagnetic Theory of propagation interference and diffraction of light. (Pergamon press, Oxford ; London, 1964.).

Annexe III : Caractéristiques des échantillons contenant des agrégats mixtes $(Au_xAg_{1-x})_n$

Le lecteur trouvera ici un récapitulatif des principales caractéristiques des échantillons de cette étude dans le Tableau 1. Les distributions de taille (cf. Figure 1) ont été établies par la méthode « manuelle » et les concentrations volumiques grâce aux données des microbalances à quartz.

Dans la théorie classique de Mie, la section efficace d'absorption d'une nanoparticule est proportionnelle à son volume. Pour désigner la taille de l'agrégat, il est donc plus logique de faire référence à son volume. Par souci de clarté, on introduit un paramètre de diamètre D_{opt} défini comme suit : on suppose que la distribution des diamètres équivalents suive une loi statistique $f(D)$ normalisée à l'unité. La valeur moyenne du diamètre est notée $<D>=\int_0^{\infty} D.f(D)dD$, la valeur moyenne du diamètre optique est notée $D_{opt}=\left(\int_0^{\infty} D^3.f(D)dD\right)^{1/3}$. Elle représente le troisième moment de la distribution (racine cubique de la valeur moyenne du diamètre au cube). D_{opt}^3 est donc proportionnel au volume moyen des agrégats. Les valeurs de E_{pl}, énergie expérimentale du maximum de la bande de résonance plasmon de surface, sont déterminées en calculant l'extremum de la zone du maximum lissée par un polynôme du troisième ordre.

Nom de l'échantillon	*Pression de gaz dans la source (mbar)*	*Cvol*	*<D>/<Dopt> (nm)*	*Epl (eV)*
75 % d'Au				
A75	*76 He*	*6,4%*	*2,8 / 3,0*	*2,45*
B75	*31 He + 6 Ar*	*4,6%*	*2,6 / 2,8*	*2,46*
C75	*39 He*	*3,0%*	*2,4 / 2,6*	*2,54*
D75	*25 He*	*4,4%*	*2,1 / 2,2*	*2,55*
50 % d'Au				
A50	*31 He + 6 Ar*	*6,5%*	*2,8 / 4,0*	*2,56*
B50	*40 He*	*4,3%*	*2,2 / 2,3*	*2,65*
C50	*20 He*	*2,5%*	*1,9 / 2,1*	*2,68*
25 % d'Au				
A25	*31 He + 6 Ar*	*3,2%*	*3,0 / 3,1*	*2,8*
B25	*40 He*	*2,3%*	*2,3 / 2,5*	*2,82*
C25	*26 He*	*2,2%*	*1,9 / 2,0*	*2,8*

Tableau 1: Principales caractéristiques des échantillons d'agrégats mixtes Au_xAg_{1-x} en matrice d'alumine poreuse, pour x=25, 50 et 75%. Le gaz utilisé dans la source est précisé : hélium *He* ou mélange hélium-argon *He+Ar*. *Cvol* désigne la concentration volumique du métal constituant les agrégats dans le film mince.

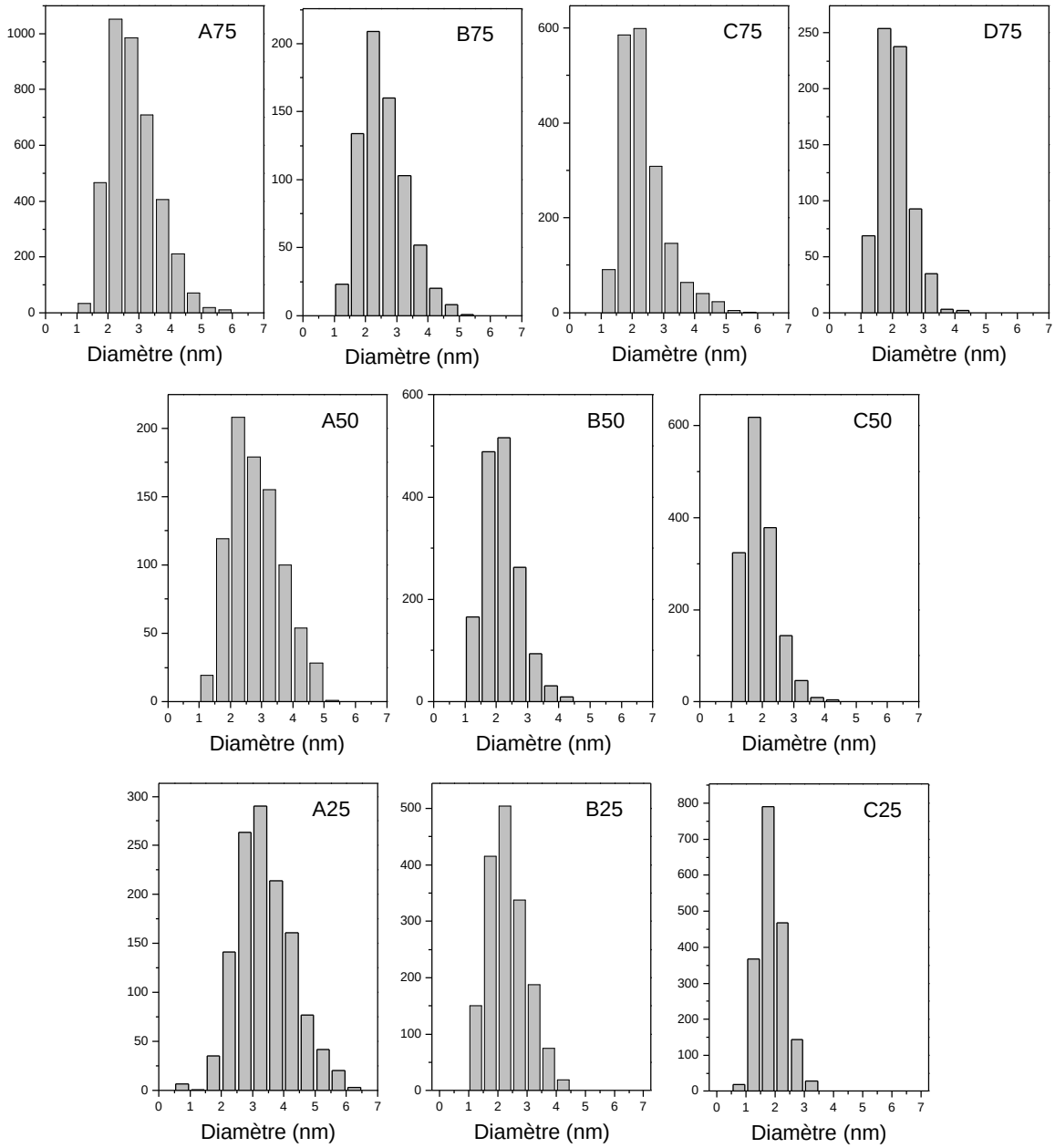

Figure 1 : Distributions de taille des échantillons décrits dans le tableau 1 ci-avant.

Annexe IV : Composition de surface des agrégats par Rétrodiffusion d'ions lents (technique LEIS)

La connaissance des propriétés « géométriques » d'un système est importante pour la compréhension de ses propriétés électroniques et optiques. Nous avons donc été parfois amenés déterminer la composition de surface des agrégats contenus dans nos échantillons. Pour ceci, nous avons utilisé la technique de caractérisation de surface LEIS[4], expérience réalisée à l'IRC[5],en collaboration avec J. L. Rousset.

A. Le principe : Modèle de collision simple élastique

Le principe de la rétrodiffusion d'ions lents est relativement simple : des ions, d'énergie incidente E_i fixée (prise entre 0,5 et 5 keV) bombardent la surface de l'échantillon et on mesure la distribution en énergie des ions rétrodiffusés selon un angle fixé par la géométrie de l'appareillage.

Aux énergies considérées (comprises entre 100 eV et quelques keV), le temps d'interaction ion incident/atome cible est de l'ordre de 10^{-15}s. Ce temps est négligeable devant la période caractéristique de vibration des atomes dans le solide(de 10^{-12} à 10^{-13}s). Les chocs ion/atome cible peuvent donc être considérés comme des collisions élastiques. On a déjà montré (pour la technique RBS) la relation existante entre l'énergie incidente E_i et l'énergie rétrodiffusée E_d de l'ion de masse m pour une collision avec un atome de la surface de l'échantillon, de masse M (M>>m), supposé immobile :

---

[4] Low Energy Ion Scattering

[5] Institut de Recherche sur la Catalyse

$$E_d = E_i \left[\frac{\sqrt{\left(M^2 - m^2 \sin^2\theta\right)} + m\cos\theta}{M+m} \right]^2 = K.E_i$$

Numériquement, on a $\theta = 142°$, $M_{He}=m=4$ uma, $M_{Ag}=107{,}87$ uma, $M_{Ni}=58{,}71$ uma, $M_{Pt}=195{,}09$ uma et $E_i=1$ keV. On en déduit à quelle énergie cinétique on verra apparaître, dans le spectre, les pics correspondant aux ions He^+ rétrodiffusés pour l'argent, le nickel et le platine :

$$E_d\,(Ag) \approx 880\,eV$$

$$E_d\,(Ni) \approx 785\,eV$$

$$E_d\,(Pt) \approx 929\,eV$$

B. Description de l'échantillon et de l'appareillage

La technique LEIS nécessite la synthèse d'un échantillon d'agrégats sous ultravide, puis son transfert dans une valise ultravide vers le lieu de l'expérience, afin d'éviter toute pollution à l'air. Un très haut vide (~10^{-10} mbar) est également nécessaire au cours de l'expérience de caractérisation de surface pour garantir sa fiabilité.

Le concept de la technique LEIS est le suivant : un faisceau d'ions $^4He^+$ d'environ 1keV bombarde la surface de l'échantillon, sur un spot d'environ 0.1mm^2, et on mesure la distribution énergétique des ions rétrodiffusés selon un angle fixé par la géométrie de l'appareillage ultravide (142° dans notre cas). L'hypothèse de collisions (ion incident / atome cible) élastiques permet d'utiliser un modèle simple (détaillé au Chapitre IV : A) pour traiter le problème.

Pratiquement, l'appareillage utilisé est le modèle ESCALAB 200 R commercialisé par la société Fisons Instruments. Il se compose de trois chambres indépendantes (voir la Figure 1) :

- le **sas d'introduction rapide**, qui permet l'entrée ou la sortie des échantillons sans la remise à l'air des 2 autres chambres.

- la **chambre de préparation**, conçue pour effectuer un certain nombre de traitements des échantillons en vue de les conditionner pour l'analyse (dégazage, nettoyage de surface, recuits). Il y règne un vide d'environ 10^{-10} mbar.

- La **chambre d'analyse**, au sein de laquelle sont réalisées les expériences de caractérisation de surface des échantillons préparés. C'est dans cette chambre que le vide doit être le meilleur possible. Pour l'analyse LEIS, on utilise un canon à ions, de type EXO 5, qui permet de bombarder avec des ions He^+ d'énergie incidente d'1 keV, en un faisceau d'environ 50µm de diamètre, qui peut balayer jusqu'à une dizaine de mm^2 de surface.

La rétrodiffusion d'ions lents est une technique destructive, si on la compare à d'autres techniques de caractérisation de surface comme l'XPS. Et si on accroît volontairement la valeur du courant ionique sur la cible, afin d'accélérer le processus d'abrasion de la surface, on arrive à abraser et analyser parallèlement, c'est-à-dire à déterminer des profils en profondeur. Cependant, compte tenu de la complexité des phénomènes intervenant lors et après le bombardement des agrégats (voir discussion dans le chapitre IV), l'évolution obtenue ne sera que qualitative, et l'expérience valide pour une quantité limitée de couches.

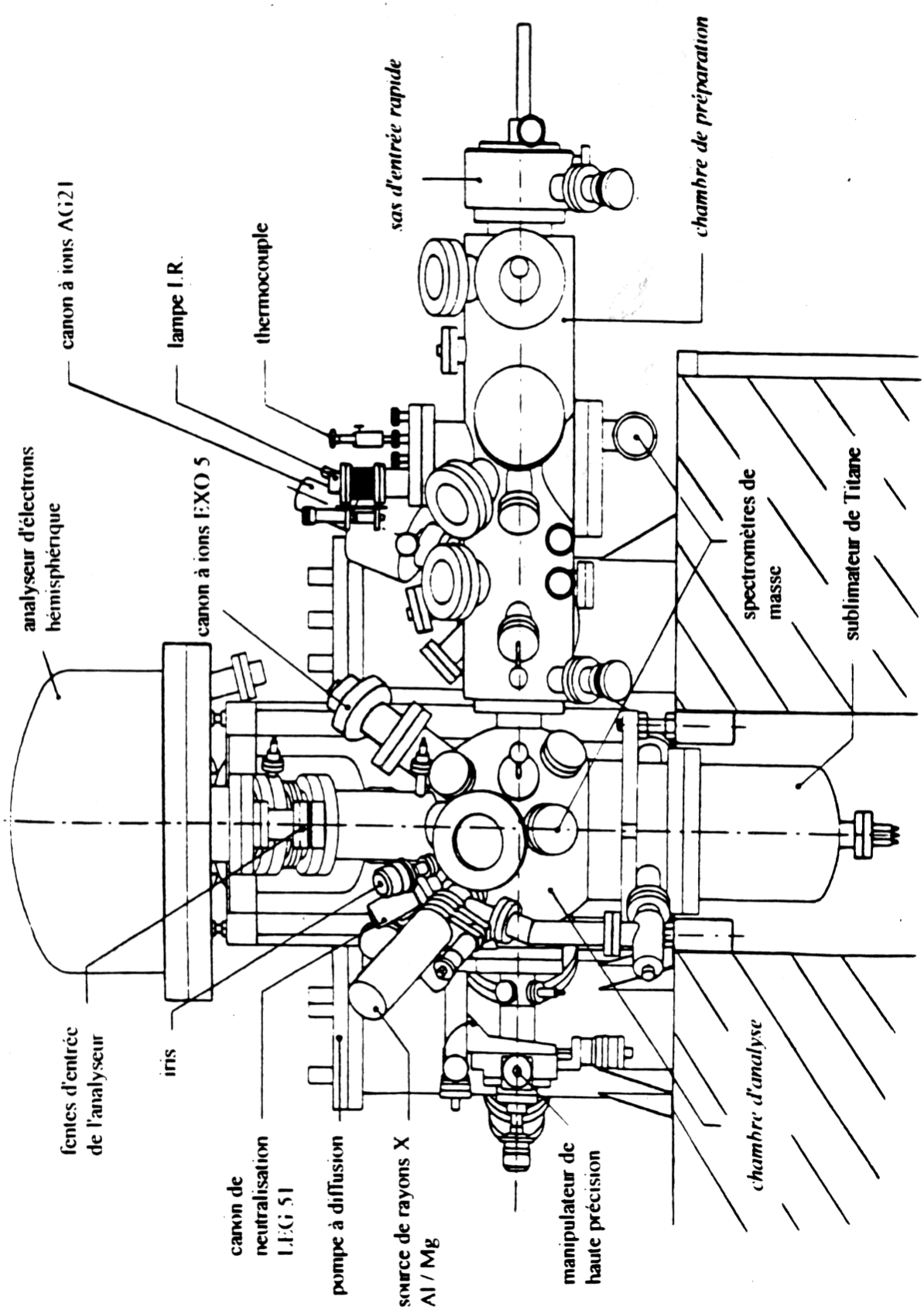

Figure 1 : Schéma de l'appareillage XPS / ISS ESCALAB 200 R.