



**HAL**  
open science

# Élaboration par ablation laser en milieu liquide de nanoparticules métalliques : caractérisation et modélisation des réponses plasmoniques des nanoparticules d'or et d'argent

Amandine Resano-Garcia

► **To cite this version:**

Amandine Resano-Garcia. Élaboration par ablation laser en milieu liquide de nanoparticules métalliques : caractérisation et modélisation des réponses plasmoniques des nanoparticules d'or et d'argent. Matière Condensée [cond-mat]. Université de Lorraine, 2016. Français. NNT : 2016LORR0320 . tel-01544984

**HAL Id: tel-01544984**

**<https://theses.hal.science/tel-01544984v1>**

Submitted on 22 Jun 2017

**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.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

École doctorale n° 412: SESAMES

## THÈSE DE DOCTORAT

pour obtenir le grade de docteur délivré par

**Université de Lorraine**

**Spécialité doctorale “Physique de la matière condensée”**

*présentée et soutenue publiquement par*

**Amandine RESANO-GARCIA**

le 30 novembre 2016

### **Élaboration par ablation laser en milieu liquide de nanoparticules métalliques- Caractérisation et modélisation des réponses plasmoniques des nanoparticules d’or et d’argent**

#### **Jury**

<b>M. David AMANS,</b>	MCF-HDR, ILM, UMR CNRS 5306, Université Claude Bernard Lyon	Rapporteur
<b>M. Michel VOUÉ,</b>	Professeur, Département de Physique, Université de Mons	Rapporteur
<b>Mme Florence GARRELIE,</b>	Professeur, LHC, UMR CNRS 5516, Université Jean Monnet de Saint-Étienne	Examinateur
<b>Mme Virginie PONSINET,</b>	CR-HDR, CRPP, UPR CNRS 8641, Université de Bordeaux	Examinateur
<b>M. Yann BATTIE,</b>	MCF, LCP-A2MC, EA 4632, Université de Lorraine	Co-directeur
<b>M. Nouari CHAOUI,</b>	Professeur, LCP-A2MC, EA 4632, Université de Lorraine	Directeur
<b>M. Aotmane EN NACIRI,</b>	Professeur, LCP-A2MC, EA 4632, Université de Lorraine	Directeur

**Université de Lorraine**

**Laboratoire de Chimie-Physique: Approche Multi-Échelles des Milieux Complexes**

Unité de Recherche EA 4632, 57078 Metz, France

# Table des matières

0.1	Références . . . . .	6
<b>1</b>	<b>Élaboration de nanoparticules métalliques par ablation laser en milieu liquide : état de l'art</b>	<b>7</b>
1.1	Les procédés de fabrication de nanoparticules d'or et d'argent basés sur la réduction chimique de sels . . . . .	8
1.2	Les enjeux de l'ablation laser en milieu liquide (ALML) . . . . .	11
1.3	Effets des paramètres sur les nanoparticules produites par ablation laser en milieu liquide . . . . .	22
1.4	Conclusion . . . . .	31
1.5	Références . . . . .	31
<b>2</b>	<b>Modélisation des réponses plasmoniques de nanoparticules d'or et d'argent distribuées en forme</b>	<b>38</b>
2.1	Fonction diélectrique de l'or et de l'argent . . . . .	39
2.2	Modélisation des propriétés optiques d'une nanoparticule isolée . . . . .	44
2.3	Modélisation des propriétés optiques d'un ensemble de nanoparticules distribuées en taille et en forme . . . . .	49
2.4	Références . . . . .	68
<b>3</b>	<b>Détermination des caractéristiques optiques et morphologiques des nanoparticules d'or et d'argent par le modèle SDEMT</b>	<b>72</b>
3.1	Procédure de modélisation des données expérimentales . . . . .	73
3.2	Application du modèle SDEMT aux solutions colloïdales contenant des nanoparticules métalliques . . . . .	75
3.3	Application du modèle SDEMT aux couches contenant des nanoparticules métalliques . . . . .	86
3.4	Références . . . . .	107
<b>4</b>	<b>Étude expérimental d'élaboration de nanoparticule d'argent par ablation laser dans de l'eau pure</b>	<b>109</b>
4.1	Introduction . . . . .	110
4.2	Développement et optimisation d'un dispositif alternatif d'ablation laser en milieu liquide . . . . .	111
4.3	Étude de l'influence de l'agitation sur le rendement de production et la répétabilité . . . . .	118
4.4	Étude de l'influence de l'absorption du faisceau laser par la solution colloïdale sur la distribution en taille et en forme des nanoparticules . . . . .	125
4.5	Développement et optimisation d'un dispositif basé sur l'irradiation horizontale d'une cible cylindriquemis en rotation à haute vitesse . . . . .	139
4.6	Références . . . . .	147
<b>A</b>	<b>Théorie de Maxwell-Garnett</b>	<b>I</b>
A.1	Références . . . . .	IV
<b>B</b>	<b>Ellipsométrie : présentation de la technique de caractérisation</b>	<b>V</b>
B.1	Principe de l'ellipsométrie . . . . .	V
B.2	Ellipsomètre à modulation de phase UVISEL . . . . .	VI

B.3 Références ..... VII

# Liste des figures

1.1	Schéma du principe de base de l'ablation laser en milieu liquide. . . . .	11
1.2	Schéma résumant les principaux mécanismes de l'ablation laser en milieu liquide avec les plages de temps caractéristiques : (a) absorption du faisceau laser par les électrons du matériau, (b) transfert de l'énergie au réseau, (c) création d'une plume plasma et d'une bulle de cavitation, (d) éjection d'atomes et d'agrégats de la surface dans la bulle de cavitation, (e) croissance des nanoparticules présentes dans la bulle de cavitation, (f) écrasement et éclatement de la bulle de cavitation et (g) interactions des nanoparticules avec le milieu liquide. . . . .	15
1.3	Diagramme température/densité adapté de la référence [Lorazo <i>et al.</i> , 2003]. . . . .	17
1.4	Clichés d'ombroscopie montrant l'évolution de la bulle de cavitation au cours du temps adaptée de la référence [Tsuji <i>et al.</i> , 2008]. . . . .	19
1.5	Evolution de la bulle de cavitation au cours du temps adaptée de la référence [Tsuji <i>et al.</i> , 2008].	19
1.6	Schéma du principe de base de la fragmentation/croissance de particules en suspension. . . . .	21
1.7	Schéma de la réduction de taille des nanoparticules basé sur des mécanismes thermiques. . . . .	21
1.8	Schéma de la réduction de taille des nanoparticules basé sur l'explosion de Coulomb. . . . .	22
1.9	Images MEB de cratères laissés par un laser à 780 nm sur la surface métallique en milieu gazeux a) 3.3 ns, 1 mJ and b) 180 fs, 70 mJ [Momma <i>et al.</i> , 1996]. . . . .	23
1.10	Image MET de nanoparticules d'or produites par ablation laser en milieu liquide avec un laser nanoseconde (1064 nm, 9 ns, 10–20 J/cm <sup>2</sup> ) [Amendola & Meneghetti, 2007]. . . . .	23
1.11	Image MET et distribution de taille de nanoparticules d'or produite par un laser femtoseconde (800 nm, 120 fs, 880 J/cm <sup>2</sup> ) [Sylvestre <i>et al.</i> , 2005]. . . . .	24
1.12	a) Taille moyenne et b) largeur à mi-hauteur de la distribution 1) pour la petite et 2) pour la grande population de nanoparticules d'or produites par laser femtoseconde dans l'eau à différentes énergies [Kabashin & Meunier, 2003]. . . . .	25
1.13	Image adaptée de la référence [Amendola & Meneghetti, 2013] correspondant aux images TEM et nature des nanoparticules d'or et d'argent produites par ablation laser dans différents solvants. . . . .	26
1.14	Chronologie des différents systèmes d'ablation laser. . . . .	28
1.15	Effet de la géométrie sur la taille des nanoparticules produites par ablation laser [Besner, 2010]. . . . .	30
1.16	Représentation schématique des phénomènes de confinement a) longitudinale et b) transversale d'une cible sur la taille et la distribution de taille des nanoparticules produites [Scaramuzza <i>et al.</i> , 2016]. . . . .	30
1.17	Représentation et images d'une bulle de cavitation sur un fil serré à a) deux côtés, b) un côté ainsi qu'une c) une cible massive [Kohsakowski <i>et al.</i> , 2016]. . . . .	31
2.1	Diagramme de bandes de (a) l'or et (b) l'argent adapté de la référence [Sundararaman <i>et al.</i> , 2014] et [Rioux <i>et al.</i> , 2013]. . . . .	40

2.2	Comparaison entre la fonction diélectrique calculée par le modèle de Drude et celle tabulée dans la littérature pour (a) l'or [Johnson & Christy, 1972] et pour (b) l'argent [Palik, 1998]. . . . .	41
2.3	Composantes interbandes de la fonction diélectrique de (a) l'or et de (b) l'argent. . . . .	42
2.4	Parties (a,c) réelle et (b,d) imaginaire de la fonction diélectrique d'une nanoparticule dont le diamètre varie entre 2 nm et 160 nm pour (a,b) l'or [Johnson & Christy, 1972] et pour (c,d) l'argent [Palik, 1998]. . . . .	44
2.5	Oscillations des électrons de conduction d'une nanoparticule soumise à une onde électromagnétique. . . . .	45
2.6	Schéma du mode (a) dipolaire et (b) quadripolaire d'une nanoparticule. . . . .	45
2.7	Sections efficaces d'extinction d'une nanoparticule (a-c) d'or et (d-f) d'argent dans de l'eau simulées par la théorie de Mie. Leur diamètre est de (a-d) 4 nm , (b-e) 40 nm et (d-f) 160 nm. . . . .	46
2.8	(a) Spectres d'extinction de nanoparticules d'argent sphérique, cuboctaédrique, cubique tronquée et cubique simulés par la DDA. L'indice de la matrice est de 1.47. (b) Représentation schématique des formes utilisées pour la simulation des propriétés optiques de la figure 2.8 (a) [Noguez, 2007]. . . . .	48
2.9	Spectres d'extinction de nanoparticules d'or de différentes formes (bâtonnets, octaédrique) mesurés (ligne continue) et simulés par la BEM (pointillés). L'indice de la matrice est de 1.43. En dessous, représentation schématique des formes utilisées pour la simulation des propriétés optiques [Myroshnychenko <i>et al.</i> , 2008]. . . . .	48
2.10	Coefficients d'absorption de nanoparticules (a,b) d'or et (c,d) d'argent dispersées dans de l'eau et distribuées en taille. Le diamètre des nanoparticules suit une distribution Lognormale d'écart type $\sigma$ . Leur diamètre moyen est de (a,c) 10 nm et (b,d) 40 nm. La fraction volumique des nanoparticules est de 1%. . . . .	50
2.11	Distribution Lognormale pour des diamètres moyens de (a) 10 nm et (b) 40 nm. . . . .	50
2.12	Image MET présentant une double population de nanoparticules sphériques et de nanobâtonnets obtenues par voie chimique [Smith <i>et al.</i> , 2009]. . . . .	52
2.13	Loi de mélange permettant de décrire certains milieux composites comme un milieu homogène caractérisé par une fonction diélectrique effective. . . . .	52
2.14	(a) Espace des paramètres de dépolarisation ( $L_1, L_2$ ). La zone grisée est l'espace de travail. (b) Représentation du lieu géométrique des points correspondant à la zone grisée. . . . .	55
2.15	Espace ( $P_o, P_p$ ) des paramètres de proclacité et d'obclacité. . . . .	57
2.16	Espace ( $r_2, r_3$ ) des rapports d'aspect. . . . .	57
2.17	Représentation schématique des estimateurs utilisés dans les différents espaces pour une distribution de forme donnée. . . . .	59
2.18	(a, b, d et e) Fonction diélectrique effective et (c et f) coefficients d'absorption effectifs de nanoparticules monodisperses (a-c) d'or et (d-f) d'argent de forme monodisperse dans de l'eau simulés à partir du modèle SDEMT pour une fraction volumique de 1%. . . . .	60
2.19	Position de la bande de résonance plasmon en fonction du paramètre de dépolarisation pour des nanoparticules de forme ellipsoïdale (a) d'or et (b) d'argent dans l'eau. . . . .	61
2.20	Variation de la position des bandes résonance plasmon en fonction du rapport d'aspect ( $r_2 = r_3$ ) des nanoparticules oblates et prolates (a) d'or et (b) d'argent dispersées dans une matrice d'eau. La fraction volumique utilisée est de 1%. . . . .	61
2.21	Influence de l'écart type $\sigma$ et des paramètres de dépolarisation moyen sur (g-i) les coefficients d'absorption et (a-c) la partie réelle et (d-f) la partie imaginaire de la fonction diélectrique effective de nanoparticules d'argent dans de l'eau contenant des nanoparticules de forme majoritairement (a,b et g) sphériques, (b,e et h) oblates et (c,f et i) prolates. La fraction volumique en nanoparticule est de 1%. . . . .	62

2.22 Influence de l'écart type $\sigma$ et des paramètres de dépolarisation moyen sur (g-i) les coefficients d'absorption et (a-c) la partie réelle et (d-f) la partie imaginaire de la fonction diélectrique effective de nanoparticules d'or dans de l'eau contenant des nanoparticules de forme majoritairement (a,b et g) sphériques, (b,e et h) oblates et (c,f et i) prolates. La fraction volumique en nanoparticule est de 1%. . . . .	63
2.23 Influence de la fraction volumique et de la distribution de forme sur (a-b) le coefficient d'absorption à 2 eV et (c-d) le coefficient d'absorption à 4.5 eV pour des nanoparticules (a, c) d'or et (b, d) d'argent dans de l'eau. Les simulations sont effectuées sur 100 distributions générées aléatoirement. Les écart-types de la distribution des facteurs de dépolarisation varient entre 0 et 0.3. . . . .	64
2.24 Influence de l'écart type $\sigma$ et du rapport d'aspect moyen sur (g-i) les coefficients d'absorption et (a-c) la partie réelle et (d-f) la partie imaginaire de la fonction diélectrique effective de nanoparticules d'argent dans de l'eau contenant une distribution bimodale de nanoparticules sphériques et prolates. Les rapports d'aspect moyen des prolates évoluent de (a,d et g) 0.2, (b, e et h) 0.4 jusqu'à (c, f et i) 0.6. La fraction volumique en nanoparticule est de 1%. . . . .	65
2.25 Influence de l'écart type $\sigma$ et du rapport d'aspect moyen sur (g-i) les coefficients d'absorption et (a-c) la partie réelle et (d-f) la partie imaginaire de la fonction diélectrique effective de nanoparticules d'or dans de l'eau contenant une distribution bimodale de nanoparticules sphériques et prolates. Les rapports d'aspect moyen des prolates évoluent de (a,d et g) 0.2, (b, e et h) 0.4 jusqu'à (c, f et i) 0.6. La fraction volumique en nanoparticule est de 1%. . . . .	66
2.26 Comparaison entre les spectres d'absorption de nanoparticules sphériques monodisperses (a-c) d'or et (d-f) d'argent dans de l'eau simulés par la théorie de Mie avec ceux modélisés avec SDEMT. Le diamètre des nanoparticules est de (a, d) 4 nm, (b, e) 20 nm et (c, f) 80 nm. La fraction volumique est fixée à $10^{-4}$ %. . . . .	67
3.1 Schéma de la procédure de simulation et d'ajustement des données. Dans un premier temps, la résolution du problème inverse est effectuée afin d'obtenir les valeurs des paramètres recherchés. Les spectres sont ensuite simulés par un calcul direct. . . . .	74
3.2 Modèle optique dans le cas des échantillons liquides constitués de nanoparticules orientées aléatoirement dans le solvant. . . . .	74
3.3 Images MET des nanoparticules (a) d'or Au1 et (b) d'argent Ag1. . . . .	76
3.4 Distribution de taille des nanoparticules (a) d'or Au1 et (b) d'argent Ag1. Les courbes noires représentent l'ajustement de la distribution de taille avec une loi Gaussienne. . . . .	77
3.5 Comparaison entre les coefficients d'extinction mesurés et calculés par le modèle SDEMT et la théorie de Mie modifiée pour les solutions (a) Au1 et (b) Ag1. . . . .	77
3.6 Distributions de forme dans l'espace des paramètres de dépolarisation $(\overline{L}_1, \overline{L}_2)$ des échantillons (a) Au1 et (b) Ag1 obtenues par le modèle SDEMT. . . . .	79
3.7 Images MET des nanoparticules d'or (a) Au2 et (b) Au3. . . . .	79
3.8 Distribution de taille des nanoparticules (a) d'or Au2 et (b) d'argent Au3. Les courbes noires représentent l'ajustement de la distribution de taille avec une loi Gaussienne. . . . .	80
3.9 Distribution de forme des nanoparticules d'or (a) Au2 et (b) Au3. . . . .	80
3.10 Comparaison entre les coefficients d'extinction mesurés et calculés par le modèle SDEMT pour les échantillons (a) Au2 et (b) Au3. . . . .	81
3.11 Distributions de forme dans l'espace des paramètres de dépolarisation $(\overline{L}_1, \overline{L}_2)$ des échantillons (a) Au2 et (b) Au3 obtenues par le modèle SDEMT. . . . .	82
3.12 Comparaison entre les distributions des facteurs de dépolarisation obtenue par MET et par le modèle SDEMT pour les échantillons (a) Au2 et (b) Au3. . . . .	82
3.13 Images MET des échantillons (a) Au2, (b) Au4 et (c) Au5. . . . .	83



3.14 Distributions en taille estimées par MET des nanoparticules (a) Au2 et (b) Au5. La courbe correspond à la modélisation des distributions obtenues par MET par une Gaussienne. . . . .	83
3.15 Distributions de rapport d'aspect des nanobatonnets estimées par MET des nanoparticules (a) Au2 et (b) Au5. La courbe verte correspond à la modélisation des distributions des rapports d'aspect des nanobâtonnets obtenues par MET par une gaussienne. La courbe noire correspond aux distributions des rapport d'aspect des nanobâtonnets obtenues par le modèle SDEMT.	83
3.16 Comparaison entre les spectres d'extinction mesurés et calculés les par le modèle SDEMT des échantillons (a) Au2, (b) Au4 et (c) Au5. . . . .	84
3.17 Représentation des distributions en forme dans l'espace des paramètres de dépolarisation ( $L_1, L_2$ ) des nanoparticules d'or avec le modèle SDEMT à double distribution pour les échantillons (a) Au2, (b) Au4 et (c) Au5. L'axe rouge correspond à l'axe des prolates et l'axe bleu l'axe des oblates. . . . .	85
3.18 Images MET dans les nanoparticules d'or des échantillons (a) CAu5, (b) CAu10, (c) CAu20, (d) CAu40 et (e) CAu60. . . . .	87
3.19 Distributions en diamètre des nanoparticules d'or dans les échantillons (a) CAu5, (b) CAu10, (c) CAu20, (d) CAu40 et (e) CAu60. Les courbes noires représentent l'ajustement Gaussien de ces distributions. . . . .	87
3.20 Distributions des rapport d'aspect des nanoparticules d'or des échantillons (a) CAu5, (b) CAu10, (c) CAu20, (d) CAu40 et (e) CAu60. . . . .	88
3.21 Spectres ellipsométriques $I_s$ mesurés aux angles d'incidence de $50^\circ$ , $60^\circ$ et $70^\circ$ pour les échantillons (a) CAu5, (b) CAu10, (c) CAu20, (d) CAu40 et (e) CAu60. . . . .	89
3.22 Spectres ellipsométriques $I_c$ mesurés aux angles d'incidence de $50^\circ$ , $60^\circ$ et $70^\circ$ pour les échantillons (a) CAu5, (b) CAu10, (c) CAu20, (d) CAu40 et (e) CAu60. . . . .	89
3.23 Modèle physique utilisé pour exploiter les mesures ellipsométriques. . . . .	90
3.24 Comparaison entre les spectres mesurés et calculés par le modèle SDEMT du paramètre ellipsométrique $I_s$ pour les échantillons (a) CAu5, (b) CAu10, (c) CAu20, (d) CAu40 et (e) CAu60 aux angles d'incidence de $50^\circ$ , $60^\circ$ et $70^\circ$ . . . . .	91
3.25 Comparaison entre les spectres mesurés et calculés par le modèle SDEMT du paramètre ellipsométrique $I_c$ pour les échantillons (a) CAu5, (b) CAu10, (c) CAu20, (d) CAu40 et (e) CAu60 aux angles d'incidence de $50^\circ$ , $60^\circ$ et $70^\circ$ . . . . .	91
3.26 Fraction volumiques en nanoparticules déduites des mesures ellipsométriques en fonction des fraction volumique nominales. . . . .	92
3.27 Épaisseur du films contenant les nanoparticules d'or déduites des mesures ellipsométriques en fonction des fractions volumiques nominales. . . . .	92
3.28 Distributions en forme des nanoparticules d'or dans l'espace des paramètres de dépolarisation ( $L_1, L_2$ ) pour les échantillons (a) CAu5, (b) CAu10, (c) CAu20, (d) CAu40 et (e) CAu60. . . . .	93
3.29 Distributions en forme des nanoparticules d'or dans l'espace des paramètres de dépolarisation ( $r_2, r_3$ ) pour les échantillons (a) CAu5, (b) CAu10, (c) CAu20, (d) CAu40 et (e) CAu60. . . . .	94
3.30 Paramètres de dispersité des échantillons Au5, Au10, Au20, Au40 et Au50 en fonction des paramètres de sphéricité. . . . .	94
3.31 Coefficient A en fonction du paramètre de sphéricité et du paramètre de dispersité de chaque échantillon. . . . .	95
3.32 (a)Partie réelle et (b) partie imaginaire des fonctions diélectriques effectives des films calculées par le modèle SDEMT pour les échantillons CAu5, CAu10, CAu20, CAu40 et CAu60. La fonction diélectrique de la matrice est également représentée. . . . .	96
3.33 Coefficients d'absorption normalisés (a) de la constante diélectrique donnée par le modèle SDEMT appliqué au traitement des mesures ellipsométriques et (b) mesurés par la micro-absorption. . . . .	97

3.34	Présentation des doses et des températures de recuit utilisées pour chaque échantillon. . . . .	98
3.35	Images MET des nanoparticules d'or des échantillons (a) 1a-0, (b) 1b-0, (c) 2a-0, (d) 1a-300 (e) 1b-300 et (f) 2a-300, (g)1a-400, (h) 1b-400, (i) 1a-500 et (j) 1b-500. . . . .	98
3.36	Spectres mesurés des paramètres ellipsométriques $I_s$ et $I_c$ à un angle d'incidence de $60^\circ$ pour les échantillons de la série (a) 1a, (b) 1b et (c) 2a. . . . .	99
3.37	Modèle optique pour les échantillons (a) de la série 1a et 1b et (b) la série 2a. . . . .	100
3.38	Comparaison entre les spectres mesurés et calculés par le modèle SDEMT du paramètre ellipsométrique $I_s$ pour l'échantillon (a) 1a-0, (b) 1b-0, (c) 2a-0, (d) 1a-300 (e) 1b-300 et (f) 2a-300 (g)1a-400, (h) 1b-400, (i)2a-400,(j) 1a-500, (k) 1b-500 et (l) 2a-500. Les angles d'incidence sont $50^\circ$ , $60^\circ$ et $70^\circ$ . . . . .	101
3.39	Comparaison entre les spectres mesurés et calculés par le modèle SDEMT du paramètre ellipsométrique $I_c$ pour l'échantillon (a) 1a-0, (b) 1b-0, (c) 2a-0, (d) 1a-300 (e) 1b-300 et (f) 2a-300 (g)1a-400, (h) 1b-400, (i)2a-400,(j) 1a-500, (k) 1b-500 et (l) 2a-500. Les angles d'incidence sont $50^\circ$ , $60^\circ$ et $70^\circ$ . . . . .	102
3.40	Fractions volumiques en nanoparticules sur toute l'épaisseur du film en fonction de la dose d'implantation. . . . .	103
3.41	Représentation sur les images MET des distributions de fraction volumique en nanoparticules dans l'épaisseur. . . . .	104
3.42	Distributions en forme dans l'espace des paramètres de dépolarisation ( $L_1, L_2$ ) des nanoparticules d'argent pour les échantillons (a) 1a-0, (b) 1b-0, (c) 2a-0, (d) 1a-300 (e) 1b-300 et (f) 2a-300 (g)1a-400, (h) 1b-400, (i)2a-400,(j) 1a-500, (k) 1b-500 et (l) 2a-500. . . . .	105
3.43	Paramètre de sphéricité en fonction de la température de recuit des échantillons. . . . .	105
3.44	Coefficient d'absorption des films calculés par le modèle SDEMT pour les échantillons 1a-0, 1b-0 et 2a-0. . . . .	106
4.1	Évolution du rendement de production et de la concentration en nanoparticules au cours de l'ablation laser dans le cas idéal et le cas expérimental. . . . .	110
4.2	Schéma de l'interaction entre le laser et les nanoparticules produites devant la cible sans agitation. . . . .	111
4.3	Schéma du montage expérimental du système d'ablation laser en milieu liquide utilisé pour la fabrication de nanoparticules d'argent. . . . .	115
4.4	Profil spatial du faisceau (a) sans et (b) avec apodiseur. . . . .	116
4.5	Images représentatives MET des échantillons de colloïdes d'argent, SAg1 et SAg6, successivement préparés (a) avec une agitation à 600 tours/min et (b) sans agitation. . . . .	118
4.6	Distribution de taille des échantillons de colloïdes d'argent, SAg1 et SAg6, successivement préparés (a) avec une agitation à 600 tours/min et (b) sans agitation. Les courbes noirs représentent l'ajustement de la distribution de taille par une loi Lognormale. . . . .	119
4.7	Distribution de rapport d'aspect des échantillons de colloïdes d'argent, SAg1 et SAg6, successivement préparés (a) avec une agitation à 600 tours/min et (b) sans agitation. . . . .	119
4.8	Spectres UV-visible d'extinction de huit échantillons de colloïdes d'argent, SAg1, SAg2, SAg3, SAg4, SAg5, SAg6, SAg7 et SAg8 successivement préparés (a) avec une agitation à 600 tours/min et (b) sans agitation. . . . .	120
4.9	Influence de la vitesse d'agitation sur (a) l'intensité de la bande de résonance et l'extinction à 250 nm et (b) la largeur à mi-hauteur et la position de la bande de résonance. . . . .	121
4.10	Images de microscopie MEB représentant un sillon laissé par le laser sur une cible d'argent des échantillons, SAg1 et SAg6, successivement préparés (a) avec une agitation à 600 tours/min et (b) sans agitation. (c) Zoom de la figure 4.10 (a) au niveau du sillon laissé par le laser sur une cible d'argent. . . . .	121

4.11	Évolution de la largeur normalisée du sillon laissé par le laser en fonction du temps d'exposition des échantillons, SAg1, SAg2, SAg3, SAg4, SAg5, SAg6, SAg7 et SAg8 successivement préparés (a) avec une agitation à 600 tours/min et (b) sans agitation. Les largeurs des sillons ont été mesurées à partir des images de MEB de la figure 4.10. . . . .	122
4.12	(a) Largeur initiale du sillon obtenu des images MEB d'une cible d'argent ablatée à différentes énergies. Les irradiations ont été effectuées dans l'eau pendant un temps d'exposition de 300 secondes. (b) Représentation de la relation entre la largeur du sillon et la distribution d'intensité du laser (lignes rouges) pour les 3 régions indiquées dans la 4.12 (a). La ligne bleue horizontale représente le seuil d'ablation ( $F_{th}$ ) sur une cible d'argent. . . . .	122
4.13	Images de microscopie MEB représentant le sillon laissé par le laser sur une cible d'argent des échantillons, SAg9 à SAg12, successivement préparés à une énergie de a) 5 mJ/pulse, b) 10 mJ/pulse, c) 15 mJ/pulse et d) 20 mJ/pulse. . . . .	123
4.14	Diagramme représentant le transfert de masse et l'interaction des nanoparticules aux alentours de la surface cible avec le faisceau laser (a) avec agitation et (b) sans agitation. . . . .	125
4.15	Images représentatives de microscopie MET des échantillons de colloïdes d'argent, successivement préparés avec une énergie (a) de 5 mJ/pulse, (b) de 10 mJ/pulse, (c) de 15 mJ/pulse et (d) de 20mJ/pulse. . . . .	126
4.16	Distribution de taille des échantillons de colloïdes d'argent, successivement préparés avec une énergie (a) de 5 mJ/pulse, (b) de 10 mJ/pulse, (c) de 15 mJ pulse et (d) de 20 mJ/pulse. . . . .	127
4.17	Distribution de rapport d'aspect des échantillons de colloïdes d'argent, successivement préparés avec une énergie (a) de 5 mJ/pulse, (b) de 10 mJ/pulse, (c) de 15 mJ/pulse et (d) de 20 mJ/pulse. . . . .	128
4.18	Spectres UV-visible d'extinction de quatre échantillons de colloïdes d'argent successivement préparés avec une énergie de 5 mJ/pulse, 10 mJ/pulse, 15mJ/pulse et 20 mJ/pulse. . . . .	129
4.19	Comparaison entre les coefficients d'absorption et les ajustements par le modèle SDEMT des quatre échantillons de colloïdes d'argent successivement préparés avec une énergie de (a) 5 mJ/pulse, (b) 10 mJ/pulse, (c) 15 mJ/pulse et (d) 20 mJ/pulse. Les coefficients d'extinction proviennent des spectres UV-visible d'extinction de la figure 4.18 qui ont été convertis pour tenir compte du chemin optique de la cellule utilisée lors de la mesure d'absorption. . . . .	129
4.20	Influence de l'énergie du laser sur (a) l'intensité de la bande de résonance et l'extinction à 250 nm et (b) la largeur à mi-hauteur et la position de la bande de résonance. . . . .	130
4.21	Distributions de forme dans l'espace des paramètres de dépolarisation ( $L_1$ , $L_2$ ) des échantillons SAg9 à SAg12 obtenues par le modèle SDEMT. . . . .	131
4.22	Influence de l'énergie du laser sur (a) la fraction volumique et b) le paramètre de sphéricité et de dispersité calculés par le modèle SDEMT. La ligne pointillée noir de la figure 4.21 (b) représente le seuil de sphéricité pour des nanoparticules d'argent. . . . .	132
4.23	Évolution de la largeur du sillon laissé par le laser en fonction du temps d'exposition pour une cible d'argent à une énergie de (a) 5 mJ/pulse (SAg9), (b) 10 mJ/pulse (SAg10), (c) 15 mJ/pulse (SAg11) et (d) 20 mJ/pulse (SAg12). Les largeurs des sillons ont été mesurées à partir des images de MEB (figure 4.11). . . . .	132
4.24	Seuil de fluence pour la fusion et la vaporisation de nanoparticules d'argent en fonction de leurs diamètres à la longueur d'onde de 1064 nm. . . . .	133
4.25	Evolution de la fluence laser le long du chemin optique dans l'eau en fonction de la distance de la cible pour des énergies de 5 mJ/pulse, 10 mJ/pulse, 15 mJ/pulse et 20 mJ/pulse (lignes continues) . Le volume d'irradiation est représenté par une ligne pointillée en fonction de la distance avec la cible. Les lignes horizontales pointillées correspondent aux seuils de fusion et de vaporisation. La couleur du gradient représente le gradient de concentration de nanoparticules durant le processus d'ablation laser en milieu liquide. . . . .	134

4.26 Images MET de nanoparticules d'argent obtenues à une énergie de 10 mJ/pulse, (a) avant irradiation, et après une irradiation à (b) 100 mJ/pulse ( $0.5 \text{ J/cm}^2$ – seuil du régime III), (c) 200 mJ/pulse ( $1 \text{ J/cm}^2$ – régime II) et (d) 400 mJ/pulse ( $2 \text{ J/cm}^2$ – régime I). . . . .	136
4.27 Comparaison entre les coefficients d'absorption mesurés et calculés par le modèle SDEMT des quatre échantillons de colloïdes d'argent, préparés avec une énergie de 10 mJ/pulse, (a) avant irradiation, et après irradiation à (b) 100 mJ/pulse ( $0.5 \text{ J/cm}^2$ , seuil du régime III), (c) 200 mJ/pulse ( $1 \text{ J/cm}^2$ , régime II) et (d) 400 mJ/pulse ( $2 \text{ J/cm}^2$ , régime I). . . . .	137
4.28 Distributions de forme dans l'espace des paramètres de dépolarisation ( $L_1, L_2$ ) des nanoparticules d'argent, synthétisée à une énergie de 10 mJ/pulse, (a) avant irradiation, et après irradiation à (b) 100 mJ/pulse ( $0.5 \text{ J/cm}^2$ , seuil du régime III), (c) 200 mJ/pulse ( $1 \text{ J/cm}^2$ , régime II) et (d) 400 mJ/pulse ( $2 \text{ J/cm}^2$ , régime I). . . . .	138
4.29 (a) Paramètres de sphéricité et de dispersité calculés par le modèle SDEMT avant et après irradiation à une fluence de $0.5 \text{ J/cm}^2$ , $1 \text{ J/cm}^2$ and $2 \text{ J/cm}^2$ . (b) Influence de la fluence d'irradiation sur la fraction volumique de nanoparticules calculés par le modèle SDEMT. . . . .	138
4.30 Schéma du montage expérimental du nouveau système d'ablation laser en milieu liquide constitué par un atténuateur extra-cavité, un expanseur de faisceau et une lentille de focalisation pour la fabrication de nanoparticules avec une cible d'argent à haute vitesse de rotation. . . . .	140
4.31 Images MET des nanoparticules d'argent de l'échantillon S300Ag4 et S2400Ag4 successivement préparés dans les nouvelles conditions expérimentales avec une vitesse (a) de 300 tours/min et (b) de 2400 tours/min. . . . .	141
4.32 Distribution de taille des nanoparticules d'argent, S300Ag4 et S2400Ag4, préparées dans les nouvelles conditions expérimentales avec une vitesse de rotation (a) de 300 tours/min et (b) de 2400 tours/min. . . . .	142
4.33 Distribution de rapport d'aspect des nanoparticules d'argent, S300Ag4 et S2400Ag4, préparées dans les nouvelles conditions expérimentales avec une vitesse de rotation (a) de 300 tours/min et (b) de 2400 tours/min. . . . .	142
4.34 Spectres UV-visibles d'extinction de deux séries de colloïdes d'argent, S300Ag1, S300Ag2, S300Ag3, S300Ag4, S300Ag5, S300Ag6, S2400Ag1, S2400Ag2, S2400Ag3, S2400Ag4, S2400Ag5, S2400Ag6, élaborés dans les nouvelles conditions expérimentales avec une vitesse de rotation de (a) 300 tours/min et (b) 2400 tours/min. . . . .	143
4.35 Influence de la vitesse du moteur sur a) l'extinction à la résonance plasmon et à 250 nm et sur b) la largeur à mi-hauteur et la position de la bande de résonance. . . . .	143
4.36 Photographie de la cible après ablation à 300 tours/min et 2400 tours/min. . . . .	145
4.37 Schéma des champs de vitesse calculés pour des vitesses de rotation de la cible (a) à 300 tours/min (régime A), (b) à 1200 tours/min (régime B) et (c) à 2400 tours/min (régime C). L'échelle de couleur représente le module de vitesse en m/s. . . . .	145
4.38 Évolution temporel du couple exercé par le liquide sur la cible tournante pour plusieurs vitesses de rotation dans la gamme de 300 tours/min à 2400 tours/min. . . . .	146
A.1 La loi de mélange de Maxwell-Garnett permet de décrire certains milieux composites comme un milieu homogène possédant des propriétés optiques effectives. A gauche, le système réel est composé de nanoparticules piégées dans une matrice. A droite, le système équivalent utilisé dans le calcul considère les champs appliqués à la sphère de Lorentz. . . . .	II
A.2 Schéma présentant les quatre contributions de champ. Le champ local s'appliquant au niveau d'une nanoparticule ainsi qu'à la cavité de Lorentz. . . . .	II
B.1 Schéma de principe de l'ellipsométrie : composantes parallèle et perpendiculaire du vecteur champ électrique incident ( $E_{ip}, E_{is}$ ) et réfléchi ( $E_{rp}, E_{rs}$ ) à la surface de l'échantillon. . . . .	V

B.2 (a) Schéma de principe de l'ellipsomètre UVISEL à modulation de phase (Horiba Scientific) et  
(b) du modulateur photo-élastiques. . . . . VI

# Liste des tableaux

1.1 Propriétés optiques de l'or et de l'argent d'après Johnson et Christy [Johnson & Christy, 1972] et Palik [Palik, 1998]. . . . .	16
1.2 Propriétés thermiques de l'or et de l'argent. . . . .	16
2.1 Propriétés électroniques des métaux nobles d'après Johnson et Christy [Johnson & Christy, 1972] et Palik [Palik, 1998]. . . . .	40
2.2 Valeurs des constantes intervenant dans le modèle de Drude pour l'argent et de l'or massifs. . . . .	42
3.1 Présentation des méthodes de synthèse des solutions et des formes des nanoparticules des échantillons Au1, Ag1, Au2, Au3, Au4 et Au5. . . . .	75
3.2 Concentration massique et fraction volumique nominale des échantillons CAu5, CAu10, CAu20, CAu40 et CAu60. . . . .	86
4.1 Liste des publications concernant l'ablation laser en milieu liquide de nanoparticules d'argent en régime nanoseconde. Le tableau regroupe les paramètres géométriques de la cible et de la cellule ainsi que les paramètres laser. . . . .	113
4.2 Paramètres du système d'ablation laser en milieu liquide dans la « procédure standard ». . . . .	117
4.3 Paramètres de l'ajustement des spectres des échantillons de colloïdes d'argent élaboré à 5 mJ/pulse, 10 mJ/pulse, 15 mJ/pulse et 20 mJ/pulse avec le modèle SDEMT. . . . .	131
4.4 Paramètres du système d'ablation laser en milieu liquide utilisant une cible à haute vitesse de rotation. . . . .	141

# Remerciements

A l'issue de mon travail de recherche et la rédaction de ce mémoire, je suis à présent convaincue que la thèse est loin d'être un travail solitaire. En effet, je n'aurais jamais pu réaliser ce travail doctoral sans le soutien d'un grand nombre de personnes dont la générosité, la bonne humeur et l'intérêt manifestés à l'égard de ma recherche m'ont permis de progresser dans cette phase délicate de « l'apprenti-chercheur ».

Ce manuscrit conclut trois années de thèse effectuées sous la direction d'Aotmane EN NACIRI, Nouari CHAOUI et Yann BATTIE au sein de l'équipe Nanomatériaux du Laboratoire de Chimie et Physique - Approche Multi-échelles des Milieux Complexes (LCP-A2MC) appartenant au Pôle Chimie Physique Moléculaire (CPM) de l'Université de Lorraine (UL). Je tiens à exprimer tout d'abord, ma profonde reconnaissance à Olivier PAGES, Directeur du LCP-A2MC et à Thierry ZIMNY, Ex-Directeur de l'IUT de Moselle-Est, pour m'avoir accueillie au sein de leurs locaux.

Je tiens à remercier mes directeurs de thèse, pour la confiance qu'ils m'ont accordée en acceptant d'encadrer ce travail doctoral.

Je tiens à remercier, les professeurs David AMANS et Michel VOUE, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de faire partie du jury et d'en être les rapporteurs. Je remercie également, le professeur Florence GARRELIE, d'avoir présidé le jury ainsi que, Mme Virginie PONSINET, d'avoir accepté d'être examinateur, et d'avoir, toutes deux, apporté un regard critique et éclairé sur le mémoire.

Je tiens à remercier sincèrement Yudong ZHANG pour m'avoir formé aux techniques de microscopie électronique en transmission (TEM) au sein du Laboratoire d'étude des microstructures et de mécanique des matériaux (LEM3).

Je tiens à remercier l'ensemble des membres de l'équipe Nanomatériaux, et en particulier Laurent BROCH, Christian LOUIS, Jean-Luc PIERROT et José-Manuel LOPEZ pour les discussions scientifiques et non scientifiques autour d'un café.

Je tiens également à remercier l'ensemble des membres de l'équipe Chimie Durable et Environnement, et en particulier Frédéric AUBRIET, Vincent CARRE, Michèle SINDT, Pierre MAGRI pour vos accueils chaleureux et vos discussions. Un merci tout particulier à Sandrine RUP-JACQUES pour avoir corrigé les dernières petites fautes récalcitrantes.

Je remercie tous les membres de PLASTINOV et de l'IUT de Moselle-Est pour le climat sympathique dans lequel ils m'ont permis de travailler. Les discussions riches et nombreuses avec chacun d'entre eux m'ont aussi beaucoup apporté. Merci donc à Frédéric FRADET, Laurie-Anne PIROTH, Arthur JOSWIK, Mélissa SARNO, Jérôme LIGNERON et Margot FIACRE, pour l'ensemble de cette alchimie si particulière qui fait que ma thèse s'est si agréablement déroulée, toujours accompagnée de vos conseils et votre soutien permanent si précieux.

Je souhaiterais exprimer particulièrement toute mon amitié aux doctorants du LCP-A2MC : Frédéric NADEAU, Rana OMAR, Issraa SHAHINE, Nadège MEYER et Jasmine HERTZOG pour leur soutien, leur gentillesse, leur compétence et leur humour. Merci à Rana pour nos discussions en « Franglais ». Merci aussi à Jasmine, pour nos discussions passionnées, que j'ai adoré, et ce souvent lors des retours des conseils de l'école doctorale.

Une mention spéciale à mes amis et collègues sportifs du LCP-A2MC, Clarice PERRIN-MOZET et Pascal

FRANCHETTI avec qui j'ai aimé passé du temps et qui ont été présents depuis le début de ma thèse. Je souhaiterais simplement vous dire merci pour votre soutien pendant mes périodes de doute et pour vos encouragements répétés.

Je souhaiterais exprimer ma gratitude à Nicolas FRESSENGEAS du Laboratoire Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes (LMOPS) pour m'avoir donné envie de réaliser une thèse. Je te remercie pour tes accueils chaleureux à chaque fois que je t'ai sollicité pour ton aide et pour tes multiples encouragements, notamment lors de mon stage de master 1 au sein du laboratoire.

Je tiens également à remercier ma belle-famille, Claudine, Michelle, Marion LONNI pour leur soutien et leur présence sans faille. Je remercie particulièrement Claudine qui a pris le temps de relire une grande partie de ce mémoire.

A Roselyne et Francis-Jean RESANO-GARCIA, mes parents, que je remercie tout d'abord pour avoir eu l'idée, un jour, de me concevoir. Un grand merci pour les sacrifices que vous avez dû faire et surtout pour avoir toujours cru en moi. J'espère qu'un jour mes enfants pourront être aussi fiers de moi que je le suis de vous.

Enfin, je remercie ma sœur, mon beau-frère et le petit bout, Amélie, Adrien et Lola DESTREMONT, pour leur soutien indéfectible et leur enthousiasme contagieux à l'égard de mes travaux comme de la vie en général.

Mes derniers remerciements et non des moindres, s'adressent à mon conjoint Thomas LONNI, qui, pour mon plus grand bonheur partage ma vie et mes expériences professionnelles depuis leurs origines. Il est simplement le pilier de toutes mes constructions et la base de tous mes projets. Il a su, tout au long de cette thèse, me soutenir dans les moments difficiles et m'encourager dans ma voie. Son soutien a été sans faille et je lui serai éternellement reconnaissante d'avoir été la clef de ma réussite, sans lui à mes côtés, cette réalisation n'aurait pas eu la même saveur.



Cette thèse est dédiée à mon meilleur ami d'enfance et à sa famille, victimes des attentats de Nice 2016.

"En ce 14 juillet 2016, vous vouliez simplement admirer le ciel, et non pas le rejoindre. Votre tort, notre tort : vouloir être en famille, entre amis, à la terrasse d'un café ou d'un restaurant. Votre tort, notre tort : vouloir profiter de cette belle fête nationale qu'est le 14 juillet. Cette date si symbolique qui a consacré trois principes fondamentaux de notre République. "Liberté, égalité, fraternité" a pris tout son sens ce soir-là"

C. Pelligrini

# Introduction

Les nanoparticules métalliques présentent des propriétés optiques remarquables liées au phénomène de résonance plasmon. Ce phénomène, induit par l'oscillation collective des électrons de conduction du métal, se traduit par l'émergence d'une ou plusieurs bandes d'absorption, appelées bandes de résonance plasmon. Leurs caractéristiques peuvent être principalement modulées par la taille, la forme, et la nature des nanoparticules ainsi que par l'indice de réfraction de milieu hôte. Les nanoparticules présentent un potentiel dans différents domaines tels que la catalyse [Liu *et al.*, 2011], les capteurs chimiques [Liu *et al.*, 2010] ou la biomédecine [Boisselier & Astruc, 2009] [Dreaden *et al.*, 2012]. L'utilisation des nanoparticules dans ces domaines nécessite une maîtrise de leurs techniques de synthèse. Plusieurs travaux ont été consacrés à l'élaboration de nanoparticules par voie chimique [Kumar *et al.*, 2005] [Prasad, 2003]. Cette voie présente les avantages d'être flexible et de contrôler la taille et la forme des nanoparticules. Cependant, ces techniques ont recours à des surfactants afin de stabiliser les nanoparticules. Par conséquent, la contamination de la surface des nanoparticules par des agents chimiques (surfactants, anions des sels métalliques, agents réducteurs, . . .) reste le principal inconvénient de cette méthode.

D'autres voies de synthèse ont fait l'objet de développement telles que l'ablation laser en milieu liquide. Cette technique, basée sur une approche ascendante (« bottom-up ») permet la production de solutions colloïdales stables sans la nécessité d'utiliser des agents chimiques. Contrairement aux techniques de synthèse chimique, les distributions de taille et de forme des nanoparticules générées par ablation laser en milieu liquide sont généralement mal contrôlées [Amendola & Meneghetti, 2009]. Par ailleurs, la technique n'est pas parfaitement reproductible et présente un faible taux de production de nanoparticules [Liu *et al.*, 2010]. Il reste alors un champ d'études important pour explorer davantage la technique et améliorer son efficacité pour la synthèse de solutions colloïdales.

C'est dans ce contexte que se situe le projet de cette thèse dont l'un des objectifs est la mise en place d'un système d'ablation laser permettant de synthétiser, de manière reproductible, des nanoparticules métalliques de taille et de forme contrôlées. Nous nous sommes également intéressés à la caractérisation et la modélisation de leur réponse optique par des modèles appropriés. Au vu de ces enjeux, la problématique globale soulevée par ce sujet de thèse est double.

Le dispositif d'ablation laser est développé afin d'optimiser le taux de production des nanoparticules et d'assurer une bonne reproductibilité des solutions colloïdales. Dans ce travail, la caractérisation et la modélisation optiques sont exploitées pour répondre aux interrogations sur la compréhension des mécanismes de formation des nanoparticules par ablation laser et pour corrélérer la morphologie des nanoparticules produites à leurs réponses optiques.

Ce manuscrit de thèse s'articule autour de quatre chapitres. Le premier chapitre introduit l'état de l'art de l'ablation laser en milieu liquide ainsi que les problématiques liées à cette méthode de synthèse. Les avantages et les inconvénients de la technique sont décrits. Le principe ainsi que les mécanismes de formation de nanoparticules sont également détaillés afin de définir une chronologie des phénomènes à l'origine de la formation des nanoparticules. L'interaction laser-cible, la formation, la nucléation et la fragmentation/ croissance des nanoparticules sont décrites. Un ensemble de paramètres influant sur la morphologie des nanoparticules est développé dans ce chapitre.

Le deuxième chapitre introduit les outils de modélisation des propriétés optiques des nanoparticules d'or et d'argent. La réponse optique des nanoparticules est dominée par des phénomènes de résonance plasmon qui dépendent fortement de la forme des nanoparticules. Nous avons donc développé un modèle appelé « Shape Distributed Effective Medium Theory » (SDEMT), qui généralise les théories des milieux effectifs en prenant en compte la distribution de forme des nanoparticules. Le domaine de validité du modèle SDEMT ainsi que les possibilités d'extension de ce modèle à des distributions bimodales sont discutés dans ce chapitre.

Le troisième chapitre est consacré à la modélisation optique des nanoparticules d'or et d'argent par le modèle SDEMT. Dans ce chapitre, le modèle est appliqué à des solutions colloïdales d'or et d'argent mais également à des nanoparticules formées dans des couches solides à base de polymère ou de d'oxyde de silicium. En plus de leurs propriétés optiques, ce modèle permet de déterminer la distribution de forme des nanoparticules. Les distributions de forme, extraites de la modélisation des spectres d'extinction ou d'ellipsométrie, sont systématiquement comparées à celles obtenues par microscopie électronique à transmission (MET).

Dans le chapitre 4, nous présentons le montage expérimental d'ablation laser mis en place au cours de cette thèse basé sur l'irradiation horizontale d'une cible cylindrique. Le choix et la configuration du dispositif sont justifiés en présentant les avantages et les inconvénients de l'instrument. L'influence des paramètres de synthèse (l'agitation, énergie, gradient de fluence, . . .) sur la formation des nanoparticules et sur la répétabilité est présentée. Nous décrivons également les mécanismes de formation des nanoparticules par cette approche expérimentale. Les distributions de forme des nanoparticules sont systématiquement déterminées par le MET et par le modèle SDEMT. Ces distributions permettent de contribuer à la compréhension des mécanismes de formation des nanoparticules. Une version optimisée du montage expérimental en augmentant la vitesse de rotation de la cible est présentée à la fin de ce chapitre. Ce système permet la génération de nanoparticules de petites tailles, comprises entre 2 nm et 6 nm. Nous présentons l'effet de la vitesse de rotation de la cible sur la répétabilité, le rendement de production et les propriétés optiques des solutions colloïdales. Une étude du comportement dynamique de la solution autour de la cible par une modélisation numérique est donnée dans la dernière partie de ce chapitre pour une interprétation fine du transfert de masse des nanoparticules.

## 0.1 Références

- Amendola, V. & Meneghetti, M. (2009). *Physical Chemistry Chemical Physics*, **11**, 3805. [5](#)
- Boisselier, E. & Astruc, D. (2009). *Chemical Society Reviews*, **38** (1759). [5](#)
- Dreaden, E., Alkilany, A. M., Haug, X., Murphy, C. J., & El-Sayed, M. A. (2012). *Chemical Society Reviews*, **41** (2740). [5](#)
- Kumar, C., Hormes, J., & Leuschner, C. (2005). *Nanofabrication towards biomedical applications : techniques, tools, applications, and impact*, . [5](#)
- Liu, P., Cui, H., Wang, C. X., & Yang, G. W. (2010). *Physical Chemistry Chemical Physics*, **12**, 3942. [5](#)
- Liu, P., Liang, C., Ling, X., Wang, C. X., & Yang, G. (2011). *ACS Nano*, **5** (4748). [5](#)
- Prasad, P. (2003). *Introduction to biophotonics*, . [5](#)

# Chapitre 1

## Élaboration de nanoparticules métalliques par ablation laser en milieu liquide : état de l'art

### Sommaire

---

<b>1.1 Les procédés de fabrication de nanoparticules d'or et d'argent basés sur la réduction chimique de sels</b> . . . . .	<b>8</b>
1.1.1 La méthode de Turkevich–Frens . . . . .	9
1.1.2 La méthode de Brust-Schiffrin . . . . .	9
1.1.3 Avantages et inconvénients des MCR . . . . .	10
<b>1.2 Les enjeux de l'ablation laser en milieu liquide (ALML)</b> . . . . .	<b>11</b>
1.2.1 Principe de base . . . . .	11
1.2.2 Avantages, inconvénients et limites de l'ablation laser en milieu liquide . . . . .	11
1.2.3 Les mécanismes de l'ablation laser en milieu liquide . . . . .	14
<b>1.3 Effets des paramètres sur les nanoparticules produites par ablation laser en milieu liquide</b>	<b>22</b>
1.3.1 Influence des paramètres propres au laser . . . . .	22
1.3.2 Influence de la nature du liquide et de la cible . . . . .	25
1.3.3 Influence de la configuration du système cible-cellule . . . . .	27
<b>1.4 Conclusion</b> . . . . .	<b>31</b>
<b>1.5 Références</b> . . . . .	<b>31</b>

---

## Introduction

La synthèse chimique de nanoparticules de métaux nobles remonte au milieu du 19<sup>ème</sup> siècle lorsque Michel Faraday [Faraday, 1861] synthétise des nanoparticules d'or par la réduction du tetrachloroaurate par le phosphore blanc en présence de sulfure de carbone. Les méthodes de réduction chimiques (MRC) de sels de métaux en présence d'agents stabilisants sont devenues aujourd'hui les méthodes standards de production de nanoparticules de métaux nobles. Dans la littérature de nombreux protocoles de synthèse sont basés sur ce principe et mettent en jeu des combinaisons variées de solvants, de précurseurs métalliques, de réducteurs, de stabilisants, de complexants et de conditions expérimentales (température, pH, ...). Les MRC les plus utilisées aujourd'hui, pour la production de nanoparticules d'or et d'argent, sont :

-La méthode de Turkevich–Frens [Turkevitch *et al.*, 1951] [Frens, 1973] [Kimling *et al.*, 2006] dans laquelle le citrate joue à la fois le rôle de réducteur et d'agent stabilisant;

-La méthode de Brust-Schiffrin [Brust *et al.*, 1994] [Perala & Kumar, 2013] et ses variantes qui permettent l'obtention de nanoparticules stabilisées par des thiols dans des solvants organiques.

Il existe de nombreuses autres méthodes de synthèse de nanoparticules métalliques parmi lesquelles figure l'ablation laser en milieu liquide (ALML). Cette méthode physique, très récente, a été développée pour la première fois en 1991 par Lida [Lida *et al.*, 1991]. Elle consiste à irradier une cible immergée dans un milieu liquide par un laser à impulsion. Les nanoparticules produites, qui se retrouvent en suspension dans le solvant, résultent de la condensation des espèces contenues dans le plasma produit pendant l'interaction du faisceau laser avec la cible. Sa simplicité de mise en œuvre, son adaptabilité et surtout la possibilité de générer des nanoparticules dépourvues de ligands sont autant d'avantages qui la distinguent des méthodes chimiques traditionnelles. Elle est de ce fait très appropriée pour de nombreuses applications dans les domaines tels que la catalyse [Liu *et al.*, 2011], la bio-détection [Liu *et al.*, 2010] ou la biomédecine [Boisselier & Astruc, 2009] [Dreaden *et al.*, 2012].

Ce chapitre dresse un état de l'art des méthodes de production de nanoparticules métalliques. Il serait beaucoup trop long de donner une vision exhaustive et détaillée de tous les procédés de fabrication de nanoparticules d'or et d'argent. Il existe dans la littérature de nombreuses revues qui dressent un état de l'art assez complet auxquelles nous renvoyons le lecteur. Dans ce chapitre, nous nous limitons à la présentation des techniques d'élaboration de solutions colloïdales de métaux basées sur les MRC qui sont le plus fréquemment rencontrées dans la littérature. L'ablation laser en milieu liquide fait l'objet de la seconde section de ce chapitre qui regroupe le principe de base de la technique, les processus physiques et chimiques mis en jeu ainsi que l'influence des paramètres expérimentaux sur les caractéristiques des colloïdes produits.

### 1.1 Les procédés de fabrication de nanoparticules d'or et d'argent basés sur la réduction chimique de sels

La synthèse de nanoparticules par réduction chimique appartient à la famille des méthodes chimiques les plus utilisées pour former des solutions colloïdales des nanoparticules métalliques [Kumar *et al.*, 2005] [Prasad, 2003]. Elle est souvent simple à mettre en œuvre à partir d'un protocole connu et offre souvent un très bon contrôle de taille et de forme de nanoparticules [Bradley, 1994] [Aiken & Finke, 1999] [Toshima & Yonezawa, 1998]. Nous avons choisi de développer en détail les deux méthodes les plus fréquemment rencontrées dans la littérature pour la synthèse de colloïdes d'argent et d'or à savoir les méthodes de Turkevich–Frens et celle de Brust-Schiffrin.

### 1.1.1 La méthode de Turkevich–Frens

La réduction d'un sel d'or par le citrate de sodium en solution aqueuse est la méthode la plus connue. Développée après la synthèse de Faraday, elle est mise au point pour la première fois en 1951 par Turkevich et al. [Turkevitch *et al.*, 1951]. Elle permet de produire des nanoparticules sphériques, ayant un diamètre de 20 nm, via la réduction de l'acide tetrachloroaurique ( $\text{HAuCl}_4$ ) par le citrate. L'avantage de cette méthode réside dans sa simplicité et dans le fait qu'elle permet d'obtenir très facilement des colloïdes stables et monodispersés d'or par réduction de sels d'or en solution aqueuse à une température de 100°C. La réduction de  $\text{AgNO}_3$  est aussi possible par le citrate et permet l'obtention de nanoparticules d'argent plus grandes, ayant un diamètre compris entre 60 et 200 nm mais avec une large distribution de taille [Pillai & Kamat, 2004]. Dans cette synthèse, le citrate joue à la fois le rôle de réducteur et d'agent de surface car il prévient l'agrégation en introduisant une charge à la surface des particules.

La poursuite des travaux sur la synthèse des nanoparticules d'or résultant de la réduction de sel d'or par le citrate a été effectuée par Frens [Frens, 1973]. Il montre alors qu'il est possible de contrôler la taille moyenne des nanoparticules en faisant varier le rapport « concentration de sel d'or » sur « concentration du citrate ». La réduction de la quantité de citrate utilisée lors de la synthèse entraîne l'agrégation des petites nanoparticules en grosses nanoparticules. La taille des nanoparticules d'or obtenues varie entre 16 nm et 146 nm. Le groupe de Plech [Kimling *et al.*, 2006] revisite ensuite cette méthode pour permettre un meilleur contrôle de la taille et l'obtention de distribution de taille plus fines. De nos jours, plusieurs compagnies, dont Sigma-Aldrich, commercialisent ce type de procédé et permettent l'achat de nanoparticules d'or avec des tailles variant entre quelques nanomètres et quelques centaines de nanomètres et des distributions de taille de l'ordre de 10 %.

Dans certains cas, le citrate peut être remplacé par l'hydrazine ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) qui est une base faible ayant des propriétés réductrices. En présence d'ions métalliques, elle s'associe à ces derniers pour former des complexes. L'hydrazine a par exemple été utilisée pour la préparation de nanoparticules métalliques (Au [Kawasaki *et al.*, 2007] et Ag [Khan *et al.*, 2009]). La procédure d'oxydoréduction visant à utiliser l'hydrazine comme réducteur est facile et peu coûteuse. De plus, l'hydrazine est oxydée en  $\text{N}_2$  pendant la réduction, et est donc considérée comme un réducteur « propre » [Khanna *et al.*, 2005].

### 1.1.2 La méthode de Brust-Schiffrin

La méthode de synthèse la plus connue est celle développée par Brust et al. [Brust *et al.*, 1994] [Perala & Kumar, 2013] pour la synthèse de nanoparticules d'or stabilisées par les thiols. La synthèse des nanoparticules en utilisant le toluène comme solvant s'est inspirée du système biphasique réalisée par Faraday en 1861 [Faraday, 1861], et fut mise au point en 1993 par Giersig et al. [Giersieg & Mulvaney, 1993]. En général, les particules obtenues par cette méthode ont une taille inférieure à 10 nm. En 1994, Brust et al. [Brust *et al.*, 1994] mettent au point une méthode de synthèse de nanoparticules d'or dans du toluène connue aujourd'hui sous le nom de synthèse de Brust. Elle consiste à transférer un sel d'or ( $\text{AuCl}_4^-$ ), solubilisé en phase aqueuse, dans une phase organique (toluène) par l'intermédiaire d'un agent de transfert, le bromure de tétraoctylammonium (TOAB). Les borohydrures sont des réducteurs très forts et sont par conséquent de bons candidats pour réduire les ions métalliques. Cependant, il est très difficile de contrôler la taille des nanoparticules du fait de la cinétique rapide de la réaction. Après l'addition d'un agent stabilisant (décane-thiol), le sel d'or est réduit par du borohydrure de sodium ( $\text{NaBH}_4$ ). S'ensuivent, après 12 heures d'agitation, plusieurs lavages et une sélection en taille par précipitation. Cette synthèse permet d'obtenir des particules protégées par une monocouche de thiol qui sont stables thermodynamiquement. Les particules ainsi obtenues possèdent une taille moyenne comprise entre 1.5 nm et 5.3 nm. Elles sont également très solubles dans la plupart des solvants polaires. Les thiols fixés à la surface des nanoparticules d'or assurent non seulement la stabilité des nanoparticules mais permettent aussi d'ajuster les propriétés des nanohybrides résultantes.

La méthode de Brust peut aussi être utilisée pour la synthèse de nanoparticules d'or stabilisées par les

amines. Pour cela, il suffit alors de remplacer l'alkyl thiol par une amine lors de la synthèse [Leff *et al.*, 1996]. En remplaçant les thiols par les amines primaires, les nanoparticules obtenues ont une taille comprise entre 5 nm et 15 nm de diamètre. Dans cette synthèse, la taille des particules dépend ici du rapport entre le sel d'or et l'agent de surface (amine ou thiol). Étant donné que des amines primaires sont des agents réducteurs assez puissants pour engendrer la nucléation des nanoparticules, la formation des particules est observée même en l'absence de NaBH<sub>4</sub> [Hiramatsu & Osterloh, 2004].

Cette méthode de synthèse a, par la suite, été adaptée à différents éléments : Cu [Kanninen *et al.*, 2008], Pt [Wikander *et al.*, 2006], CoPt [Demortiere & Petit, 2007]. Dans le cas de l'argent, le protocole de synthèse est le même que pour l'or, le sel utilisé pouvant être par exemple le nitrate d'argent (AgNO<sub>3</sub>) ou le perchlorate d'argent (AgClO<sub>4</sub>). Les nanoparticules d'argent sont recouvertes de thiols et ont une taille comprise entre 5 nm et 7 nm de diamètre, avec une distribution de taille inférieure à 10 % [Heath & Leff, 1997] [Korgel *et al.*, 1998]. De multiples variantes ont également été développées, permettant de contrôler la taille finale des nanoparticules ainsi que leur habillage par différents ligands tels que des amines, des phosphines ou encore des polymères [Yang *et al.*, 2011]. De plus, contrairement à la synthèse en milieu aqueux, la synthèse en milieu organique n'est pas limitée par la concentration d'or en solution et permet la synthèse de nanoparticules à l'échelle du gramme [Jana & Peng, 2003] [Hiramatsu & Osterloh, 2004]. Les nanoparticules produites sont généralement plus petites comparativement à la synthèse aqueuse et varient entre quelques nanomètres et quelques dizaines de nanomètres [Hiramatsu & Osterloh, 2004]. Cependant, cette technique est beaucoup moins adaptée pour les applications biomédicales. En effet, la bioconjugaison n'est pas possible en milieu organique et requiert donc le transfert de phase [Rao *et al.*, 2004] des nanoparticules du milieu organique vers le milieu aqueux.

### 1.1.3 Avantages et inconvénients des MCR

L'atout principal de ces techniques réside dans le choix d'un panel de réducteurs de force variable permettant un contrôle du taux de réduction des ions métalliques en variant également la matrice et la concentration du réducteur. Plus le réducteur est fort, plus les nanoparticules sont petites. Cependant, l'utilisation de certains réducteurs mène à la formation de sous-produits de réaction qui avec les stabilisants restent présents en solution et/ou sur la surface des nanoparticules [Wonterghem *et al.*, 1986] [Glavee *et al.*, 1993]. La contamination de leur surface pose problème dans certains domaines d'applications pour lesquelles une surface dépourvue de ligands est nécessaire [Henglein, 1993] [Neddersen *et al.*, 1993].

Certaines applications telles que la vectorisation de molécules à visées thérapeutiques, nécessitent de fonctionnaliser les nanoparticules par différents types de molécules. La présence à la surface des nanoparticules de résidus d'agent de réduction ou de stabilisants (citrates, thiols) ou autres ligands, réduit considérablement le degré de fonctionnalisation des nanoparticules. Elle peut de plus poser des problèmes de toxicités dans les milieux biologiques (thiols). Les réactions de catalyse, où sont également largement employées les nanoparticules de métaux nobles, nécessitent également des surfaces dépourvues de résidus d'élaboration pour faciliter l'adsorption de ligands et les transferts de charges inhérents à ces réactions. Ceci est également valable pour les applications des nanoparticules en spectroscopie Raman exaltées par effet de surface (SERS) [Neddersen *et al.*, 1993].

Certaines méthodes, comme la méthode de Brust-Schiffrin, utilisent même des solvants organiques, notamment, l'acétone et le toluène qui sont considérés comme toxiques et nocifs pour l'environnement et les êtres vivants. De nouvelles approches de synthèses chimiques plus vertes, comme la biosynthèse [Shankar *et al.*, 2004] [Shankar *et al.*, 2005] [Gupta *et al.*, 2010] [Nune *et al.*, 2009] [Singaravelu *et al.*, 2009], existent mais elles restent limitées dans le cadre du contrôle de la forme et de la taille. Parmi les inconvénients majeurs des MRC, il convient de noter également leur manque de souplesse. La synthèse de nanoparticules nécessite la disponibilité en précurseur spécifique ainsi que la mise au point et l'optimisation du protocole de synthèse adaptés à chaque situation particulière. Ce manque de souplesse nuit également à la reproduc-

tibilité des protocoles qui nécessite souvent un contrôle précis des conditions expérimentales pour aboutir au résultat souhaité pour une application donnée.

Malgré tous les avantages que présentent certaines techniques, les synthèses par réduction de sels métalliques en présence de stabilisants restent les plus courantes. Si ces techniques offrent un certain nombre d'avantages, à savoir par exemple un bon contrôle de taille et de forme des nanoparticules, elles présentent un certain nombre de limitations principalement liées à la présence de résidus d'agents de réduction et/ou de stabilisants. Ceci pose des problèmes d'applications, en particulier, lorsque ces nanoparticules sont destinées à être fonctionnalisées ou si certaines de leurs propriétés exploitées sont modifiées par la présence de ligands. Ces dernières années une technique d'élaboration de nanoparticules, l'ablation laser en milieu liquide, a pris un essor considérable principalement en raison du fait qu'elle permet de pallier à ces problèmes. Dans la suite de ce chapitre, nous allons présenter la technique d'ablation laser en milieu liquide. Le principe de base de cette méthode, ses avantages et ses inconvénients sont décrits et comparés aux méthodes conventionnelles par voie chimique.

## 1.2 Les enjeux de l'ablation laser en milieu liquide (ALML)

### 1.2.1 Principe de base

Le premier article faisant état de la synthèse de nanoparticules par ablation laser en milieu liquide (ALML) est dû au groupe de Lida et al. [Lida *et al.*, 1991] au début des années 90. Cette technique, a été par la suite développée par les groupes de Henglein et de Cotton [Henglein, 1993] [Neddersen *et al.*, 1993] [Henglein *et al.*, 1993] pour la préparation de colloïdes sans contamination de surface. Contrairement aux procédés de synthèse par voie chimique, l'élaboration par ALML utilise une approche ascendante (ou « bottom-up »). Son principe (figure 1.1) consiste en la focalisation d'un laser à impulsion, de haute énergie, à la surface d'une cible solide immergée dans un liquide.

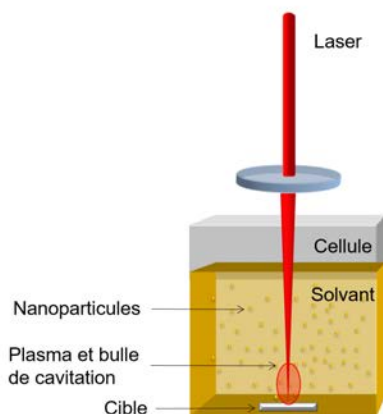


FIGURE 1.1 – Schéma du principe de base de l'ablation laser en milieu liquide.

L'énergie lumineuse absorbée donne lieu à une éjection de matière sous forme d'un plasma confiné dans le liquide qui par condensation/coalescence donne lieu à la formation de nanoparticules en solution.

### 1.2.2 Avantages, inconvénients et limites de l'ablation laser en milieu liquide

La méthode d'élaboration doit répondre également à un certain nombre de critères de performances parmi lesquels figurent l'adaptabilité, la répétabilité/reproductibilité, le rendement de production. Elle doit assurer également une bonne adéquation entre les caractéristiques de la solution colloïdale et les applications envisagées. Celles-ci incluent principalement : la distribution de taille et de forme des nanoparticules,



leur pureté et la stabilité de la solution colloïdale. Cette partie définit les enjeux actuels dans le domaine de l'élaboration de nanoparticules et met en perspective les différentes approches de synthèses par rapport à ces enjeux.

### L'adaptabilité

La méthode d'élaboration par ablation laser en milieu liquide est probablement la méthode la plus souple par rapport au nombre de matériaux pouvant être produits. Du fait de sa simplicité de mise en oeuvre, une grande variété de nanomatériaux peut être élaborée dans une grande variété de solvants sans grande modification des protocoles expérimentaux. Ceci est un avantage majeur comparé aux synthèses chimiques qui demandent souvent une longue période d'essais avant d'obtenir les résultats de synthèse optimisés pour atteindre les nanoparticules désirées. En effet, dans l'ablation laser en milieu liquide, seul le changement de la cible ou l'utilisation d'un solvant particulier est nécessaire. Une vaste gamme de nanoparticules a été synthétisée avec cette méthode, par exemple, des métaux (Au, Ag, Pd, Cu, Fe,...) [Mafune *et al.*, 2003a] [Mafune *et al.*, 2003b] [Simakin *et al.*, 2001], des alliages (Au/Ag, Fe/Au, Ag/Cu ...) [Menéndez-Manjón *et al.*, 2013] [Malviya & Chattopadhyay, 2014] [Zhang *et al.*, 2003] [Compagnini *et al.*, 2007], des oxydes (ZnO, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, LiCoO<sub>3</sub>, CeTbO<sub>3</sub>,...) [Zeng *et al.*, 2005] [Zhang *et al.*, 2002] [An *et al.*, 2006], des nanoparticules dopées (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Eu<sup>3+</sup>, Lu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S : Eu<sup>3+</sup>, Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> : Ce<sup>3+</sup>, Lu<sub>3</sub>TaO<sub>7</sub> : Gd<sup>3+</sup>, Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> : Ce<sup>3+</sup>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Eu<sup>3+</sup>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Er<sup>3+</sup>, ...) [Ledoux *et al.*, 2009] [Amans *et al.*, 2011] [Onodera *et al.*, 2013] et des nanoparticules de carbone [Amans *et al.*, 2016] [Wang *et al.*, 2002].

### La stabilité

L'ablation laser en milieu liquide montre également qu'il est possible d'obtenir des nanoparticules stables en solution aqueuse sans avoir recours à des agents stabilisants. Dans le cas des métaux, cette stabilité provient de la création d'une charge négative en surface. Elle est due à l'oxydation partielle de la surface des nanoparticules dans le cas de l'or et de l'argent avec la création de groupement Au-O<sup>-</sup> et Ag-O<sup>-</sup> [Sylvestre *et al.*, 2004] [Sylvestre *et al.*, 2004] [Muto *et al.*, 2007]. Les effets électrostatiques sont donc à l'origine de la stabilisation de la solution. La densité des ions dans une solution près d'une surface chargée est déterminée d'une part par la force électrostatique et d'autre part par l'influence de l'agitation thermique. Ces deux phénomènes sont en compétition lorsque les particules sont en solution. Les effets électrostatiques sont aussi favorisés par l'absence complète d'ion en solution, ce qui accroît la répulsion électrostatique par l'augmentation de l'épaisseur de la double couche ionique.

### La fonctionnalisation et la bio-conjugaison

La fonctionnalisation et la bio-conjugaison sont des facteurs cruciaux dans l'utilisation des nanoparticules pour des applications biologiques. Après fonctionnalisation ou bio-conjugaison, les nanoparticules sont stabilisées de manière stérique face à l'agrégation et acquièrent des propriétés soit hydrophiles soit hydrophobes. Ces propriétés permettent ensuite l'ajout de certains groupements fonctionnels susceptibles de réagir de façon spécifique avec des récepteurs, des antigènes. Dans le cas des synthèses chimiques, la fonctionnalisation est effectuée après la formation des nanoparticules par échange de ligands de surface. Les agents stabilisants, qui favorisent le bon contrôle de taille des nanoparticules durant la synthèse, sont rarement les mêmes que ceux utilisés dans les applications biomédicales. Besner *et al.* [Besner *et al.*, 2009] démontrent que l'ajout de composés organiques durant l'ablation laser femtoseconde en milieu liquide permet le bon contrôle de taille et la fonctionnalisation des nanoparticules de façon « in situ ». La stabilisation par des surfactants tels que le dodécyl sulfate de sodium (SDS), le CTAB, les biomolécules et les polymères est donc réalisable. Cependant, l'utilisation de surfactant montre la formation de nanoparticules très stables et très petites inférieures à 5 nm mais induit aussi une diminution du taux de production. Ces deux

phénomènes sont reliés au caractère amphiphile et au déplacement à l'interface liquide-vapeur dû aux surfactants. En effet, la formation accrue de bulles à l'intérieur de la solution diffuse une partie du faisceau laser incident. Par ailleurs, la surface partiellement oxydée des nanoparticules d'or et d'argent peut faire le lien entre certaines biomolécules, comme le polyéthylène glycol (PEG) [Takahashi *et al.*, 2006] [Tshikhudo *et al.*, 2004]. Évidemment, la fonctionnalisation ou la bio-conjugaison durant l'ablation laser en milieu liquide est un avantage certain, seulement si le procédé laser ne dégrade pas les composés chimiques ou biologiques utilisés. Dans le cas de l'utilisation de polymère biocompatible, ceux-ci doivent avoir une forte résistance à l'irradiation laser.

### La répétabilité et la reproductibilité

Dans cette partie, il est important de définir au préalable les termes « répétabilité » et « reproductibilité ». Ces termes sont définis par le vocabulaire international des termes fondamentaux et généraux de métrologie (VIM) et par l'ISO-3534-1. Le but ici n'est pas de rappeler la définition stricte utilisée en métrologie mais bien de l'adapter dans le cas d'une méthode d'élaboration. Pour ce faire, la définition de chacun des termes sera modifiée.

La répétabilité correspond à l'étroitesse de l'accord entre les résultats obtenus après plusieurs synthèses successives effectuées par un même opérateur, selon un même mode opératoire, dans les mêmes conditions d'élaboration et dans des conditions de caractérisations identiques. Dans le cas de l'ablation laser en milieu liquide, le produit final est une solution colloïdale, les caractérisations à appliquer sur cet échantillon peuvent être visuelles (couleur, aspect de la solution, ...), ou concerner la réponse optique (spectre d'absorption, ...) ou encore morphologiques (taille, forme, cristallinité, ...) grâce à l'utilisation de microscope électronique à transmission (MET). Les résultats des caractérisations sont ensuite comparés pour déterminer la répétabilité de la méthode d'élaboration ainsi que des conditions expérimentales.

Le cas de la reproductibilité est plus complexe, cela correspond à l'étroitesse de l'accord entre les résultats obtenus après plusieurs synthèses successives dans des conditions de répétabilité variable. Pour qu'une expression de la reproductibilité soit valable, il est nécessaire de spécifier les conditions qui varient lors de la synthèse. Ces conditions peuvent être l'observateur et/ou opérateur, le lieu, les conditions de caractérisations (instrument de mesure).

La répétabilité et la reproductibilité de la synthèse d'ablation laser en milieu liquide sont peu abordées dans la littérature. Les mécanismes d'ablation laser en milieu liquide sont très complexes et stochastiques. Ce problème vient tant de l'interaction laser-matières que de la croissance/fragmentation en solution des nanoparticules. De plus, l'interdépendance de nombreux paramètres, la difficulté de reproduire les conditions expérimentales d'un groupe de recherche à l'autre et le fait qu'il n'existe aucun dispositif d'ablation laser en milieu liquide de référence en font une méthode d'élaboration peu reproductible.

### La productivité

La synthèse de nanoparticules par ablation laser en milieu liquide, parmi toutes les autres synthèses de nanoparticules, est une méthode qui possède la productivité assez faible. En effet, l'ablation laser en milieu liquide doit être réalisée dans un solvant transparent, cependant, l'accroissement de la fraction volumique des nanoparticules dans la solution colloïdale réduit la transmission de l'intensité lumineuse du laser incident sur la cible [Mafune *et al.*, a] [Shafeev *et al.*, 2004] [Mafuné *et al.*, 2000]. Il en résulte une forte diminution de la productivité en fonction du temps d'ablation. De plus, l'interaction entre le faisceau laser et les nanoparticules en solution présentes devant la cible mène à une modification importante de taille et de forme des nanoparticules initialement produites. Afin d'atténuer ce problème, plusieurs auteurs limitent l'épaisseur d'eau au-dessus de la cible ou utilisent une cellule d'ablation à flot continu. L'augmentation de la fluence engendre une augmentation de la productivité mais également un élargissement significatif des distributions de taille et de forme. Généralement un compromis doit être fait entre d'un côté le taux de pro-

duction et de l'autre la morphologie des nanoparticules. Dans le cas d'une synthèse par spray pyrolyse, la production de nanoparticules se fait avec un taux de production de 500 g/h. Par comparaison, dans le cas de l'ablation laser en milieu liquide, la production varie de 10 mg/h dans le cas d'un système conventionnel [Besner & Meunier, 2010] [Amendola & Meneghetti, 2009] et de 4g/h dans le cas de système à circulation [Sajti *et al.*, 2010]. Cependant, dans le cas de MRC, la synthèse en milieu aqueux est limitée par la concentration d'or en solution. La synthèse en milieu organique permet la synthèse de nanoparticules à l'échelle du gramme [Jana & Peng, 2003] [Hiramatsu & Osterloh, 2004].

### Le contrôle de la forme et de la taille

Mis à part quelques rares exceptions [Liu *et al.*, 2008] [Nui *et al.*, 2010], la synthèse de nanoparticules par ablation laser en milieu liquide ne permet pas de produire de façon contrôlée des structures anisotropes. Cet inconvénient provient de la température locale atteinte par les nanoparticules qui dépasse largement la température de fusion de celles-ci et promeut la formation de particules sphériques. Les structures anisotropes observées dans certains cas sont essentiellement dues à l'agrégation non contrôlée et sont donc des processus non-reproductibles. Ce type de nanoparticules, étant de plus en plus recherché pour les applications biomédicales basées sur la plasmonique, cette caractéristique défavorise cette synthèse comparativement aux techniques chimiques. En effet, les approches ascendantes impliquent des températures plus faibles et permettent l'utilisation de surfactant et/ou de molécules organiques structurantes facilitant ainsi la croissance anisotrope des nanoparticules. Les propriétés optiques des nanoparticules étant beaucoup plus sensibles aux variations de forme que de taille, les techniques chimiques sont donc incontournables dans le cas de synthèse de nano-bâtonnet par exemple. Pour des nanosphères d'or, la bande de résonance plasmon se déplace d'une cinquantaine de nanomètres pour des nanoparticules de diamètre compris entre 40 nm et 120 nm. Pour des nano-bâtonnets d'or, la bande de résonance longitudinale (L-SPR) varie sur une échelle beaucoup plus grande, du visible à l'infrarouge, juste en modifiant le rapport d'aspect des axes des nano-bâtonnets [Nikoobakht & El-Sayed, 2003]. Cependant, l'absence d'anisotropie peut être avantageuse. En effet, elle mène généralement à des distributions de forme étroite dans le cas de synthèse de nanoparticules d'argent de grandes tailles [Pyatenko *et al.*, 2007].

Une grande partie des travaux qui concerne le contrôle de taille des nanoparticules par ablation laser en milieu liquide se concentre sur la réduction de la taille des particules. En effet, de nombreuses recherches visaient à obtenir des nanoparticules inférieures à la dizaine de nanomètres par la modification des paramètres laser ou par l'introduction d'agents chimiques pour des applications en catalyse ou encore en électronique. Cependant, dans le cas des applications en imagerie ou en détection optiques, les nanoparticules doivent être beaucoup plus grandes et avec une faible distribution de taille. L'élaboration par ablation laser en milieu liquide, dans le cas standard, ne permet pas l'accordabilité en rayon. De même, les distributions de taille sont souvent de forme bimodale ce qui élargit la distribution de taille des nanoparticules. A titre de comparaison, les synthèses basées sur l'approche de Brust-Shiffrin [Brust *et al.*, 1994] [Perala & Kumar, 2013] permettent la synthèse de nanoparticules avec des tailles variant de 1 nm à 10 nm. La distribution de taille est de l'ordre de 5 %. De même, la synthèse de Turkevich [Kimling *et al.*, 2006] permet l'obtention de nanoparticules de taille comprise entre 10 nm et 100 nm et ayant une distribution de taille de 5 % à 10 %.

### 1.2.3 Les mécanismes de l'ablation laser en milieu liquide

Les différentes étapes (figure 1.2) menant à la génération de nanoparticules par ALML peuvent se résumer comme suit.

L'impulsion laser est absorbée par la cible et donne lieu, si son énergie est suffisante, à la formation d'un plasma qui se détend dans le liquide environnant et génère une onde de choc. Durant son expansion le plasma se refroidit au contact du liquide et transfère une partie de son énergie au liquide. Ce phénomène donne lieu à la formation d'une bulle de cavitation qui prend rapidement du volume et explose au bout

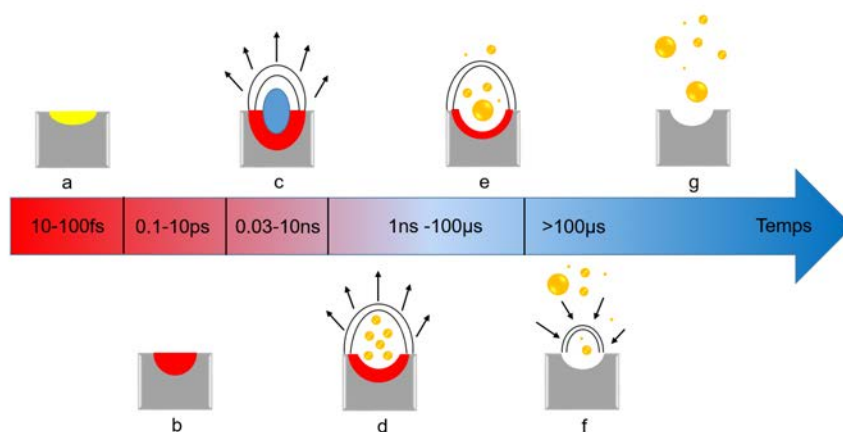


FIGURE 1.2 – Schéma résumant les principaux mécanismes de l'ablation laser en milieu liquide avec les plages de temps caractéristiques : (a) absorption du faisceau laser par les électrons du matériau, (b) transfert de l'énergie au réseau, (c) création d'une plume plasma et d'une bulle de cavitation, (d) éjection d'atomes et d'agrégats de la surface dans la bulle de cavitation, (e) croissance des nanoparticules présentes dans la bulle de cavitation, (f) écrasement et éclatement de la bulle de cavitation et (g) interactions des nanoparticules avec le milieu liquide.

d'une durée de l'ordre de la centaine de microsecondes et génère une seconde onde de choc. Nous décrivons plus en détail, dans la suite, les processus se déroulant après l'interaction d'une impulsion laser avec une cible immergée dans un liquide.

### Interaction laser liquide–rupture diélectrique

Généralement, le laser utilisé présente une longueur d'onde qui est transparente pour le liquide, c'est à dire dans le visible ou le proche infrarouge. Cependant, lorsque la densité d'énergie est très grande, une absorption non linéaire mène à la formation d'un plasma qui absorbe et diffuse une partie du faisceau incident. Ce phénomène s'appelle la rupture diélectrique. Il correspond à une rupture brutale des liaisons électriques dans le solvant et à la production massive d'électrons libres. Cette rupture brutale peut être à l'origine de la création d'un plasma qui contient une haute densité d'électrons libres. Dans l'eau, l'énergie perdue en régime nanoseconde est d'un ordre supérieur par rapport au régime d'impulsion ultra-brève. De plus, la perte d'énergie s'accroît avec l'augmentation de l'énergie et de l'ouverture numérique du faisceau laser [Vogel *et al.*, 1999]. La rupture diélectrique est donc un phénomène en compétition directe avec l'ablation laser en milieu liquide. Pour limiter l'absorption du faisceau laser par le solvant, le laser est défocalisé légèrement par rapport à la cible. Ces conditions permettent un meilleur couplage du faisceau laser avec la cible.

### L'absorption de l'impulsion par la cible

Le couplage du faisceau avec la cible est principalement gouverné par la longueur d'onde du laser et les propriétés optiques du matériau. En pratique, ces dernières sont reliées à la fois aux propriétés intrinsèques du matériau ainsi qu'à la présence de contaminations (espèce adsorbées, couche d'oxyde... ) ou de défauts de surface (rugosité, rayure, joint de grain). Les propriétés optiques de l'or et l'argent massif à quelques longueurs d'onde caractéristiques du laser Nd-YAG sont présentées dans le tableau 1.1.

Dans le cas des matériaux opaques tels que les métaux, le couplage du faisceau laser avec la cible est principalement gouverné par le facteur d'absorption  $A=1-R$  (ou  $R$  est le facteur de réflexion ou réflectance du matériau). Il correspond donc à la fraction du flux pénétrant dans le matériau. L'or et l'argent présentent des valeurs de  $R$  très élevées qui peuvent être modifiées par la rugosité de surface. Il convient de noter également que le couplage du faisceau laser avec la cible est un phénomène dynamique et les grandeurs optiques rassemblés dans le tableau 1.1, évoluent durant l'interaction du faisceau du fait de leur dépendance avec la

Métal	Au			Ag			
Longueur d'onde (nm)	355	532	1064	355	532	1064	
n	1.50	5.86	0.62	0.27	0.21	0.13	0.23
k	1.87	2.08	7.15	1.47	3.20	7.02	
R	0.42	0.79	0.98	0.85	0.95	0.97	
$\alpha$ (cm <sup>-1</sup> )	661903	562308	826085	517551	755193	829220	

TABLEAU 1.1 – Propriétés optiques de l'or et de l'argent d'après Johnson et Christy [Johnson & Christy, 1972] et Palik [Palik, 1998].

température. Pour les métaux, la réflectance diminue généralement avec la température. Cette dernière est également à l'origine de l'augmentation de la réactivité de surface et provoque des changements irréversibles de la réflectance à la surface du matériau en contact avec le liquide. Du point de vue microscopique et dans le cas des métaux, l'énergie de l'impulsion est absorbée exclusivement par les électrons de la bande conduction qui transmettent leur énergie au réseau. Ce processus est gouverné par la force du couplage électron-phonon et présente un temps caractéristique de l'ordre de la picoseconde. Un équilibre thermodynamique est ainsi rapidement installé durant l'impulsion et le problème se rapporte à la conduction de chaleur dans le matériau à partir d'une source de chaleur localisée. L'étendue de la source de chaleur dans l'épaisseur du matériau durant l'impulsion est étroitement liée aux caractéristiques optiques et thermiques des matériaux. Elle se quantifie par la profondeur de pénétration optique  $\delta$  et la longueur de diffusion thermique  $L_{th}$ . La profondeur de pénétration (ou épaisseur de peau) de l'impulsion s'exprime par la relation [Momma *et al.*, 1996] :

$$\delta = \frac{1}{\alpha} = \frac{\lambda}{4\pi k}, \quad (1.1)$$

où  $k$  est la composante imaginaire de l'indice de réfraction et  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau laser. Sa signification physique correspond à la profondeur à laquelle le flux est réduit d'un facteur  $e$ .

Pendant la durée  $\tau$  de l'impulsion, la longueur de diffusion thermique est définie par l'équation :

$$L_{th} = 2\sqrt{\kappa\tau}, \quad (1.2)$$

où  $\kappa$  est la diffusivité thermique d'expression  $\kappa = \frac{K}{\rho c}$  avec  $K$  la conductivité thermique et  $\rho$  la masse volumique et  $c$  la capacité calorifique massique du matériau. Dans le cas des métaux, la profondeur de pénétration de l'impulsion aux longueurs caractéristiques du laser Nd-YAG sont de l'ordre de 10 nm à 20 nm et l'ordre de grandeur. Le tableau 1.2 rassemble les propriétés thermiques de l'or et de l'argent massif.

Métal	Au	Ag
$c$ (J/g/K)	0.13	0.24
$K$ (W/m/K)	317	429
$T_f$ (K)	1337	1235
$T_v$ (K)	3080	2485
$\delta H_f$ (kJ/kg)	60.9	101.9
$\delta H_v$ (kJ/kg)	1644.7	2363.3
$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	19320	10500
$\kappa$ ( $\cdot 10^{-4}$ m <sup>2</sup> /s)	1.3	1.7
$L_{th}$ ( $\cdot 10^{-6}$ m)	1.8	2.0

TABLEAU 1.2 – Propriétés thermiques de l'or et de l'argent.

L'équation de la chaleur s'exprime :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho H) = \frac{\partial}{\partial x} \left( K \frac{\partial T}{\partial x} + f(x, t) \right), \quad (1.3)$$

avec  $T$ , la température, et  $H$  l'enthalpie qui tient compte des changements de phase (fusion, évaporation, ...).  $x$  est la coordonnée dans la direction normale à la surface. La variation d'enthalpie en fonction du temps est égale à la somme de deux termes. Le premier tient compte l'échange de chaleur par conduction dans un volume infinitésimal situé à la profondeur  $x$  du matériau (pertes par radiation non considéré). Le second,  $f(x,t)$ , tient compte de l'apport calorifique de la source, il s'exprime :

$$f(x, t) = (1 - R)\phi(t)\alpha e^{-\alpha x}. \quad (1.4)$$

$\phi(t)$  est le profil temporel de l'énergie de l'impulsion laser.

### Transitions de phases et mécanismes d'ablation laser

Le terme « ablation laser » est utilisé lorsque l'énergie de l'impulsion laser est suffisante pour provoquer un enlèvement de matière de la surface irradiée. Dans le cas des métaux, ce processus est essentiellement d'origine thermique et implique nécessairement des transitions de phases : la fusion et la vaporisation.

La figure 1.3 représente un diagramme température/densité.

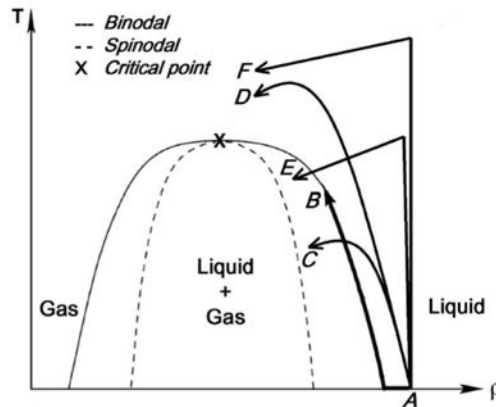


FIGURE 1.3 – Diagramme température/densité adapté de la référence [Lorazo *et al.*, 2003].

Dans le cadre de l'approche thermodynamique, trois types de processus sont typiquement considérés pour la description de l'éjection de matière : l'évaporation, l'ébullition normale et l'ébullition explosive [Miotello & Kelly, 1999]. L'évaporation est un passage progressif de l'état liquide à l'état vapeur. Le système correspond à une coexistence en équilibre entre le gaz et le liquide et suit la courbe binodale (chemin B) [Lorazo *et al.*, 2003]. Dans ce cas, le mécanisme d'éjection de matière provient d'une transition lente liquide-gaz. L'ébullition explosive apparaît quand la cible est rapidement chauffée jusqu'à sa température critique. Ce phénomène représenté par le chemin C, mène à la transition rapide d'un liquide surchauffé à un mélange de vapeur et de gouttelettes de liquide. Pour obtenir une évaluation de la quantité de la matière enlevée et les valeurs de fluences minimales qui sont nécessaires pour déclencher l'ablation, le modèle à deux températures peut être appliqué. Nolte *et al.* [Nolte *et al.*, 1997] propose dans son travail de ne considérer que les mécanismes thermiques. Basé sur cette approximation, le modèle considère deux cas séparés décrits par les expressions suivantes :

$$L \simeq \delta \ln\left(\frac{F_a}{F_{th}^\delta}\right), \quad (1.5)$$

pour ( $\delta \gg L_{th}$ ),

$$L \simeq L_{th} \ln\left(\frac{F_a}{F_{th}^{L_{th}}}\right), \quad (1.6)$$

pour ( $\delta \ll L_{th}$ ).

Avec  $L$  la profondeur d'ablation,  $L_{th}$  la longueur de diffusion thermique et  $\delta$  la profondeur de pénétration optique et  $F_a$ , la fluence laser absorbée par la cible.  $F_{th}^\delta$  et  $F_{th}^{L_{th}}$  représentent respectivement le seuil d'ablation optique et thermique. Pour des impulsions de l'ordre de la nanoseconde, les mécanismes de transitions de phases sont provoqués par le front de l'impulsion de sorte que le reste du rayonnement est absorbé par la vapeur en expansion. Ceci provoque l'ionisation de cette dernière et conduit à la formation d'une plume plasma qui continue à absorber le rayonnement au point d'atténuer partiellement voire totalement le rayonnement atteignant la surface du matériau.

### Dynamique d'expansion de la plume plasma en milieu liquide

La dynamique d'expansion de la plume plasma en milieu liquide est fondamentalement différente de celle observée dans le vide ou en environnement gazeux. Ceci est principalement lié à l'effet de confinement du liquide. Durant sa phase d'expansion, le plasma continue à absorber le rayonnement et en raison de l'effet conjoint du chauffage du plasma (ionisation, bremsstrahlung inverse) et du confinement par le liquide sa pression augmente considérablement. L'expansion supersonique du plasma génère une onde de choc qui va se propager dans le liquide et contribuer au réchauffement du plasma. Cette onde de choc est également à l'origine de l'expulsion de gouttelettes de matériau irradié à la surface de la cible. Par la suite, les particules constituant le plasma vont évoluer et peuvent réagir dans le plasma, dans l'interface solide-liquide ainsi que dans le liquide [Kumar *et al.*, 2011] [Yang, 2007]. Une onde de contrainte se propage en même temps dans le matériau ablaté.

### Formation de la bulle de cavitation

Durant l'expansion de la plume, la densité du plasma est haute et la température est basse, particulièrement dans le cas d'impulsions laser courtes et ultracourtes. Ces conditions sont favorables pour la nucléation et la formation de petites nanoparticules primaires. La taille des nanoparticules est contrôlée par l'énergie libre ( $\Delta G$ ) :

$$\Delta G(n, c) = -nkT \ln\left(\frac{c}{c_0}\right) + 4\pi r^2 n^{\frac{2}{3}} \sigma, \quad (1.7)$$

où  $n$  est le nombre de monomère,  $k$  la constante de Boltzmann,  $r$  le rayon des espèces présentes dans la plume plasma,  $c$  la concentration des espèces  $c_0$  la concentration à l'équilibre et  $\sigma$  la tension superficielle. Les noyaux peuvent s'évaporer ou grandir avec l'addition de monomères ou de groupe de monomères. Ces groupes de monomères sont des germes qui pourront ensuite subir une nucléation et une croissance lorsque la plume plasma commence à se refroidir et se mélange aux espèces en solution [Itina, 2011]. L'expansion du plasma entraîne la formation d'une bulle de cavitation, d'une durée de vie de l'ordre de la centaine de microsecondes ( $\mu s$ ). La bulle prend du volume avec une vitesse supersonique, supérieure à celle de la première onde de choc, jusqu'à son rayon maximal de l'ordre du millimètre [Tsuji *et al.*, 2008] [Giacomo *et al.*, 2007] [Giacomo *et al.*, 2011] [Ibrahimkuty *et al.*, 2015] [Lam *et al.*, 2016]. La bulle de cavitation va ensuite se rétracter avant d'éclater et générer une deuxième onde de choc. La figure 1.4 présente une séquence des clichés d'ombroscopie mettant en évidence le plasma optique actif ( $0 < t < 1 \mu s$ ) et la propagation de l'onde de choc dans le liquide, la bulle de cavitation durant son expansion ( $1 \mu s < t < 300 \mu s$ ) et après son explosion avec la deuxième onde de choc résultante ( $t > 300 \mu s$ ).

La figure 1.5 montre l'évolution des dimensions de la bulle de cavitation.

L'évolution du rayon de bulle apparaît symétrique en ce qui concerne le temps. L'évolution des dimensions de la bulle de cavitation est décrite par le modèle de Rayleigh-Plesset [Lam *et al.*, 2016] :

$$R \frac{d^2 R}{dt^2} + \frac{3}{2} \left(\frac{dR}{dt}\right)^2 = \frac{1}{\rho} [P_B(t) - P_l(t) - \frac{2\sigma}{R} - \frac{4\eta}{R} \frac{dR}{dt}], \quad (1.8)$$

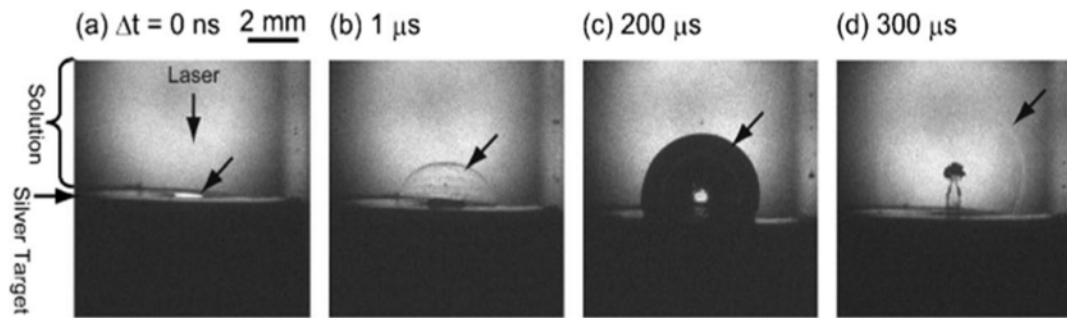


FIGURE 1.4 – Clichés d’ombroscopie montrant l’évolution de la bulle de cavitation au cours du temps adaptée de la référence [Tsuji *et al.*, 2008].

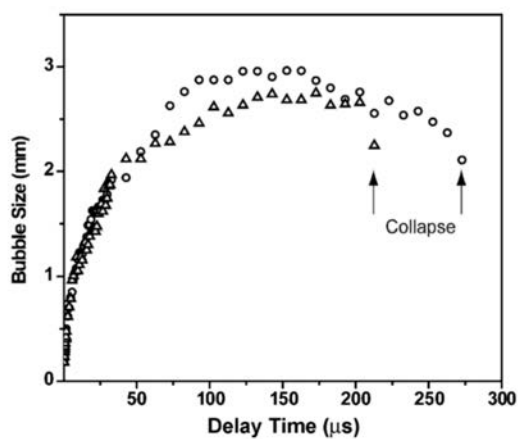


FIGURE 1.5 – Evolution de la bulle de cavitation au cours du temps adaptée de la référence [Tsuji *et al.*, 2008].



avec  $R$  le rayon de bulle,  $P_B$  la pression interne,  $P_l$  la pression liquide environnante,  $\sigma$  la tension superficielle liquide,  $\rho$  la densité massive liquide et  $\eta$  la viscosité dynamique du liquide. Le nombre de Reynolds, qui représente le rapport entre les forces d'inertie et les forces visqueuses, vaut  $Re = \rho \frac{dR}{dt} R \approx 3.10^3$  pour l'eau [Haynes, 2012] et les durées des longueurs caractéristiques sont de  $10^{-3}$  m pour  $R$  et  $300 \mu s$  pour  $t$ . Les termes liés à la viscosité peuvent être négligés dans l'équation de Rayleigh-Plesset. Le rapport des forces d'inertie et la tension superficielle est donné par le nombre de Weber  $W_e$ . La tension superficielle dans l'eau dans les conditions standard est de l'ordre  $100.10^{-3}$  N/m. Dans ce cas le nombre de Weber équivaut à  $W_e = \rho \frac{(dR)}{dt} R = 1.10^2$ . Il peut donc aussi être négligé. Les termes négligeables permettent de réduire l'équation de Rayleigh-Plesset :

$$R \frac{d^2R}{dt^2} + \frac{3}{2} \left( \frac{dR}{dt} \right)^2 = \frac{1}{\rho} (P_B(t) - P_l(t)). \quad (1.9)$$

Plusieurs auteurs [Nichols *et al.*, 2006] [Itina, 2011] [Ibrahimkuty *et al.*, 2012] [Wagener *et al.*, 2013] ont démontré qu'une fraction des nanoparticules est formée à l'intérieur de la bulle de cavitation durant son expansion. Cependant, il a été aussi montré que les nanoparticules pourraient aussi sortir de la bulle de cavitation durant son expansion [Shchukin & Möhwald, 2006]. La concentration des espèces en solution à l'intérieur de la bulle de cavitation est beaucoup plus basse que dans le liquide environnant. Les espèces sont dans des états énergétiques plus hauts. De plus, la température à l'intérieur de la bulle est plus haute et la conductivité thermique du gaz est inférieure à celle du liquide. Pour toutes ces raisons, nous pouvons dire que les germes de nanoparticules sortent de la plume plasma et sont pris au piège à l'intérieur de la bulle de cavitation. Ils peuvent ensuite continuer leur nucléation et croissance [Yan *et al.*, 2010]. La deuxième onde de choc produite après l'écroulement de la bulle peut avoir un impact radical sur la formation des nanoparticules [Zhao *et al.*, 2007]. Cet écroulement peut, par exemple, causer le détachement mécanique de particule de la cible [Giacomo *et al.*, 2007] [Wagener *et al.*, 2010] et ainsi former une population secondaire de nanoparticules.

### Interaction des nanoparticules avec le faisceau

Après la deuxième onde de choc, le système retourne à un état physique et chimique stable. Cependant les nanoparticules peuvent subir des modifications de croissance/agglomération ou bien de fragmentation/remodelage dues à l'interaction de celles-ci avec le laser. Pour finir, l'oxydation superficielle des nanoparticules est aussi possible à cette étape [Amendola & Meneghetti, 2013]. Durant le processus d'ablation laser en milieu liquide, l'interaction entre le faisceau laser et les nanoparticules fraîchement élaborées en solution mènent notamment à des phénomènes de fragmentation [Hatling *et al.*, 2008] [Zheng *et al.*, 2007] [Callegari *et al.*, 2003] [Tsuji *et al.*, 2008] [Mafuné *et al.*, 2002] [Kabashin & Meunier, 2007] [Besner *et al.*, 2009], croissance [Zheng *et al.*, 2007] [Jin *et al.*, 2003] [Besner *et al.*, 2009], et remodelage de forme [Aguirre *et al.*, 2004] [Link *et al.*, 2000]. [Pyatenko *et al.*, 2007] des nanoparticules.

Cependant, ces phénomènes d'interaction des nanoparticules avec le faisceau laser sont étudiés indépendamment de l'ablation laser en milieu liquide. En effet, toutes les études portent sur des échantillons de solutions colloïdales préalablement synthétisées, soit par des méthodes chimiques soit par ablation laser en milieu liquide. La méthode consiste à irradier une solution colloïdale par un faisceau focalisé ou non. Le principe de fragmentation/croissance est semblable au principe d'ablation laser en milieu liquide et est représenté figure 1.6.

Ces phénomènes de fragmentation permettent entre autre la génération de nanoparticules, à partir de solutions contenant des particules micrométriques, avec un taux bien supérieur à ceux obtenus en ablation laser en milieu liquide [Yeh *et al.*, 1999] [Zhang *et al.*, 2006] [Zhang *et al.*, 2003] [Kawasaki & Masuda, 2005] [Kawasaki & Nishimura, 2006]. Différents alliages [Menéndez-Manjón *et al.*, 2013] [Malviya & Chattopadhyay, 2014] [Zhang *et al.*, 2003] [Compagnini *et al.*, 2007] ainsi que des structures coeur-coquille [Zhang

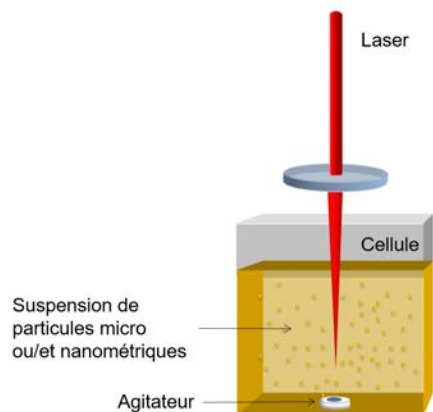


FIGURE 1.6 – Schéma du principe de base de la fragmentation/croissance de particules en suspension.

*et al.*, 2006] peuvent être élaborés par cette technique. Par ailleurs, les nanoparticules résultant de cette irradiation montrent généralement des distributions de taille plus étroite que celle seulement produite par ablation laser en milieu liquide. Deux mécanismes peuvent expliquer les modifications (fragmentation) induites sur les nanoparticules. Le premier, proposé par Takami *et al.*, est un modèle basé sur des mécanismes thermiques, tel que le chauffage, la fonte et l'évaporation [Takami *et al.*, 1999]. Ce modèle (figure 1.7) a été corroboré pour des impulsions ns et ps [Pyatenko *et al.*, 2007] [Inasawa *et al.*, 2005] et montre la production de très petites nanoparticules de taille comprise entre 3 nm et 6 nm.

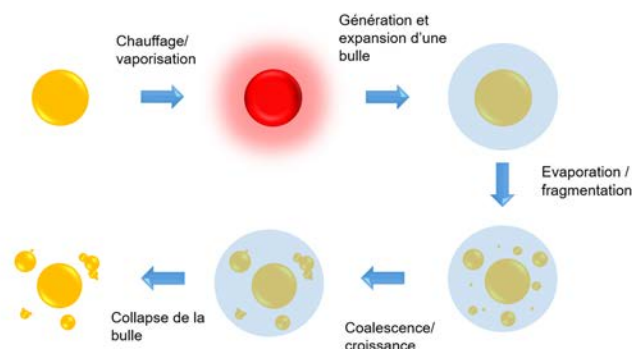


FIGURE 1.7 – Schéma de la réduction de taille des nanoparticules basé sur des mécanismes thermiques.

Le second, proposé par Kamat *et al.*, met en jeu les phénomènes d'explosion de Coulomb (figure 1.8) [Kamat *et al.*, 1998].

Il s'agit de l'excitation et l'éjection des électrons libres de la nanoparticule, qui mène alors à la formation de nanoparticules multiples. Elles subissent ensuite une fission spontanée en raison des répulsions de charges. Plus tard, Mafuné *et al.* confirme la présence de ce mécanisme durant la fragmentation de nanoparticules d'or avec un laser nanoseconde à une longueur d'onde de 355 nm. [Yamada *et al.*, 2007].

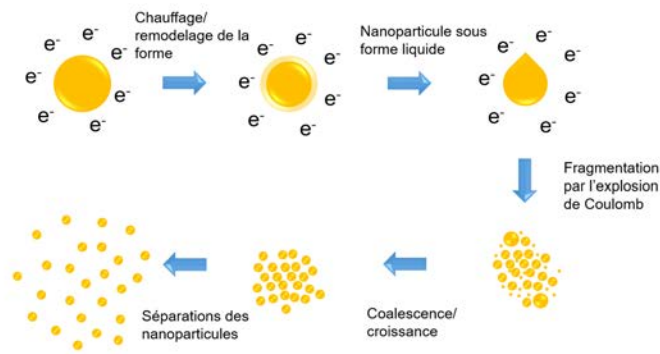


FIGURE 1.8 – Schéma de la réduction de taille des nanoparticules basé sur l'explosion de Coulomb.

### 1.3 Effets des paramètres sur les nanoparticules produites par ablation laser en milieu liquide

La complexité des phénomènes mis en jeu sur la distribution de nanoparticules et l'interdépendance des paramètres expérimentaux rendent la technique d'ablation laser en milieu liquide difficilement reproductible. Cela constitue un des inconvénients majeurs de cette technique d'élaboration. L'identification précise des paramètres les plus importants pour le contrôle de la distribution de taille de nanoparticules est ardue en raison de l'hétérogénéité des conditions expérimentales de la littérature. Les conditions expérimentales peuvent être classées selon 3 catégories :

- Les paramètres propres au laser : longueur d'onde, régime d'impulsion (ns, fs, ps), énergie, taille du spot et condition de focalisation, cadence et nombre de tirs;
- Les paramètres propres au liquide et à la cible;
- La configuration du système cible-cellule : volume de liquide, épaisseur du liquide au-dessus de la cible, agitation, rugosité de surface de la cible, vitesse de renouvellement de la surface de la cible.

#### 1.3.1 Influence des paramètres propres au laser

##### Influence de la longueur d'onde du laser

Le choix de la longueur d'onde du laser est dicté en premier lieu par les propriétés optiques de la cible. L'obtention d'un bon couplage optique entre la cible et le faisceau impose à la fois un coefficient d'absorption élevé (faible pénétration optique) et un coefficient de réflexion faible. Les systèmes laser conventionnellement utilisés pour des expériences d'ablation laser en milieu liquide opèrent dans le visible, à 532 nm, qui correspond à la deuxième harmonique du Nd-YAG [Mafuné *et al.*, 2000] [Giusti *et al.*, 2007] [Compagnini *et al.*, 2007] [Compagnini *et al.*, 2003] ou dans l'infrarouge à 1064 nm pour le laser Nd-YAG ou 800 nm pour le laser Ti-saphire [Kabashin & Meunier, 2003] [Kabashin & Meunier, 2007] [Rehbock *et al.*, 2013] [Amendola *et al.*, 2005] [Mafune *et al.*, 2003a] [Amendola *et al.*, 2007] [Amendola & Meneghetti, 2009] [Barcikowski *et al.*, 2007]. Dès lors que les nanoparticules absorbent l'énergie d'irradiation laser, elles peuvent subir de nouvelles modifications (cf. : Partie2.III. du chapitre 1). L'occurrence simultanée des deux processus, ablation et fragmentation, aboutit souvent à un élargissement de distribution de taille, à une diminution du rendement d'ablation et de taille des nanoparticules [Amendola & Meneghetti, 2009] [Tsuji *et al.*, 2001] [Sobhan *et al.*, 2010].

### Influence de la durée de l'impulsion

La durée de l'impulsion a un effet significatif sur les mécanismes d'ablation laser en milieu liquide et détermine par conséquent grandement la taille, la distribution de taille et la structure des nanoparticules. Ces mécanismes d'ablation sont différents et responsables de l'ablation de matières à « courte » (nanoseconde et picoseconde) et à « ultracourte » (femtoseconde) durée d'impulsion. En augmentant la durée de l'impulsion les mécanismes thermiques prévalent sur les mécanismes de photo-ionisation [Perez *et al.*, 2008] [Lorazo *et al.*, 2006] [Zhigilei *et al.*, 2009]. L'impulsion nanoseconde est un régime thermique (aussi appelé « hot ablation »). En effet, pendant l'ablation nanoseconde, le temps de conduction de la chaleur vers la cible crée une grande couche de matière fondue par évaporation du métal liquide [Miotello & Kelly, 1999]. Des preuves évidentes de la nature thermique de ce régime, figure 1.9, sont les marques de matière éjectée [Momma *et al.*, 1996] bordant le cratère laissé par le laser.

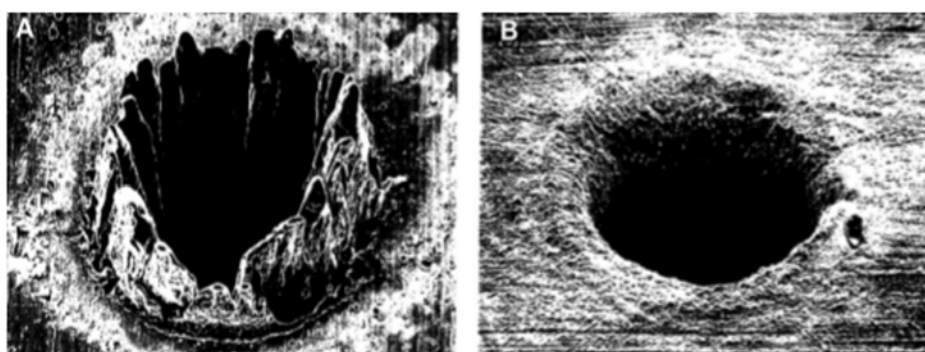


FIGURE 1.9 – Images MEB de cratères laissés par un laser à 780 nm sur la surface métallique en milieu gazeux a) 3.3 ns, 1 mJ and b) 180 fs, 70 mJ [Momma *et al.*, 1996].

Lors de l'ablation nanoseconde, les nanoparticules ont une large distribution de taille et présentent une stabilité faible [Amendola & Meneghetti, 2007] [Dolgaev *et al.*, 2002] [Compagnini *et al.*, 2002] [Elsayed *et al.*, 2013] [Kim *et al.*, 2013]. La figure 1.10 montre un exemple de nanoparticules produites par ablation laser en milieu liquide nanoseconde.

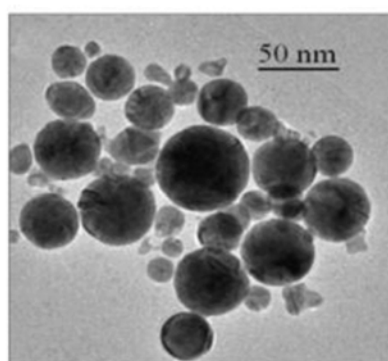


FIGURE 1.10 – Image MET de nanoparticules d'or produites par ablation laser en milieu liquide avec un laser nanoseconde (1064 nm, 9 ns, 10–20 J/cm<sup>2</sup>) [Amendola & Meneghetti, 2007].

Dans le cas du régime femtoseconde, en raison de la courte durée de l'impulsion, le processus d'ablation est considéré comme un chauffage local ultrarapide menant à une transition directe vapeur-solide. La

chaleur est conduite au réseau avec une durée de l'ordre de la picoseconde juste après la fin de l'impulsion laser. Dans ces conditions, la conduction thermique dans la cible peut être négligée. Les bords du cratère montrent une forme lisse et abrupte sans signe d'éjection de matière (figure 1.9), ce qui indique que le processus de photo-ionisation est directe et domine le processus d'ablation. Ce régime est aussi appelé « cold ablation », littéralement ablation froide. Comparativement à l'ablation nanoseconde, l'ablation femtoseconde permet la production de nanoparticules relativement petites, inférieures à 10 nm. La solution colloïdale produite en femtoseconde se caractérise par une distribution de taille étroite et est très stable [Kabashin & Meunier, 2003] [Sylvestre *et al.*, 2005]. Cependant, à haute fluence ( $< 100 \text{ J/cm}^2$ ), la population en nanoparticules présente une distribution bimodale, la taille moyenne des petites particules est autour de 5 nm à 10 nm avec une distribution de taille étroite. Pour les particules plus grandes, une taille variant de 10 nm à 80 nm est observée avec une large distribution [Kabashin & Meunier, 2003]. La figure 1.11, présente cette double distribution correspondant à une ablation femtoseconde à  $880 \text{ J/cm}^2$ .

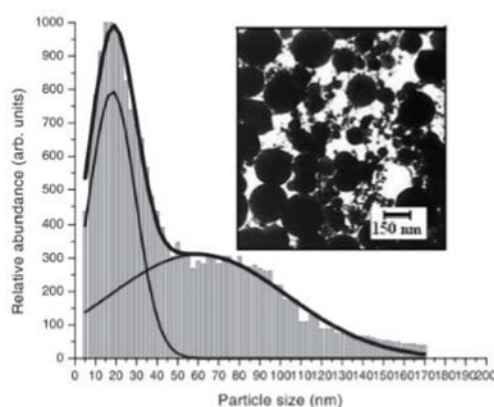


FIGURE 1.11 – Image MET et distribution de taille de nanoparticules d'or produite par un laser femtoseconde (800 nm, 120 fs,  $880 \text{ J/cm}^2$ ) [Sylvestre *et al.*, 2005].

Cette double population est visible à haute énergie car les mécanismes de photo-ionisation sont couplés aux mécanismes thermiques.

### Influence de l'énergie du laser

L'énergie est un paramètre important dans la synthèse de nanoparticules par ablation laser. A taille de tâche focale donnée, lorsque l'énergie du laser augmente la taille moyenne et la largeur de la distribution des nanoparticules augmentent tel que l'illustre la figure 1.12 dans le cas de nanoparticules d'or élaborées en régime fs [Sylvestre *et al.*, 2005] [Kabashin & Meunier, 2003].

Ces effets sont dus à la plus grande quantité de matière ablatée qui induit une concentration plus haute de nanoparticules dans la plume plasma et qui favorise de nouvelles croissances. En régime fs, la taille ainsi que la largeur de la distribution augmentent de manière monotone avec la fluence du laser. Ainsi, l'ablation de particules de petites tailles présentant une distribution étroite est favorisée à basse énergie. En régime ns [Dolgaev *et al.*, 2002], on note également une augmentation de la taille moyenne et la largeur de la distribution des nanoparticules.

### Influence de la cadence et nombre de tirs

A fluence fixe, le taux de production augmente avec la cadence de tirs. Une augmentation linéaire est observée pour des cadences de tirs inférieures au kHz [Wagener *et al.*, 2010]. Au-delà de cette limite, la période de temps entre deux tirs consécutifs devient inférieure à la durée de vie de la bulle de cavitation. Ceci a pour conséquence de diffuser le faisceau laser, en raison de la discontinuité de l'indice de réfraction du

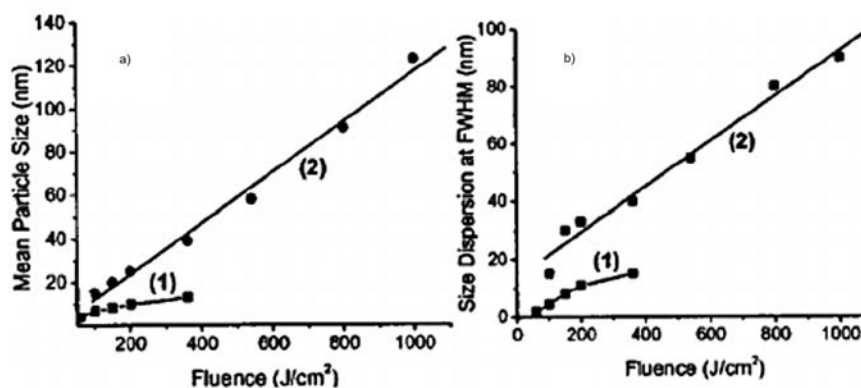


FIGURE 1.12 – a) Taille moyenne et b) largeur à mi-hauteur de la distribution 1) pour la petite et 2) pour la grande population de nanoparticules d'or produites par laser femtoseconde dans l'eau à différentes énergies [Kabashin & Meunier, 2003].

milieu de propagation, diminuant ainsi l'énergie d'exposition sur la cible. Ce problème est partiellement résolu en augmentant la vitesse de balayage sur la cible de manière à ce que deux tirs consécutifs aient lieu à une distance supérieure au rayon moyen de la bulle de cavitation. L'augmentation de la cadence de tirs a pour effet d'augmenter également la concentration locale de nanoparticules formées à proximité de la zone irradiée. La concentration importante de nanoparticules ainsi formées a pour effet de masquer la surface de la cible au laser. Cet effet tend à favoriser l'agrégation et la coalescence des nanoparticules et par conséquent, à augmenter la taille moyenne des nanoparticules. Le nombre de tirs laser est proportionnel à la durée d'ablation. Il correspond au produit de la durée de l'expérience (en secondes) multipliés par la cadence de tirs. La concentration des particules devrait donc augmenter avec le nombre de tirs. Cependant, le taux de production ainsi que la distribution des nanoparticules en fonction du nombre de tirs varient de manière moins évidente. En effet, un grand nombre d'impulsion laser peut donner lieu à une évolution morphologique et chimique de la surface de cible [Mafune *et al.*, a]. Ces deux processus sont favorisés par la température élevée et la pression produite pendant le processus d'ablation laser. Pour obtenir des conditions d'ablation identiques, il est essentiel de déplacer continuellement la cible pour éviter l'ablation de la même zone. A haute cadence de tirs, l'ablation laser en milieu liquide peut mener à l'augmentation de la concentration locale de nanoparticules dans le volume près de la cible, ce qui maximise leurs interactions avec le faisceau laser ainsi que les phénomènes de coalescence et d'agglomération. Ceci mène généralement à la diffusion de la lumière et l'absorption ainsi qu'à un élargissement de la distribution de taille des nanoparticules. Une des solutions possibles est l'utilisation d'une cellule à flot continu qui permettent l'évacuation rapide des nanoparticules présentes devant la cible [Barcikowski *et al.*, 2007].

### 1.3.2 Influence de la nature du liquide et de la cible

De nombreuses études [Mafune *et al.*, a] [Amendola & Meneghetti, 2013] [Kabashin & Meunier, 2003] ont porté sur la nature du solvant qui influence la distribution de taille et les propriétés optiques des nanoparticules. La figure 1.13 présente un tableau résumant les résultats obtenus après ablation d'une cible d'or et d'argent, par ablation laser nanoseconde à une énergie de  $10 \text{ J/cm}^2$  à la longueur d'onde fondamentale [Amendola & Meneghetti, 2013].

La nature du solvant a également une grande influence sur la chimie de surface des nanoparticules. Dans le cas de l'ablation laser d'or dans de l'eau, la présence de groupements  $\text{Au-O}^-$  [Sylvestre *et al.*, 2004] [Sylvestre *et al.*, 2004] [Muto *et al.*, 2007], liés à l'oxydation de l'or par l'eau, a été identifiée à la surface des nanoparticules formées. Ces groupements de surface seraient à l'origine de la stabilité naturelle des solutions colloïdales obtenues par ablation laser en milieu liquide. Ce résultat met en évidence l'importance de

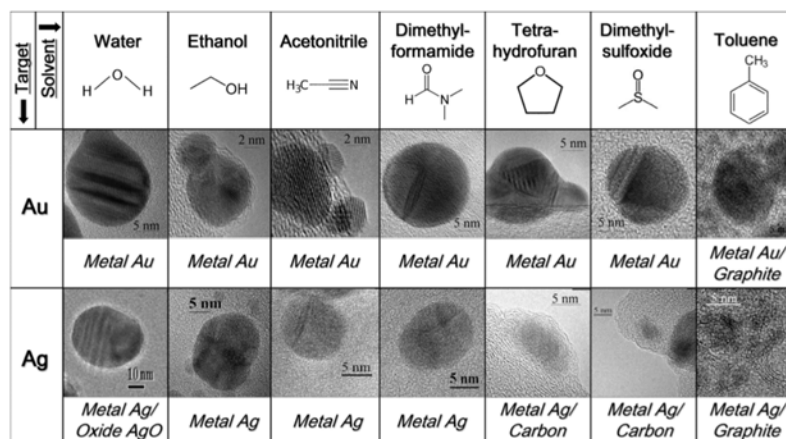


FIGURE 1.13 – Image adapté de la référence [Amendola & Meneghetti, 2013] correspondant aux images TEM et nature des nanoparticules d'or et d'argent produites par ablation laser dans différents solvants.

la proportion entre la matière enlevée et le solvant qui a une grande influence sur la nature des nanoparticules produites. Comme dans l'eau, l'éthanol ( $C_2H_6O$ ), le tétrahydrofurane ( $C_4H_8O$ ), le diméthylsulfoxyde ( $C_2H_6OS$ ), l'acétonitrile ( $C_2H_3N$ ) et le diméthylformamide ( $C_3H_7NO$ ), les nanoparticules d'or sont cristallisées [Amendola *et al.*, 2006] [Compagnini *et al.*, 2003]. Cependant, dans des solvants organiques la synthèse donne lieu à la formation de nanoparticules présentant, en général, des tailles moyennes plus faibles ainsi qu'une plus grande fraction de particules non sphériques. Ceci peut s'expliquer par l'influence des molécules du solvant et/ou leurs produits de dégradation sur le processus de croissance des nanoparticules. Compagnini *et al.* [Compagnini *et al.*, 2008] [D'Urso *et al.*, 2009] ont montré la présence de polyynes qui peuvent s'adsorber sur la surface de la nanoparticule. Dans des solvants organiques tels que l'acétone ou l'éthanol, la présence de produits de dégradation du solvant tels que des enolates ou alcoolates à la surface des nanoparticules contribuent également à la stabilité de la solution colloïdale obtenue [Giorgetti *et al.*, 2012] [Cristoforetti *et al.*, 2012]. Dans un cas plus extrême, ce processus de dégradation du solvant peut mener à la formation d'une coquille de graphite entourant la nanoparticule comme dans le cas l'ablation laser en milieu liquide de l'or dans le toluène [Amendola *et al.*, 2005].

Dans le cas de l'argent, les différences observées sont particulièrement intéressantes. En effet, l'argent est un métal noble avec des propriétés chimiques et physiques très semblables à l'or. Cependant, le potentiel standard de réduction du couple  $Ag^+/Ag$  est de 0.80 eV tandis qu'il est de 1.69 eV pour le couple  $Au^+/Au$ . L'ablation laser de l'argent dans de l'eau montre la formation de nanoparticules cristallisées d'argent avec une couche de passivation assez mince d'oxyde d'argent ( $Ag_2O$ ). L'épaisseur de cette couche augmente avec le vieillissement de la solution [Amendola & Meneghetti, 2009]. Lorsque l'ablation laser d'argent est exécutée dans l'éthanol, l'acétonitrile, ou encore le diméthylformamide, les résultats obtenus sont comparables à l'or. En effet, les nanoparticules d'argent produites sont cristallisées avec une taille moyenne inférieure à celles obtenues dans l'eau (figure 1.13) [Werner *et al.*, 2008] [Compagnini *et al.*, 2002] [Amendola *et al.*, 2007]. Ces résultats suggèrent que les sous-produits des composés organiques empêchent la croissance des nanoparticules plus efficacement que l'oxydation superficielle. Dans le tétrahydrofurane, une coquille amorphe autour des nanoparticules d'argent est observée [Amendola *et al.*, 2007] [Amendola *et al.*, 2010] [Schwenke *et al.*, 2011]. La taille des nanoparticules d'argent produite dans le tétrahydrofurane est comparable avec celles obtenues dans les autres solvants organiques. Nous pouvons donc penser que la formation de la coquille amorphe est développée dans la dernière étape de la formation des nanoparticules. Les nanoparticules sont probablement toujours assez chaudes pour promouvoir la pyrolyse du solvant. Dans le cas du diméthylsulfoxyde, la dégradation du solvant a lieu pendant la formation des nanoparticules d'argent. En effet, la formation d'une coquille amorphe de forte épaisseur est visible [Amendola *et al.*, 2007]. Différents résultats sont observés par ablation laser de l'or et de l'argent dans le diméthylsulfoxyde et le

tétrahydrofurane, les deux métaux ne doivent pas avoir la même affinité avec le solvant. En effet, l'argent a tendance à s'oxyder, il est donc possible que la concentration des espèces oxydantes dans la plume plasma soit inférieure pendant l'ablation de l'argent par rapport à l'or. Une concentration inférieure en oxygène peut influencer la réaction des molécules du solvant ainsi que les conditions de pression durant l'ablation laser. Quelques auteurs ont rapporté que l'ablation laser picoseconde de l'argent dans le tétrahydrofurane produit des nanoparticules sans coquille amorphe [Schwenke *et al.*, 2011]. Ces informations suggèrent que la formation de coquille amorphe peut être liée à l'accumulation de sous-produits en solution (et non sur la cible). La concentration des sous-produits est réduite lors de l'utilisation d'un laser avec une impulsion plus courte car les effets thermiques sont moins favorisés et les impulsions laser ne se chevauchent pas avec la plume plasma. Dans le cas du toluène et du chloroforme les résultats sont aussi analogues à ceux rapportés dans le cas de l'ablation laser d'or [Salmaso *et al.*, 2009] [Compagnini *et al.*, 2002].

### 1.3.3 Influence de la configuration du système cible-cellule

Peu d'études ont été réalisées sur l'optimisation de la conception des systèmes cellule-cible pour l'ablation laser en milieu liquide. La figure 1.14 représente une chronologie des différents systèmes utilisés depuis le premier dispositif utilisé par l'équipe de Cotton jusqu'à maintenant.



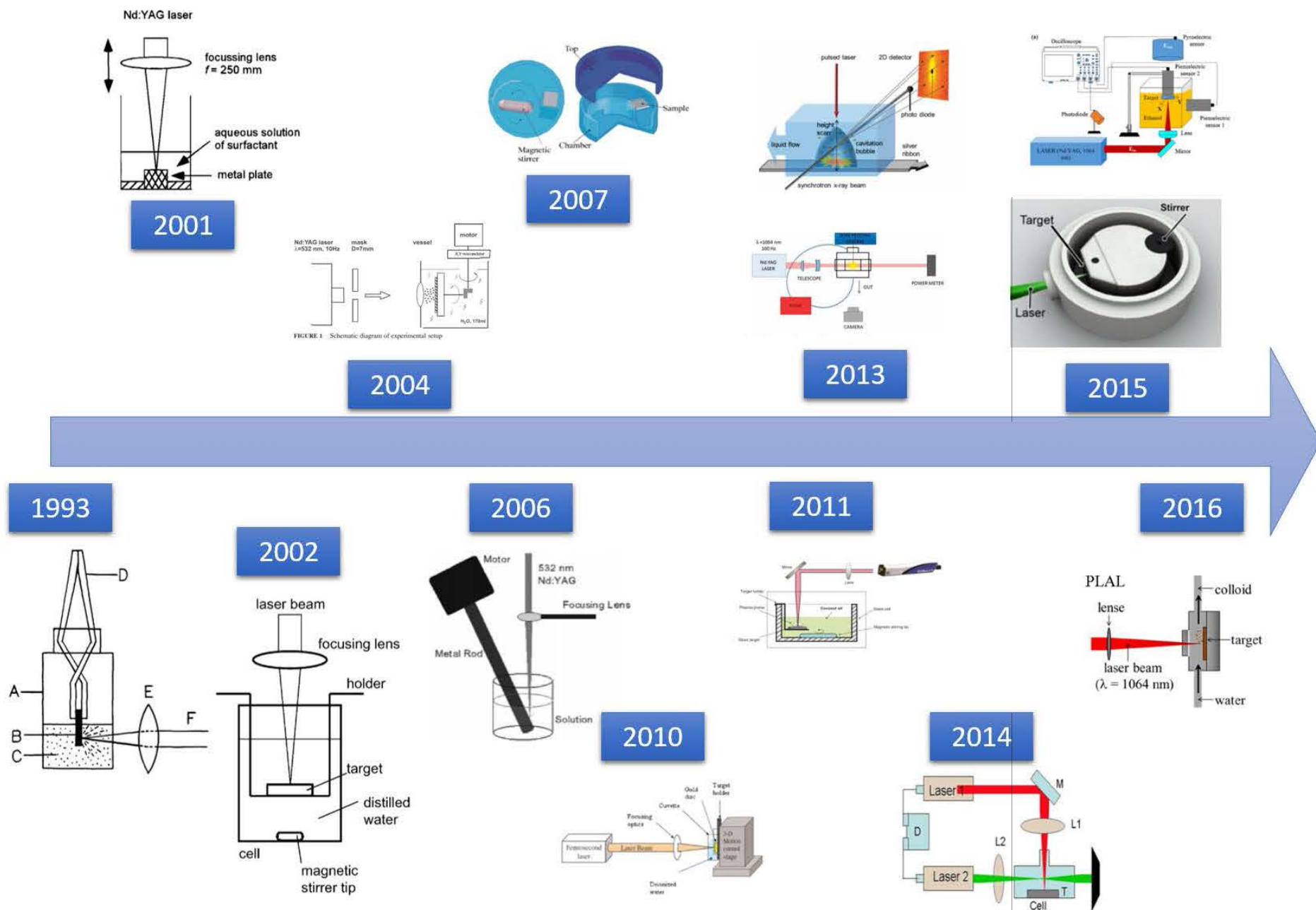


FIGURE 1.14 – Chronologie des différents système d’ablation laser.

Le système le plus simple et le plus fréquent rencontré dans la littérature [Mafuné *et al.*, 2000][Tsuji *et al.*, 2001] [Sylvestre *et al.*, 2004] [Amendola & Meneghetti, 2009], consiste en l'illumination dans la direction verticale, d'une cible métallique placée au fond d'une cuve remplie de liquide. Généralement, la couche de liquide sur la cible est fixée à quelques dizaines de millimètres pour limiter l'absorption du laser par les nanoparticules. Le faisceau laser est focalisé sur la cible grâce à l'utilisation d'optique appropriée pour produire une ablation et la génération de nanoparticules. La cuve est montée sur des tables qui se déplacent pour permettre le rafraîchissement de la surface de la cible pendant la procédure d'ablation et ainsi pour éviter le creusement excessif de la cible. Le mouvement de la cuve génère des perturbations sur l'interface air/liquide. L'oscillation de la surface peut produire des fluctuations de l'illumination du faisceau laser sur la surface de la cible et ainsi causer des problèmes de répétabilité [Sobhan *et al.*, 2010]. Lors de l'utilisation de solvants volatiles [Sajti *et al.*, 2010], la distance de liquide couvert par le laser fluctue grandement pendant la procédure d'ablation. En effet, cette distance est significative et peut influencer la distribution de taille des nanoparticules. Plusieurs auteurs [Sobhan *et al.*, 2010] [Sajti *et al.*, 2010] [Pyatenko *et al.*, 2004] [Menéndez-Manjon *et al.*, 2010] [Chen & Yeh, 2002], ont adopté une configuration horizontale. La cible métallique est illuminée de manière horizontale par une des fenêtres de la cellule qui est remplie de liquide. Pocházka et al. [Prochazka *et al.*, 1997] utilise une cible plate d'argent, verticalement immergée au centre d'une cellule en quartz remplie de liquide. Sobhan et al. [Sobhan *et al.*, 2010] utilise une configuration semblable en régime femtoseconde mais cette fois-ci la cellule est fixée sur une table qui se déplace sur trois axes. Cette configuration surmonte les problèmes de mouvement superficiel du liquide et assure un contrôle précis de la distance couverte par le laser dans le liquide. Ces deux paramètres jouent un rôle significatif tant dans la productivité que dans la distribution de taille des nanoparticules [Sobhan *et al.*, 2010] [Sajti *et al.*, 2010]. Par ailleurs, l'ablation en configuration horizontale est généralement beaucoup plus efficace que l'ablation en configuration verticale car cette approche permet notamment une agitation des espèces présentes devant la cible. Elle favorise aussi le déplacement des bulles de gaz hors de la zone de propagation et augmente ainsi la transmission du faisceau laser vers la cible. Procházka et al. [Prochazka *et al.*, 1997] montrent que lorsque le liquide est agité, ceci permet une augmentation du rendement d'ablation et une réduction de la taille de nanoparticules moyennes. Ils expliquent ces résultats par une augmentation de la quantité de nanoparticules présentes devant le faisceau laser ce qui promeut le processus de fragmentation. Barcikowski et al. [Barcikowski *et al.*, 2007], utilise des impulsions ultracourtes (ps et fs) à hautes répétitions, ils montrent que l'ablation exécutée avec agitation, augmente aussi bien la productivité que la reproductibilité comparée à des conditions stationnaires. À cette fin, l'équipe de Barcikowski a développé une cellule à flot continu [Wagener *et al.*, 2013] [Messina *et al.*, 2013]. Cette cellule permet au liquide après ablation d'être renouvelé directement devant la cible. Ils expliquent leurs résultats par le déplacement rapide de nanoparticules et des bulles pendant la procédure d'ablation. La configuration du système cible-cellule est un autre point très important souvent ignoré par les auteurs. Pourtant ces paramètres ont une influence autant sur les distributions de taille de nanoparticules générées que sur les paramètres laser utilisés. Besner [Besner, 2010] est le premier auteur à faire mention des problèmes de géométrie de cellule d'ablation. Il montre que les paramètres tel que le volume total, le rapport surface-volume, l'épaisseur de la couche liquide surnageant la cible et l'agitation influent sur les résultats de l'ablation laser en milieu liquide dans le cas de fluences identiques. En effet, ces paramètres induisent notamment :

- La mobilité des espèces ablatées dans le liquide;
- Le recouvrement des espèces ablatées et des espèces en solution d'une impulsion à l'autre;
- Les interactions secondaires entre les espèces en solutions et le faisceau laser.

L'absorption et la diffusion induite par les nanoparticules et par les bulles de gaz créées lors du procédé laser, modifient grandement la transmission de l'énergie vers la surface de l'échantillon, ce qui a un impact considérable sur les taux d'ablation. La figure 1.15 montre les différentes configurations étudiées par Besner dans le cas d'un système d'ablation verticale.

La première configuration admet une plus grande interaction entre les particules présentes en solution

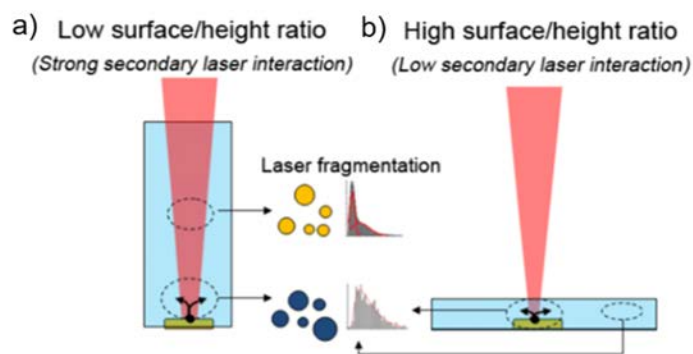


FIGURE 1.15 – Effet de la géométrie sur la taille des nanoparticules produites par ablation laser [Besner, 2010].

et le faisceau laser, ce qui entraîne une diminution de la population de grande particule. Dans le cas de la seconde configuration, la population de grandes nanoparticules vient élargir la distribution de taille des nanoparticules. L'influence de l'interaction secondaire entre les nanoparticules fraîchement produites et le faisceau laser a une importance dans le contrôle et la distribution de taille des nanoparticules. Très récemment, la géométrie de la cible a fait l'objet de deux études [Scaramuzza *et al.*, 2016] [Kohsakowski *et al.*, 2016]. Dans la première, Scaramuzza *et al.* [Scaramuzza *et al.*, 2016] ont constaté que la taille moyenne des nanoparticules dépend de l'épaisseur de la cible. De plus, ils ont observé que la distribution de taille des nanoparticules est réduite lorsque la géométrie de la cible est limitée dans la direction transversale au faisceau laser (figure 1.16).

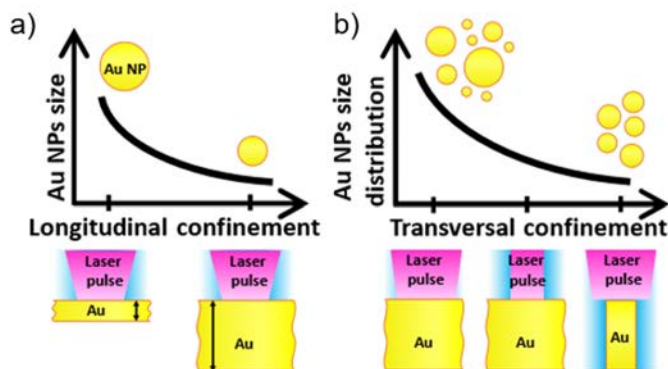


FIGURE 1.16 – Représentation schématique des phénomènes de confinement a) longitudinale et b) transversale d'une cible sur la taille et la distribution de taille des nanoparticules produites [Scaramuzza *et al.*, 2016].

Dans la seconde étude, [Kohsakowski *et al.*, 2016] plusieurs configurations de géométrie de cible sont utilisées et n'ont montré aucune différence dans les mécanismes de la dynamique de la bulle de cavitation. Les principales différences ont eu lieu dans le phénomène d'écrasement de cette bulle (figure 1.17).

Les auteurs ont observé que le taux de production en nanoparticules est beaucoup plus important dans le cas d'une cible en forme de fil que dans le cas d'une cible massive.

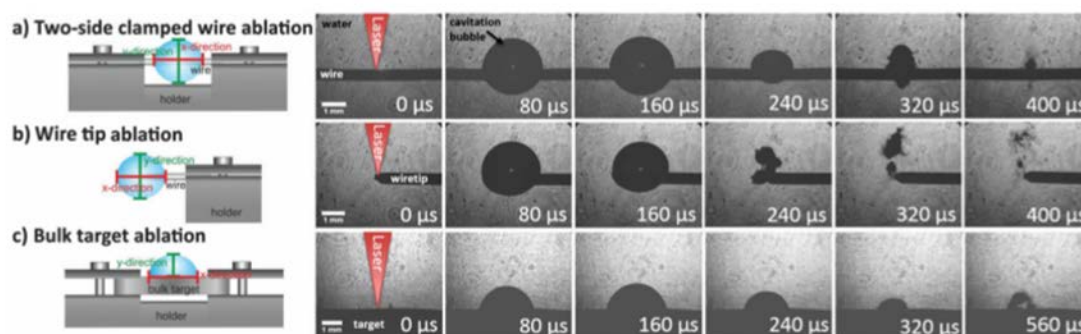


FIGURE 1.17 – Représentation et images d'une bulle de cavitation sur un fil serré à a) deux côtés, b) un côté ainsi qu'une c) une cible massive [Kohsakowski *et al.*, 2016] .

## 1.4 Conclusion

Ce premier chapitre introduit l'état de l'art de l'ablation laser en milieu liquide. Le principe ainsi que les mécanismes de formation de nanoparticules sont détaillés. Bien que son principe soit simple, l'ablation laser implique des processus physiques et chimiques complexes. Les avantages de cette technique sont nombreux, comme la biocompatibilité, la pureté, l'adaptabilité, la stabilité ainsi que la fonctionnalisation des nanoparticules. La synthèse de nanoparticules par ablation laser en milieu liquide est devenue une alternative viable pour la synthèse de nanomatériaux. Cependant, des inconvénients majeurs en termes de répétabilité/ reproductibilité, de production et de contrôle de forme et de taille en font une technique encore peu développée du point de vue commercial. La résolution de ces limitations est donc un enjeu majeur dans la production de nanoparticules et pourrait augmenter l'attrait de cette méthode comparativement aux méthodes chimiques classiques. Les travaux de cette thèse visent à concevoir un nouveau système d'ablation laser en milieu liquide au sein du laboratoire. L'amélioration des limitations de l'ablation laser en milieu liquide par un procédé nanoseconde sera donc l'un des objectifs principaux proposés dans cette thèse. L'étude systématique des paramètres laser, solvant, le système cellule-cible sur la taille, la forme et la composition des nanoparticules permettra l'optimisation ainsi que le développement du système d'élaboration afin d'obtenir des conditions expérimentales qui permettent de pallier les inconvénients de la technique.

## 1.5 Références

- Aguirre, C. M., Moran, C. E., Young, J. F., & Halas, N. J. (2004). *Journal of Physical Chemistry B*, **108** (22), 7040–7045. [20](#)
- Aiken, J. & Finke, R. (1999). *Journal of molecular catalysis A-Chemical*, **145** (144). [8](#)
- Amans, D., Diouf, M., Lam, J., Ledoux, G., & Dujardin, C. (2016). *Journal of Colloid and Interface Science*, . [12](#)
- Amans, D., Malaterre, C., Diouf, M., Mancini, C., Chaput, F., Ledoux, G., Breton, G., Guillin, Y., Dujardin, C., Masenelli-Varlot, K., & Perriat, P. (2011). *Journal of physical chemistry C*, **115** (12), 5131–5139. [12](#)
- Amendola, V. & Meneghetti, M. (2007). *Journal of Materials Chemistry*, **17** (44), 4705–4710. [iii](#), [23](#)
- Amendola, V. & Meneghetti, M. (2009). *Physical Chemistry Chemical Physics*, **11** (20), 3805–3821. [14](#), [22](#), [26](#), [29](#)

- Amendola, V. & Meneghetti, M. (2013). *Physical Chemistry Chemical Physics*, **15**, 3027–3046. [iii](#), [20](#), [25](#), [26](#)
- Amendola, V., O.Bakrand, & F.Stellacci (2010). *Plasmonics*, **5**, 85–97. [26](#)
- Amendola, V., Polizzi, S., & Meneghetti, M. (2006). *Journal of Physical Chemistry B*, **110**, 7232–7237. [26](#)
- Amendola, V., Polizzi, S., & Meneghetti, M. (2007). *Langmuir*, **23** (12), 6766–6770. [22](#), [26](#)
- Amendola, V., Rizzi, G. A., Polizzi, S., & Meneghetti, M. (2005). *Journal of Physical Chemistry B*, **109** (49), 23125–23128. [22](#), [26](#)
- An, W. W., Miao, J. P., & Zhang, Z. G. (2006). *Chemical Physics Letters*, **423** (4-6), 386–389. [12](#)
- Barcikowski, S., Menendez-Manjon, A., Chichkov, B. N., Brikas, M., & Raciukaitis, G. (2007). *Applied Physics Letters*, **91** (8), 083113. [22](#), [25](#), [29](#)
- Besner, S. (2010). *Synthèse de nanoparticules plasmoniques par laser femtoseconde en milieu liquide pour des applications biomédicales*, (Thèse de doctorat), Université de montréal. [iii](#), [29](#), [30](#)
- Besner, S., Kabashin, A., Winnik, F., & Meunier, M. (2009). *Journal of Physical Chemistry C*, **113** (22), 9526–9531. [12](#), [20](#)
- Besner, S. & Meunier, M. (2010). *Journal of Physical Chemistry C*, . [14](#)
- Boisselier, E. & Astruc, D. (2009). *Chemical Society Reviews*, **38**, 1759. [8](#)
- Bradley, J. (1994). *The chemistry of transition metal colloids*, , 459–544. [8](#)
- Brust, M., Walker, M., D. Bethell, D. J. S., & Kiely, C. J. (1994). *Chemical Communications*, **801**. [8](#), [9](#), [14](#)
- Callegari, A., Tonti, D., & Chergui, M. (2003). *Nano Letters*, **3** (11), 15651568. [20](#)
- Chen, Y. H. & Yeh, C. S. (2002). *Colloids and Surfaces A*, **197** (133). [29](#)
- Compagnini, G., Messina, E., Puglisi, O., & Nicolosi, V. (2007). *Applied Surface Science*, **254** (4), 1007–1011. [12](#), [20](#), [22](#)
- Compagnini, G., Patane, G., D'Urso, L., Puglisi, O., Cataliotti, R. S., & Pignataro, B. (2008). *Journal of Physical Chemistry C*, **112**, 20301–20306. [26](#)
- Compagnini, G., Scalisi, A. A., & Puglisi, O. (2002). *Physical Chemistry Chemical Physics*, **4** (12), 2787–2791. [23](#), [26](#), [27](#)
- Compagnini, G., Scalisi, A. A., & Puglisi, O. (2003). *Journal of Applied Physics*, **94** (12), 7874–7877. [22](#), [26](#)
- Cristoforetti, G., Pitzalis, E., Spiniello, R., Ishak, R., Giammanco, F., Muniz-Miranda, M., & Caporali, S. (2012). *Applied Surface Science*, **258**, 3289. [26](#)
- Demortiere, A. & Petit, C. (2007). *Langmuir*, **23** (16). [10](#)
- Dolgaev, S., Simakin, A., Voranov, V., Shafeer, G., & Bozon-Verduraz, F. (2002). *Applied Surface Science*, **186** (546-551). [23](#), [24](#)
- Dreaden, E. C., Alkilany, A. M., Haung, X., Murphy, C. J., & El-Sayed, M. A. (2012). *Chemical Society Reviews*, **41**, 2740. [8](#)
- D'Urso, L., Grasso, G., Messina, E., Bongiorno, C., Scuderi, V., Scalese, S., Puglisi, O., Spoto, G., & Compagnini, G. (2009). *Journal of Physical Chemistry C*, **114**, 907–915. [26](#)

- Elsayed, K. A., Imam, H., Ahmed, M. A., & Ramadan, R. (2013). *Optics and Laser Technology*, **45**, 495–502. [23](#)
- Faraday (1861). *Philosophical Transactions of the Royal Society*, **151** (183). [8](#), [9](#)
- Frens, G. (1973). *Nature Physics*, **241**, 20–22. [8](#), [9](#)
- Giacomo, A. D., Bonis, A. D., Dell'Aglio, M., Pascale, O. D., Gaudiuso, R., Orlando, S., Santagata, A., Senesi, G., Taccogna, F., & Teghil, R. (2011). *Journal of Physical Chemistry C*, **115**, 5123–5130. [18](#)
- Giacomo, A. D., Dell'Aglio, M., Pascale, O. D., & Capitelli, M. (2007). *Spectrochimica Acta Part B*, **62** (8), 721–738. [18](#), [20](#)
- Giersieg, M. & Mulvaney, P. (1993). *Langmuir*, **9**, 3408. [9](#)
- Giorgetti, E., Muniz-Miranda, M., Marsili, P., Scarpellini, D., & Giammanco, F. (2012). *Journal of Nanoparticle Research*, **14**, 1–13. [26](#)
- Giusti, A., Giorgetti, E., Laza, S., Marsili, P., & Giammanco, F. (2007). *Journal of Physical Chemistry C*, **111** (41), 14984–14991. [22](#)
- Glavee, G., Klabunde, K., Sorensen, C., & Hadjipanayis, G. (1993). *Inorganic chemistry*, **32**, 474–477. [10](#)
- Gupta, N., Singh, H. P., & Sharma, R. K. (2010). *Colloids and Surfaces A*, **367**, 102–107. [10](#)
- Hatling, T., Alaverdyan, Y., Wenzell, M. T., Kullock, R., Kall, M., & Eng, L. M. (2008). *Journal of Physical Chemistry C*, **112** (13), 4920–4924. [20](#)
- Haynes, W. (2012). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, . [20](#)
- Heath, J. R. & Leff, C. M. K. D. (1997). *Journal of Physical Chemistry B*, **101** (2), 189–197. [10](#)
- Henglein, A. (1993). *Journal of physical chemistry*, **97**, 5470–5471. [10](#), [11](#)
- Henglein, A., Holzwarth, A., & Janata, E. (1993). *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry chemical physics*, **97**, 1429–1434. [11](#)
- Hiramatsu, H. & Osterloh, F. E. (2004). *Chemistry of Matererials*, **16** (13), 2509–2511. [10](#), [14](#)
- Ibrahimkutty, S., Wagener, P., Menzel, A., Plech, A., & Barcikowski, S. (2012). *Applied Physics Letters*, **101** (10), 103104. [20](#)
- Ibrahimkutty, S., Wagener, P., Rolo, T. D. S., Karpov, D., Menzel, A., Baumbach, T., Barcikowski, S., & Plech, A. (2015). *Scientif Report*, **5**, 16313. [18](#)
- Inasawa, S., Sugiyama, M., & Yamaguchi, Y. (2005). *Journal of Physical Chemistry B*, **109** (19), 9404–9410. [21](#)
- Itina, T. E. (2011). *Journal of Physical Chemistry C*, **115** (12), 5044–5048. [18](#), [20](#)
- Jana, N. R. & Peng, X. G. (2003). *Journal of the American Chemical Society*, **125** (47), 14280–14281. [10](#), [14](#)
- Jin, R. C., Cao, Y. C., Hao, E. C., Metraux, G. S., Schatz, G. C., & Mirkin, C. A. (2003). *Nature*, **425** (6957), 487–490. [20](#)
- Johnson, P. B. & Christy, R. W. (1972). *Phys. Review B*. **6** (12), 4370–4379. [1](#), [16](#)
- Kabashin, A. V. & Meunier, M. (2007). *Journal of Physics : Conference Series*, **59** (1), 354–359. [20](#), [22](#)
- Kabashin, A. V. & Meunier, M. M. (2003). *Journal of Applied Physics*, **94** (12), 7941–7943. [iii](#), [22](#), [24](#), [25](#)
- Kamat, P. V., Flumiani, M., & Hartland, G. V. (1998). *Journal of Physical Chemistry B*, **102** (17), 3123–3128. [21](#)

- Kanninen, P., Johans, C., Merta, J., & Kontturi, K. (2008). *Journal of Colloid and Interface Science*, **318** (1), 88–95. [10](#)
- Kawasaki, H., Nishimura, K., & Arakawa, R. (2007). *Journal of Physical Chemistry C*, **111**, 2683–2690. [9](#)
- Kawasaki, M. & Masuda, K. (2005). *Journal of Physical Chemistry B*, **109** (19), 9379–9388. [20](#)
- Kawasaki, M. & Nishimura, N. (2006). *Applied Surface Science*, **253** (4), 2208–2216. [20](#)
- Khan, Z., Al-Thabaiti, S. A., El-Mossalamy, E. H., & Obaid, A. Y. (2009). *Colloids Surfaces B*, **73**, 284–288. [9](#)
- Khanna, P. K., Gokhale, R., Subbarao, V. V. V. S., Vishwanath, A. K., Das, B. K., & Satyanarayana, C. V. V. (2005). *Materials Chemistry and Physics*, **92**, 229–233. [9](#)
- Kim, K. K., Kwon, H. J., Shin, S. K., Song, J. K., & Park, S.-M. (2013). *Chemical Physics Letters*, **588**, 167–173. [23](#)
- Kimling, J., Maier, M., Okenve, B., Kotaidis, V., Ballot, H., & Plech, A. (2006). *Journal of physical chemistry B*, **110**, 3128–3136. [8](#), [9](#), [14](#)
- Kohsakowski, S., Goëkce, B., Tanabe, R., Wagener, P., Plech, A., Ito, Y., & Barcikowski, S. (2016). *Physical Chemistry Chemical Physics*, . [iii](#), [30](#), [31](#)
- Korgel, B. A., Fullam, S., Connolly, S., & Fitzmaurice, D. (1998). *Journal of Physical Chemistry B*, **102** (43), 8379–8388. [10](#)
- Kumar, B., Yadav, D., & Thareja, K. R. (2011). *Journal of Applied Physics*, **110** (7). [18](#)
- Kumar, C., Hormes, J., , & Leuschner, C. (2005). *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry chemical physics*, . [8](#)
- Lam, J., Lombard, J., Dujardin, C., Ledoux, G., Merabia, S., & Amans, D. (2016). *Applied Physics Letters*, **108**, 074104. [18](#)
- Ledoux, G., Amans, D., Dujardin, C., & Masenelli-Varlot, K. (2009). *Nanotechnology*, **20** (44), 445605. [12](#)
- Leff, D. V., Brandt, L., & Heath, J. R. (1996). *Langmuir*, **12**, 4723–4730. [10](#)
- Lida, Y., Tsuge, A., Uwanimo, Y., Morikawa, H., & Ishizuka, T. (1991). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **6** (7), 541–544. [8](#), [11](#)
- Link, S., Burda, C., Mohamed, M. B., Nikoobakht, B., & El-Sayed, M. A. (2000). *Physical Review B*, **61** (9), 6086–6090. [20](#)
- Liu, P., Cui, H., Wang, C. X., & Yang, G. W. (2010). *Physical Chemistry Chemical Physics*, **12**, 3942. [8](#)
- Liu, P., Liang, C., Ling, X., Wang, C. X., & Yang, G. (2011). *ACS Nano*, **5**, 4748. [8](#)
- Liu, P., Wang, C., Chen, X., & Yang, G. (2008). *Journal of Physical Chemistry C*, **112**, 13450. [14](#)
- Lorazo, P., Lewis, L., & Meunier, M. M. (2006). *Physical Review B*, **73** (13), 134108. [23](#)
- Lorazo, P., Lewis, L. J., & Meunier, M. (2003). *Physical Review Letters*, **91**, 225502. [iii](#), [17](#)
- Mafuné, E., Kohno, J., Takeda, Y., Kondow, T., & Sawabe, H. (2000). *Journal of physical chemistry B*, **104** (39), 9111–9117. [13](#), [22](#), [29](#)
- Mafuné, E., Kohno, J. Y., Takeda, Y., & Kondow, T. (2002). *Journal of Physical Chemistry B*, **106** (31), 7575–7577. [20](#)

- Mafune, F., Kohno, J., Takeda, Y., & Kondow, T. (2003a). *Journal of physical chemistry B*, **107** (46), 12589–12596. [12](#), [22](#)
- Mafune, F., Kohno, J., Takeda, Y., & Kondow, T. (2003b). *Journal of physical chemistry B*, **107** (18), 4218–4223. [12](#)
- Mafune, F., Kohno, J. Y., Takeda, Y., Kondow, T., & Sawabe, H. (a). *Journal of Physical Chemistry B*, **105** (22), 5114–5120. [13](#), [25](#)
- Malviya, K. D. & Chattopadhyay, K. (2014). *Journal of physical chemistry C*, **118**, 13228–13237. [12](#), [20](#)
- Menéndez-Manjón, A., Schwenke, A., Steinke, T., Meyer, M., Giese, U., Wagener, P., & Barcikowski, S. (2013). *Applied Physics A*, **110** (2), 343–350. [12](#), [20](#)
- Menéndez-Manjón, A., Chichkov, B., & Barcikowski, S. (2010). *Journal of Physical Chemistry C*, **114**, 2499. [29](#)
- Messina, G. C., Wagener, P., Streubel, R., Giacomo, A. D., Santagata, A., Compagnini, G., & Barcikowski, S. (2013). *Physical Chemistry Chemical Physics*, **15**, 3093–3098. [29](#)
- Miotello, A. & Kelly, R. (1999). *Applied Physics A*, **69** (S1), 67–73. [17](#), [23](#)
- Momma, C., Chichkov, B. N., Nolte, S., von Alvensleben, E., Tünnermann, A., Welling, H., & Wellegehausen, B. (1996). *Optics Communications*, **129**, 134–142. [iii](#), [16](#), [23](#)
- Muto, H., Yamada, K., Miyajima, K., & Mafuné, F. (2007). *Journal of Physical Chemistry C*, **111** (46), 17225. [12](#), [25](#)
- Neddersen, J., Chumanov, G., & Cotton, T. (1993). *Applied Spectroscopy*, **47**, 1959–1964. [10](#), [11](#)
- Nichols, W. T., Sasaki, T., & Koshizaki, N. (2006). *Journal of Applied Physics*, **100** (11), 114911. [20](#)
- Nikoobakht, B. & El-Sayed, M. A. (2003). *Chemistry of Materials*, **15** (10), 1957–1962. [14](#)
- Nolt, S., Momma, C., Jacobs, H., Tunnermann, A., Chichkov, B., Wellegehausen, B., & Welling, H. (1997). *Journal of the Optical Society of America B*, **14** (10), 2716–2722. [17](#)
- Nui, K. Y., Yang, J., Kucinic, S. A., Sun, J., Li, H., & Du, X. W. (2010). *Journal of the American Chemical Society*, **132**, 9814. [14](#)
- Nune, S. K., N. Chanda, R. S., Katti, K., Kulkarni, R. R., Thilakavathy, S., Mekapothula, S., Kannan, R., & Katti, K. V. (2009). *Journal of Materials Chemistry*, **19**, 2912–2920. [10](#)
- Onodera, Y., Nunokawa, T., Odawara, O., & Wada, H. (2013). *Journal of Luminescence*, **137**, 220–224. [12](#)
- Palik, E. D. (1998). *Handbook of optical constants of solids*, . [1](#), [16](#)
- Perala, S. & Kumar, S. (2013). *Langmuir*, **29** (31), 9863–9873. [8](#), [9](#), [14](#)
- Perez, D., Béland, L., Deryng, D., Lewis, L., & Meunier, M. M. (2008). *Physical Review B*, **77** (1), 014108. [23](#)
- Pillai, Z. S. & Kamat, P. V. (2004). *Journal of Physical Chemistry B*, **108** (3). [9](#)
- Prasad, P. (2003). *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry chemical physics*, . [8](#)
- Prochazka, M., Mojzes, P., Stepanek, J., Vlckova, B., & Turpin, P.-Y. (1997). *Analytical Chemistry*, **69**, 5103. [29](#)
- Pyatenko, A., Shimokawa, K., Yamaguchi, M., Nishimura, O., , & Suzuki, M. (2004). *Applied Physics A*, **79**, 803. [29](#)



- Pyatenko, A., Yamaguchi, M., & Suzuki, M. (2007). *Journal of Physical Chemistry C*, **111** (22), 7910–7917. [14](#), [20](#), [21](#)
- Rao, C. N. R., Mèuller, A., & Cheetham, A. K. (2004). *The chemistry of nanomaterials : synthesis, properties and applications*, . [10](#)
- Rehbock, C., Merk, V., Gamrad, L., Streubel, R., & Barcikowski, S. (2013). *Physical Chemistry Chemical Physics*, **15** (9), 3057–3067. [22](#)
- Sajti, C. L., Sattari, R., Chichkov, B. N., & Barcikowski, S. (2010). *Journal of Physical Chemistry C*, **114** (6), 2421–2427. [14](#), [29](#)
- Salmaso, S., Caliceti, P., Amendola, V., Meneghetti, M., Magnusson, J. P., Pasparakis, G., & Alexander, C. (2009). *Journal of Materials Chemistry*, **19**, 1608–1615. [27](#)
- Scaramuzza, S., Zerbetto, M., & Amendola, V. (2016). *Journal of Physical Chemistry C*, **120** (17). [iii](#), [30](#)
- Schwenke, A., Wagener, P., Nolte, S., & Barcikowski, S. (2011). *Applied Physics A*, **104**, 77–82. [26](#), [27](#)
- Shafeev, G. A., Freysz, E., & Bozon-Verduraz, F. (2004). *Applied Physics A-Materials Science et Processing*, **A78** (3), 307–309. [13](#)
- Shankar, S. S., Rai, A., Ahmad, A., & Sastry, M. (2005). *Chemistry of Materials*, **17**, 566–572. [10](#)
- Shankar, S. S., Rai, A., Ankamwar, B., Ahmad, A., & Sastry, M. (2004). *Nature Materials*, **3**, 482–488. [10](#)
- Shchukin, D. G. & Möhwald, H. (2006). *Physical Chemistry Chemical Physics*, **8** (30), 3496–3506. [20](#)
- Simakin, A., Voronov, V., Shafeev, G., Brayner, R., & Bozon-Verduraz, F. (2001). *Chemical Physics Letters*, **348** (3-4), 182–186. [12](#)
- Singaravelu, G., Arockiamary, J. S., Kumar, V. G., & Govindaraju., K. (2009). *Colloids and Surfaces B*, **57**, 97–101. [10](#)
- Sobhan, M. A., Ams, M., Withford, M. J., & Goldys, E. M. (2010). *Journal of Nanoparticle Research*, **12** (8), 2831–2842. [22](#), [29](#)
- Sylvestre, J.-P., Kabashin, A. V., Sacher, E., Meunier, M., & Luong, J. H. T. (2004). *Journal of the American Chemical Society*, **126** (23), 7176–7177. [12](#), [25](#)
- Sylvestre, J.-P., Kabashin, A. V., Sacher, E., & Meunier, M. M. (2005). *Applied Physics A*, **80** (4), 753–758. [iii](#), [24](#)
- Sylvestre, J.-P., Poulin, S., Kabashin, A. V., Sacher, E., Meunier, M., & Luong, J. H. T. (2004.). *Journal of Physical Chemistry B*, **108** (43), 16864–16869. [12](#), [25](#), [29](#)
- Takahashi, H., Niidome, Y., Niidome, T., Kaneko, K., Kawasaki, H., & Yamada, S. (2006). *Langmuir*, **22** (1), 2–5. [13](#)
- Takami, A., Kurita, H., & Koda, S. (1999). *Journal of Physical Chemistry B*, **103** (8), 1226–1232. [21](#)
- Toshima, N. & Yonezawa, T. (1998). *New journal of chemistry*, **22**, 1179–1201. [8](#)
- Tshikhudo, T. R., Wang, Z., & Brust, M. (2004). *Materials Science and Technology*, **20** (8), 980–984. [13](#)
- Tsuji, T., Iryo, K., Nishimura, Y., & Tsuji, M. (2001). *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, **145** (3), 201–207. [22](#), [29](#)
- Tsuji, T., Thang, D., Okazaki, Y., Nakanishi, M., Tsuboi, Y., & Tsuji, M. (2008). *Applied Surface Science*, **254**, 5224. [iii](#), [18](#), [19](#), [20](#)

- Turkevitch, J., Stevenson, P., & Hillier, J. (1951). *Discussions of the Faraday Society*, **11**, 55–75. [8](#), [9](#)
- Vogel, A., Noack, J., Nahen, K., Theisen, D., Busch, S., Parlitz, U., Noojin, D. H., Rockwell, G., & Birngruber, R. (1999). *Applied Physics B : laser and optics*, **68**, 271–280. [15](#)
- Wagener, P., Ibrahimkuty, S., Menzel, A., Plech, A., & Barcikowski, S. (2013). *Physical Chemistry Chemical Physics*, **15** (9), 3068–3074. [20](#), [29](#)
- Wagener, P., Schwenke, A., Chichkov, B. N., & Barcikowski, S. (2010). *Journal of Physical Chemistry C*, **114** (17), 7618–7625. [20](#), [24](#)
- Wang, J., Zhang, C., Zhong, X., & Yang, G. (2002). *Chemical Physics Letters*, **361** (1-2), 86–90. [12](#)
- Werner, D., Hashimoto, S., Tomita, T., Matsuo, S., & Makita, Y. (2008). *Journal of Physical Chemistry C*, **112**, 1321–1329. [26](#)
- Wikander, K., Petit, C., Holmberg, K., & Pileni, M. (2006). *Langmuir*, **22** (10). [10](#)
- Wonterghem, J. V., Morup, S., Koch, C., Charles, S., & Wells., S. (1986). *Nature*, **322**, 622–623. [10](#)
- Yamada, K., Miyajima, K., & Mafune, F. (2007). *Journal of Physical Chemistry C*, **111** (30), 11246–11251. [21](#)
- Yan, Z., Bao, R., Huang, Y., & Chrisey, D. B. (2010). *Journal of Physical Chemistry C*, **114**, 11370–11374. [20](#)
- Yang., G. W. (2007). *Progress in Materials Science*, **52** (4), 648–698. [18](#)
- Yang, J., Lee, J. Y., & Ying, J. (2011). *Chemical Society Reviews*, **40** (3). [10](#)
- Yeh, M. S., Yang, Y. S., Lee, Y. P., Lee, H. F., Yeh, Y. H., & Yeh, C. S. (1999). *Journal of Physical Chemistry B*, **103** (33), 6851–6857. [20](#)
- Zeng, H., Cai, W., Li, Y., Hu, J., & Liu, P. (2005). *Journal of physical chemistry C*, **109** (39), 18260–18266. [12](#)
- Zhang, J., Post, M., Veres, T., Jakubek, Z. J., Guan, J. W., Wang, D. S., Normandin, F., Deslandes, Y., & Simard, B. (2006). *Journal of Physical Chemistry B*, **110** (14), 7122–7128. [20](#)
- Zhang, J., Worley, J., Denommee, S., Kingston, C., Jakubek, Z. J., Deslandes, Y., Post, M., Simard, B., Braidy, N., & Botton, G. A. (2003). *Journal of Physical Chemistry B*, **107** (29), 6920–6923. [12](#), [20](#)
- Zhang, W. O., Zhang, Y., Tang, J. Y., Zhang, Y., Wang, L. H., & Ling, Q. D. (2002). *Thin Solid Films*, **417** (1-2), 43–46. [12](#)
- Zhao, R., R-Q. Xu, Z.-H. S., Lu, J., & Ni, X.-W. (2007). *Optics and Laser Technology*, **39** (5), 968–972. [20](#)
- Zheng, X. L., Xu, W. Q., Corredor, C., Xu, S. P., An, J., Zhao, B., & Lombardi, J. R. (2007). *Journal of Physical Chemistry C*, **111** (41), 14962–14967. [20](#)
- Zhigilei, L. V., Lin, Z., & Ivanov, D. S. (2009). *Journal of Physical Chemistry C*, **113** (27), 11892–11906. [23](#)

## Chapitre 2

# Modélisation des réponses plasmoniques de nanoparticules d'or et d'argent distribuées en forme

### Sommaire

---

<b>2.1 Fonction diélectrique de l'or et de l'argent</b> . . . . .	<b>39</b>
2.1.1 Cas de l'or et de l'argent massifs . . . . .	39
2.1.2 Cas des nanoparticules d'or et d'argent . . . . .	42
<b>2.2 Modélisation des propriétés optiques d'une nanoparticule isolée</b> . . . . .	<b>44</b>
2.2.1 Propriétés optiques d'une nanoparticule d'or et d'argent sphérique : la théorie de Mie . . . . .	44
2.2.2 Propriétés optiques d'une nanoparticule d'or et d'argent non sphérique . . . . .	47
<b>2.3 Modélisation des propriétés optiques d'un ensemble de nanoparticules distribuées en taille et en forme</b> . . . . .	<b>49</b>
2.3.1 Cas de nanoparticules d'or et d'argent sphériques distribuées en taille : la théorie de Mie modifiée . . . . .	49
2.3.2 Cas de nanoparticules d'or et d'argent distribuées en forme : le modèle SDEMT . . . . .	51
2.3.3 Simulations des propriétés optiques de nanoparticules d'or et d'argent par le modèle SDEMT . . . . .	59
2.3.4 Domaine de validité du modèle SDEMT . . . . .	65
<b>2.4 Références</b> . . . . .	<b>68</b>

---

## Introduction

Ce deuxième chapitre est destiné à introduire les propriétés optiques des nanoparticules d'or et d'argent. Ces propriétés optiques sont dominées par des phénomènes de résonance plasmon très sensibles à la forme des nanoparticules. Généralement la synthèse des nanoparticules peut induire des distributions de forme. Cette partie théorique illustre alors l'influence de la distribution de forme des nanoparticules métalliques sur leurs propriétés optiques.

La modélisation des réponses optiques de ces nanoparticules distribuées en formes nécessite des ressources informatiques importantes. Ces calculs sont généralement basés sur des approches numériques telles que l'approximation des dipôles discrets (DDA), la méthode des éléments finis de surface (BEM) et la méthode de différences finies dans le domaine temporel (FDTD). Leur application est limitée à des ensembles réduits de nanoparticules. L'enjeu de ce chapitre est donc de développer un modèle permettant d'étudier un ensemble important de nanoparticules distribuées en forme.

Dans une première section, les propriétés électroniques et optiques des métaux nobles massifs sont rappelées. La seconde section sera dédiée aux propriétés des métaux nobles confinés. L'intérêt est de décrire les propriétés optiques d'une nanoparticule métallique piégée dans un milieu diélectrique homogène. Nous donnons tout d'abord les outils théoriques pour décrire les propriétés optiques de nanoparticules sphériques, à savoir la théorie de Mie [Mie, 1908]. Ensuite, le cas des nanoparticules de forme complexe est aussi examiné.

La seconde partie introduit un modèle appelé « Shape Distributed Effective Medium Theory » (SDEMT), généralisant les théories des milieux effectifs en prenant en compte la distribution de forme des nanoparticules. Il décrit les propriétés optiques d'un ensemble de nanoparticules ellipsoïdales, de taille négligeable devant la longueur d'onde, incluses dans une matrice homogène. Les nanoparticules peuvent être de volume, de forme et d'orientations différentes. Les tentatives antérieures dans la littérature pour introduire la distribution de forme sont discutées dans ce chapitre. Une partie importante de ce chapitre est dédiée aux simulations basées sur le modèle SDEMT mettant en évidence l'influence de la distribution de forme des nanoparticules sur leurs propriétés optiques.

## 2.1 Fonction diélectrique de l'or et de l'argent

### 2.1.1 Cas de l'or et de l'argent massifs

#### Propriétés électroniques

L'or et l'argent sont des métaux nobles de structure cristalline cubique à faces centrées, présentant des structures électroniques similaires. En effet, ils font tous deux parties du groupe 11 du tableau périodique des éléments. L'or possède 79 électrons repartis autour de son noyau contre 47 pour l'argent. Leur orbitale d est complètement remplie, cependant, ils possèdent un unique électron sur leur orbitale hybride s-p [Kreibig & Vollmer, 1995]. Ce sont ces électrons qui, délocalisés dans le réseau cristallin, rempliront les bandes de conduction du matériau massif.

La figure 2.1 montre le diagramme de bandes de l'or et de l'argent. Ils possèdent des structures de bandes similaires, comprenant un ensemble de 5 bandes de valence peu dispersées, essentiellement formées des niveaux électroniques des orbitales d des atomes. Leur bande s, à moitié pleine, forme en partie, la bande de conduction. Les bandes de conduction p et s de l'or et l'argent se chevauchent, ce qui conduit à une bande de conduction hybride dite s-p. Deux types de transitions électroniques sont alors observés : les transitions interbandes et les transitions intrabandes. Le seuil de transitions interbandes ( $E_{IB}$ ) correspond à la différence d'énergie entre le plus haut niveau occupé dans la bande de valence et le niveau de Fermi ( $E_F$ ).

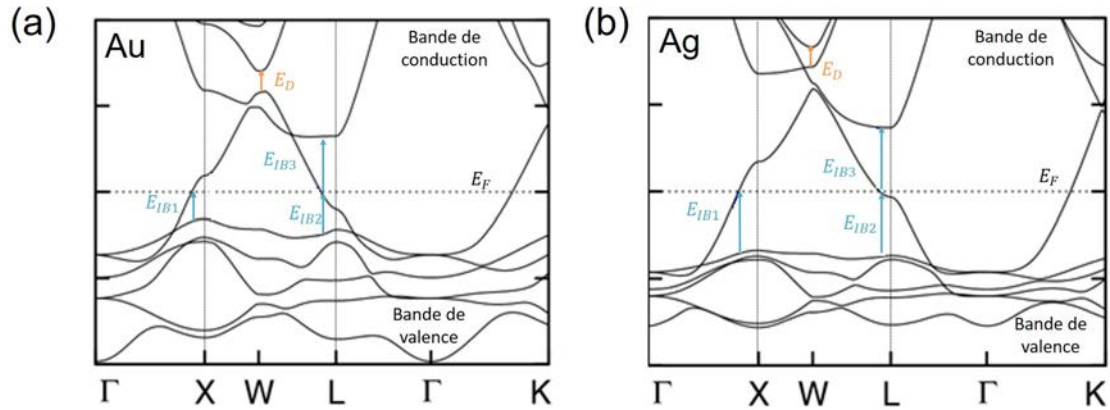


FIGURE 2.1 – Diagramme de bandes de (a) l'or et (b) l'argent adapté de la référence [Sundaraman *et al.*, 2014] et [Rioux *et al.*, 2013].

Au point critique X, l'écart énergétique est d'environ 2.5 eV pour l'or et 4 eV pour l'argent. Cet écart est assimilé au seuil des transitions interbandes des nanoparticules ( $E_{IB1}$ ) [Rioux *et al.*, 2013]. Les électrons de la bande de valence peuvent être promus dans la bande de conduction en absorbant un photon d'énergie supérieure à ce seuil. Au point critique L, l'écart énergétique pour les deux métaux ( $E_{IB2}$ ) est d'environ 4.0 eV. D'autres transitions  $E_{IB3}$  sont possibles près du point critique L, entre la bande d et un niveau de la bande s-p, qui se situe à une énergie supérieure du niveau de Fermi. Dans ce cas les transitions sont possibles uniquement pour des énergies supérieures à  $E_{IB3}$  [Rioux *et al.*, 2013].

Le cas des électrons délocalisés est différent, puisque leur énergie est proche de celles des états libres de la bande de conduction. Un photon de très faible énergie peut facilement être absorbé par un de ces électrons pour induire une transition intrabande.

La structure électronique de l'or et de l'argent massifs ainsi que les valeurs respectives de la densité d'électrons de conduction ( $n_c$ ), de la masse effective de ces derniers ( $m_{eff}$ ), de l'énergie de Fermi ( $E_F$ ), de la vitesse de Fermi ( $v_F$ ) des électrons de conduction et de leur libre parcours moyen ( $L$ ) sont rappelés dans le tableau 2.1.

Métal	Structure électronique	$n_c$ (* $10^{28} m^{-3}$ )	$m_{eff}/m_e$	$E_f$ (eV)	$v_f$ (nm/fs)	$L$ (nm)
Ag [Palik, 1998]	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup>	5.86	0.96	5.49	1.39	55
Au [Johnson & Christy, 1972]	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup>	5.90	0.99	5.53	1.40	42

TABLEAU 2.1 – Propriétés électroniques des métaux nobles d'après Johnson et Christy [Johnson & Christy, 1972] et Palik [Palik, 1998].

### Fonction diélectrique de l'or et l'argent massifs

La fonction diélectrique des métaux nobles peut être décrite comme une somme de deux contributions dépendant de l'énergie ( $\omega$ ) :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_D(\omega) + \varepsilon_{IB}(\omega). \quad (2.1)$$

Le premier terme  $\varepsilon_D$  correspond à la composante intrabande de la fonction diélectrique. Il décrit les transitions des électrons libres de la bande de conduction vers un niveau d'énergie plus élevé de cette même bande. Ce terme est décrit par le modèle de Drude présenté ultérieurement [Drude, 1900]. Le second terme  $\varepsilon_{IB}$  correspond à la composante interbande de la fonction diélectrique. Il est relié aux transitions entre un niveau situé dans la bande de valence et un niveau vide de la bande de conduction. Cette contribu-

tion devient prépondérante lorsque l'énergie est supérieure au seuil des transitions interbandes ( $\epsilon_{IB}$ ). Cette composante est souvent négligée dans le domaine infra-rouge où la réponse optique est dominée par les transitions intrabandes.

**-Composante intrabande : Modèle de Drude-**

Le modèle de Drude [Kittel, 1971] [Drude, 1900] basé sur une approche classique, donne une bonne description de la composante intrabande de la fonction diélectrique ( $\epsilon_D$ ). Le métal est considéré comme un réseau ionique enveloppé d'un nuage d'électrons libres et indépendants. La masse effective des électrons ( $m_{eff}$ ) traduit quantitativement l'influence de l'environnement sur la capacité des électrons libres à être mis en mouvement, c'est-à-dire leur inertie. Le mouvement des électrons entraîne des collisions aléatoires qui peuvent être modélisées par des forces de frottement via un coefficient d'amortissement visqueux ( $\Gamma_0$ ). Ce dernier dépend du libre parcours moyen ( $L$ ) et de la vitesse de Fermi des électrons de conduction ( $v_f$ ) :

$$\Gamma_0 = \frac{v_f}{L}. \quad (2.2)$$

La composante intrabande de la fonction diélectrique décrite par le modèle de Drude, est donnée par [Drude, 1900] :

$$\epsilon_D(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\Gamma_0)}, \quad (2.3)$$

avec  $\omega_p = \sqrt{\frac{n_c e^2}{\epsilon_0 m_{eff}}}$ , la fréquence plasma du métal massif,  $n_c$  la concentration en électron de conduction,  $e$  la charge élémentaire et  $\epsilon_0$  la permittivité du vide. La partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique relative aux transitions intrabandes s'écrivent :

$$\epsilon_r(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{(\omega^2 + \Gamma_0^2)}, \quad (2.4)$$

$$\epsilon_i(\omega) = \frac{\omega_p^2 \Gamma_0}{\omega(\omega^2 + \Gamma_0^2)}. \quad (2.5)$$

La figure 2.2 compare la fonction diélectrique de l'or et de l'argent calculées par le modèle de Drude avec celles tabulées dans la littérature [Johnson & Christy, 1972] [Palik, 1998].

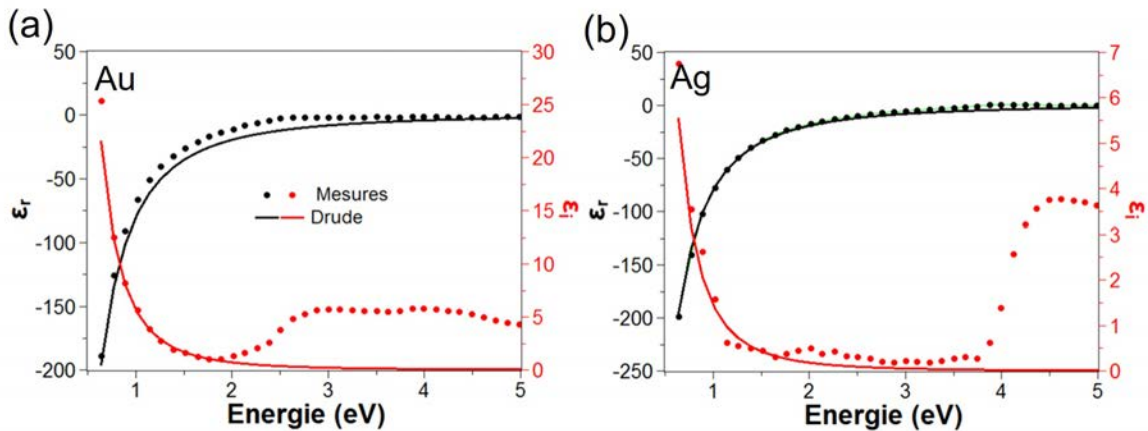


FIGURE 2.2 – Comparaison entre la fonction diélectrique calculée par le modèle de Drude et celle tabulée dans la littérature pour (a) l'or [Johnson & Christy, 1972] et pour (b) l'argent [Palik, 1998].

Sur la figure 2.2, la fonction diélectrique de référence de l'or et de l'argent massifs est respectivement

issues des données de [Johnson & Christy, 1972] et [Palik, 1998]. Le modèle de Drude reproduit les points expérimentaux à basse énergie. Pour l'or l'accord est satisfaisant jusqu'à 1.84 eV et pour l'argent jusqu'à 3.9 eV (figure 2.2). Ces valeurs correspondent aux seuils de transitions interbandes de l'or et de l'argent (figure 2.3). La partie réelle de la fonction diélectrique est négative dans la gamme spectrale décrite par le modèle de Drude. Il s'agit d'une caractéristique propre aux métaux nobles. En considérant que  $\Gamma_0$  négligeable devant l'énergie  $\omega$ , la partie imaginaire de la fonction diélectrique varie en  $\omega^{-3}$ . Les valeurs des constantes du modèle de Drude sont obtenues en modélisant la fonction diélectrique de référence [Johnson & Christy, 1972] et [Palik, 1998]. Ces dernières sont reportées dans le tableau 2.2

Métal	$\omega_p$ (eV)	$\Gamma_0$ (meV)
Ag	8.98	18
Au	9.03	70

TABLEAU 2.2 – Valeurs des constantes intervenant dans le modèle de Drude pour l'argent et de l'or massifs.

### -Composante interbande de la fonction diélectrique-

Les composantes interbandes de la fonction diélectrique de l'or et de l'argent sont représentées sur la figure 2.3. La fonction diélectrique affiche une forte variation de son amplitude à partir du seuil des

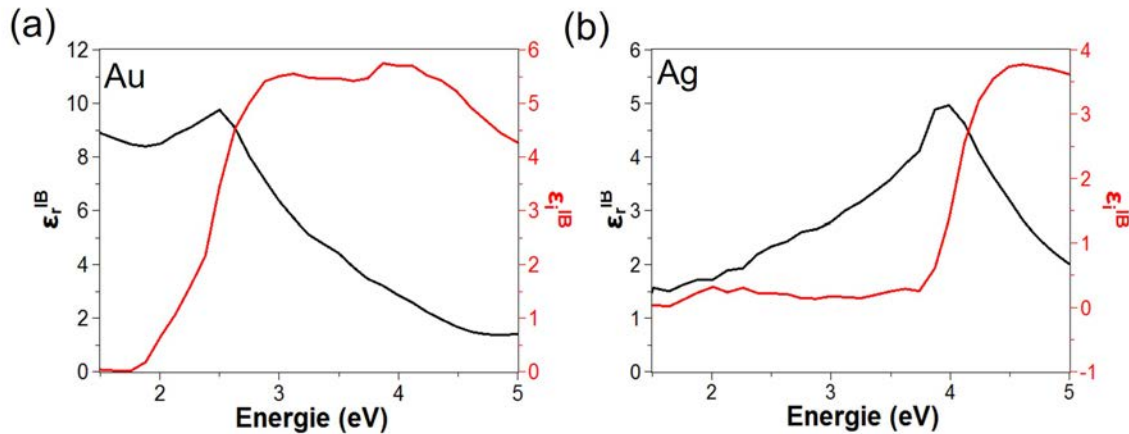


FIGURE 2.3 – Composantes interbandes de la fonction diélectrique de (a) l'or et de (b) l'argent.

transitions interbande ( $E_{IB}$ ). Pour des énergies inférieures à 3.9 eV pour l'argent et 2.5 eV pour l'or, la partie réelle de la composante interbande peut être considérée comme constante. La partie imaginaire, quant à elle, est proche de 0. Comme l'énergie du seuil des transitions interbandes de l'or est inférieure à celle de l'argent, nous verrons que ces transitions ont une influence plus marquée sur les propriétés optiques de l'or.

### 2.1.2 Cas des nanoparticules d'or et d'argent

La fonction diélectrique des nanoparticules métalliques est susceptible d'être affectée par des effets de confinement. Pour des rayons de nanoparticules supérieurs à 1 nm - 2 nm, seule la contribution intrabande de la fonction diélectrique est sensible à ces effets de confinement [Kreibig & Genzel, 1985] [Battie *et al.*, 2014b]. La fonction diélectrique d'une nanoparticule de rayon  $R$  peut s'écrire selon la forme [Battie *et al.*, 2014b] :

$$\epsilon(R, \omega) = \epsilon_{massif}(\omega) - \epsilon_D(\infty, \omega) + \epsilon_D(R, \omega), \quad (2.6)$$

$\epsilon_{massif}(\omega)$  et  $\epsilon_D(R, \omega)$  représentent respectivement la fonction diélectrique du massif, et celle liée à la contribution des transitions intrabandes pour un rayon de nanoparticule  $R$ .  $\epsilon_D(\infty, \omega)$  représente la contribution des transitions intrabandes du massif. L'équation 2.6 permet de modéliser la fonction diélectrique d'une nanoparticule métallique de rayon  $R$  en tenant compte de la contribution des électrons liés et des effets de confinement sur les électrons de conduction de la bande s-p.

**-Contribution intrabande des nanoparticules d'or et l'argent-**

Les effets de confinement apparaissent lorsque le diamètre des nanoparticules est inférieur au libre parcours moyen des électrons de conduction du massif. Ce libre parcours moyen est alors limité par les collisions des électrons de conduction sur la surface de la particule [Kreibig & Genzel, 1985]. Les modifications de la fonction diélectrique par rapport à celle du massif sont prises en compte en introduisant un terme correctif dans le modèle de Drude [Kreibig & Genzel, 1985] :

$$\Gamma(R) = \Gamma_0 + A \frac{v_f}{R}. \quad (2.7)$$

$R$  est le rayon de la nanoparticule,  $A$  le coefficient de diffusion de surface,  $v_f$  la vitesse de Fermi,  $\Gamma_0$  le coefficient d'amortissement du métal massif. Le second terme décrit les collisions des électrons libres sur la surface de la nanoparticule. Sa dépendance en  $1/R$ , provient du rapport entre la probabilité des collisions électroniques sur la surface (proportionnel à  $R^2$ ) et du nombre d'électrons libres (proportionnel à  $R^3$ ). Le coefficient d'amortissement des électrons croît avec le confinement.

Le coefficient de diffusion de surface  $A$  peut être calculé via différents modèles tels que le formalisme semi-classique développé par Kawabata et Kubo [Kawabata & Kubo, 1966]. La valeur de la constante de confinement  $A$  reste une question ouverte. En effet, la valeur de  $A$  dépend de la forme [Coronado & Schatz, 2003] [Kreibig & Vollmer, 1995] et de l'environnement chimique [Charlé *et al.*, a] [Hovel *et al.*, 1993] [Kreibig, 2008] des nanoparticules. Généralement, la constante  $A$  est estimée théoriquement entre 0.75 à 11 pour des nanoparticules sphériques dans le vide [Coronado & Schatz, 2003]. Cependant, dans le cas de nanoparticule sphérique d'argent dans une matrice d'oxyde de silicium,  $A$  est évalué à partir des données expérimentales à une valeur de 0.25 [Hovel *et al.*, 1993]. De plus, dans cette même matrice, des nanoparticule d'or ont pour valeur de  $A$ , 1.4 [Kreibig & Vollmer, 1995].

La figure 2.4 montre la fonction diélectrique des nanoparticules pour des diamètres variant entre 2 nm et 160 nm.

Pour des énergies inférieures au seuil des transitions interbandes, le confinement induit une augmentation de la partie réelle et de la partie imaginaire de la fonction diélectrique de l'or et de l'argent. Ces variations sont plus marquées lorsque le rayon des nanoparticules est inférieurs au libre parcours moyen de leurs électrons de conduction. En revanche, son influence est limitée pour des énergies supérieures au seuil des transitions interbandes.



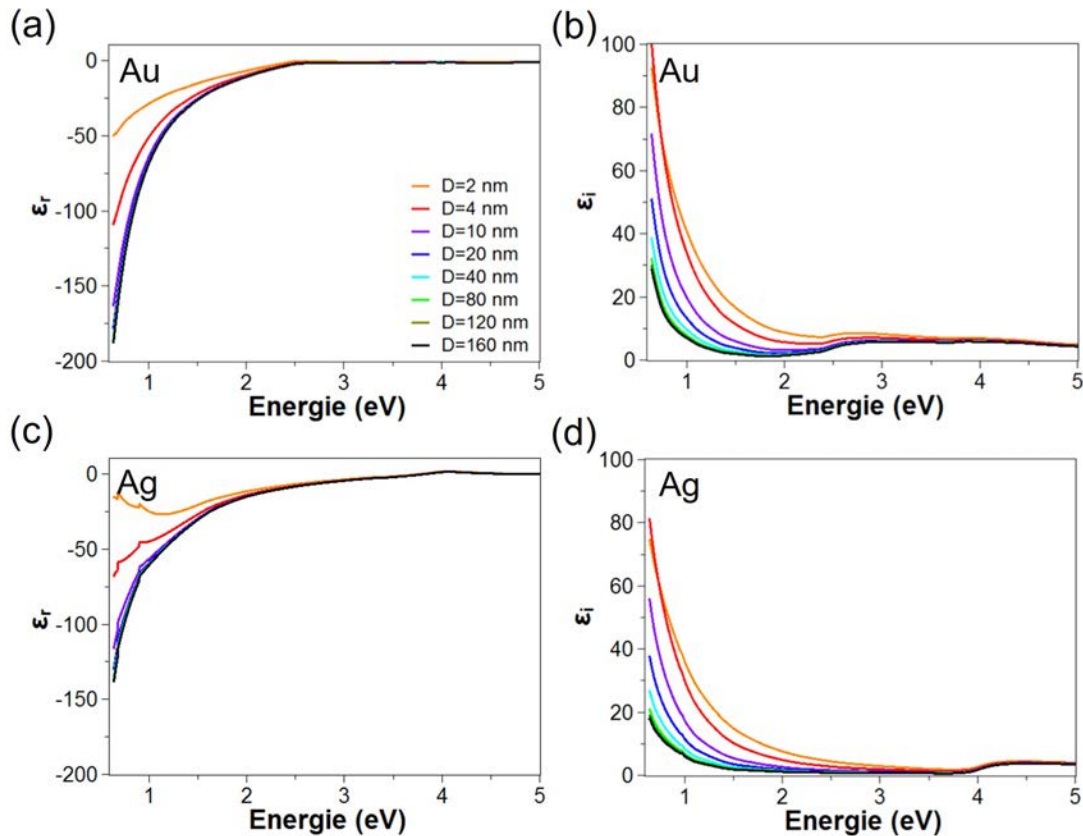


FIGURE 2.4 – Parties (a,c) réelle et (b,d) imaginaire de la fonction diélectrique d'une nanoparticule dont le diamètre varie entre 2 nm et 160 nm pour (a,b) l'or [Johnson & Christy, 1972] et pour (c,d) l'argent [Palik, 1998].

## 2.2 Modélisation des propriétés optiques d'une nanoparticule isolée

Dans le cas des nanoparticules, de nouvelles conditions aux limites engendrent une résonance plasmon caractérisée par l'apparition d'une ou plusieurs bandes dans leur spectre d'absorption. Ces bandes sont induites par l'oscillation collective des électrons de conduction autour de la nanoparticule. Comme schématisé sur la figure 2.5, ces oscillations électroniques créent une séparation de charges à la surface de la nanoparticule. Cette séparation est à l'origine d'un moment dipolaire qui induit un champ électrique à l'intérieur de la nanoparticule [Kreibig & Vollmer, 1995]

Les caractéristiques (amplitude, largeur, énergie) des bandes de résonance plasmon dépendent essentiellement de la taille et de la forme des nanoparticules ainsi que de la nature du milieu hôte [Meier & Wokaun, 1983][Battie *et al.*, 2014b], [Noguez, 2007] [Bohren & Huffman, 1983] [Resano-Garcia *et al.*, 2015] [Battie *et al.*, 2015] [Noguez, 2007]. Afin d'étudier l'influence de la forme des nanoparticules sur leur réponse optique, nous traitons dans ce qui suit le cas de nanoparticules isolées sphériques et non sphériques.

### 2.2.1 Propriétés optiques d'une nanoparticule d'or et d'argent sphérique : la théorie de Mie

Une approche rigoureuse a été proposée par Gustave Mie [Mie, 1908] afin de modéliser l'interaction entre une onde électromagnétique et une nanoparticule sphérique isolée de rayon  $R$ . L'atténuation du faisceau incident sur une nanoparticule est caractérisée par les sections efficaces d'absorption ( $\sigma_{abs}$ ), de diffusion ( $\sigma_{dif}$ ) et d'extinction ( $\sigma_{ext}$ ). Du fait des symétries de la particule, le champ diffusé peut être décomposé sur la base d'harmoniques sphériques. La section efficace d'extinction s'exprime alors comme une somme infinie de polynômes associés aux contributions multipolaires électriques et magnétiques du

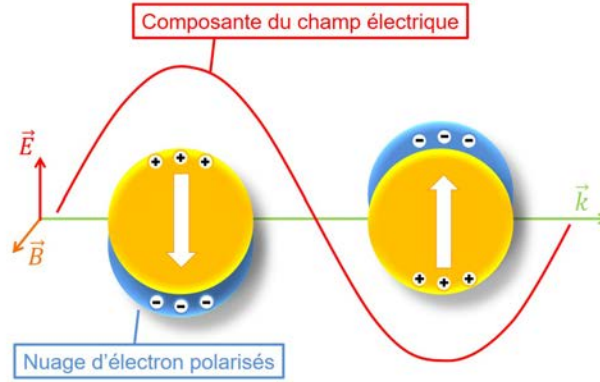


FIGURE 2.5 – Oscillations des électrons de conduction d'une nanoparticule soumise à une onde électromagnétique.

champ rayonné par la sphère [Mie, 1908] :

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \text{Re}(a_n + b_n), \quad (2.8)$$

où  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ , le module du vecteur d'onde.  $a_n$  et  $b_n$  sont les coefficients de Mie d'ordre  $n$  définis par [Bohren & Huffman, 1983] :

$$a_n = \frac{m\psi_n(mx)\psi_n'(x) - \psi_n(x)\psi_n'(mx)}{m\psi_n(mx)\xi_n'(x) - \xi_n(x)\psi_n'(mx)}, \quad (2.9)$$

$$b_n = \frac{\psi_n(mx)\psi_n'(x) - m\psi_n(x)\psi_n'(mx)}{\psi_n(mx)\xi_n'(x) - \xi_n(x)\psi_n'(mx)}. \quad (2.10)$$

$\psi_n$  et  $\xi_n$  représentent les fonctions de Ricatti-Bessel d'ordre  $n$ ,  $x = \frac{\omega R}{c} \sqrt{\epsilon_h}$ , le paramètre de taille et  $m$  le rapport entre l'indice de réfraction des nanoparticules de rayon  $R$  et l'indice de réfraction de la matrice.  $\epsilon_h$  correspond à la fonction diélectrique de la matrice. Le terme d'ordre 1 de l'équation 2.8 correspond à contribution dipolaire tandis que les termes d'ordres supérieurs décrivent les contributions multipolaires [Kreibig & Vollmer, 1995]. La figure 2.6 montre une comparaison entre le mode dipolaire et le mode quadripolaire. [Kreibig & Vollmer, 1995].

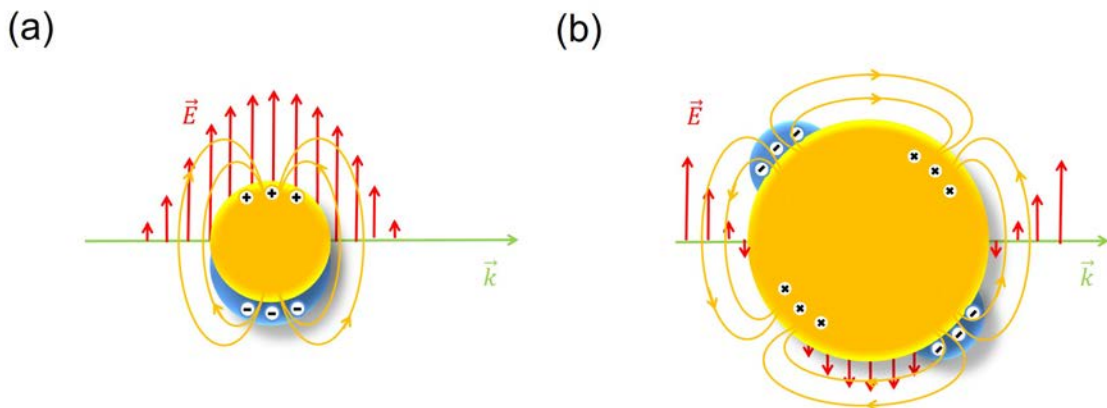


FIGURE 2.6 – Schéma du mode (a) dipolaire et (b) quadripolaire d'une nanoparticule.

Le mode dipolaire est prépondérant dans le cas des particules de taille négligeable devant la longueur d'onde car l'analogie avec un dipôle oscillant est très pertinente. Les contributions quadripolaires ainsi qu'octopolaires décrivent l'interaction avec la lumière d'une nanoparticule, dont la taille est du même ordre

de grandeur ou supérieure à la longueur d'onde. Dans l'approche dipolaire, la section efficace d'extinction est définie par :

$$\sigma_{ext} = 3V\epsilon_h^{3/2} \frac{\omega}{c} \frac{3\epsilon_{iNP}}{(\epsilon_{rNP} + 2\epsilon_h)^2 + (\epsilon_{iNP})^2}, \quad (2.11)$$

avec  $c$  la vitesse de la lumière dans le vide,  $\epsilon_{rNP}$  et  $\epsilon_{iNP}$  les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique de la nanoparticule. La condition de résonance plasmon correspond au pôle de l'équation 2.12, c'est-à-dire, lorsque

$$\epsilon_{rNP}(\omega_r) = -2\epsilon_h(\omega_r). \quad (2.12)$$

$\omega_r$  est l'énergie de résonance plasmon. La partie réelle de la fonction diélectrique du milieu environnant doit être de signe opposé à celle de la nanoparticule. C'est le cas pour une nanoparticule d'or ou d'argent placée dans un milieu diélectrique.

La figure 2.7 présente l'évolution des sections efficaces d'extinction en fonction du diamètre des nanoparticules d'or et d'argent. Elles sont calculées à partir de la théorie de Mie dans la gamme d'énergie 1.5 eV

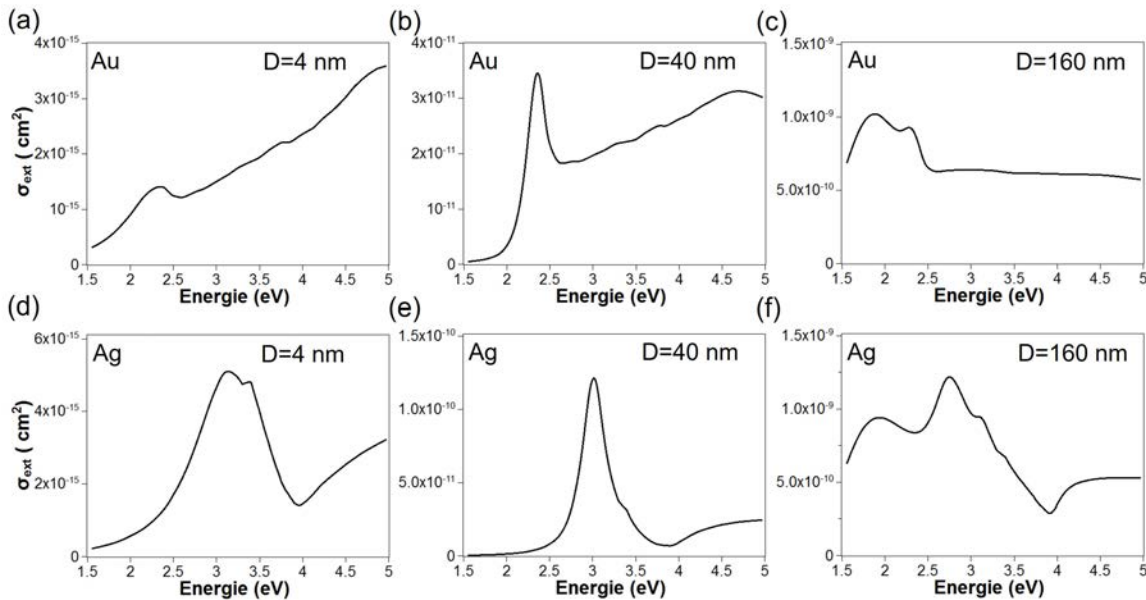


FIGURE 2.7 – Sections efficaces d'extinction d'une nanoparticule (a-c) d'or et (d-f) d'argent dans de l'eau simulées par la théorie de Mie. Leur diamètre est de (a-d) 4 nm , (b-e) 40 nm et (d-f) 160 nm.

à 5 eV pour des nanoparticules dont le diamètre varie entre 4 nm et 160 nm. La matrice choisie est de l'eau dont l'indice de réfraction est extrait de Palik [Palik, 1998]. La fonction diélectrique de l'or et de l'argent sont, quant à elles, décrites par l'équation 2.6. Les sections efficaces d'extinction des nanoparticules d'or et d'argent sont dominées par une bande de résonance plasmon. Pour des nanoparticules d'un diamètre de 4 nm et 40 nm, les sections efficaces d'extinction ont un ordre de grandeur de différence. Il en est de même pour les nanoparticules de 40 nm et 160 nm.

-Pour des diamètres inférieurs à 40 nm, seul le mode dipolaire est observé. L'énergie de la bande de résonance plasmon est alors peu sensible à la taille des nanoparticules. Sa valeur reste constante, autour de 2.4 eV et de 3.2 eV pour l'or et l'argent, respectivement. Quant à l'amplitude, elle augmente avec la taille. Pour des diamètres inférieurs à 10 nm, les effets de confinement (équation 2.7) induisent un élargissement de la bande de résonance plasmon.

-Pour des tailles supérieures à 20 nm, la bande de résonance plasmon du mode dipolaire se décale vers les basses énergies, sa largeur augmente et son amplitude diminue. Cet élargissement est attribué à un amortissement radiatif des électrons de conduction [Meier & Wokaun, 1983] [Wokaun et al., 1982]. Un mode quadripolaire de résonance plasmon apparaît à partir d'un diamètre de 80 nm pour l'argent et de 160

nm pour l'or.

Pour des énergies supérieures à 2.5 eV pour l'or et 4.2 eV pour l'argent, la section efficace d'extinction est dominée par les transitions interbandes des nanoparticules. La théorie de Mie permet donc de décrire correctement la réponse plasmonique d'une nanoparticule sphérique isolée mais également d'une population de nanoparticules sphériques monodisperses. Cependant, leur concentration doit être suffisamment faible pour négliger les interactions interparticules. [Mie, 1908] et des interactions.

### 2.2.2 Propriétés optiques d'une nanoparticule d'or et d'argent non sphérique

Le cas des nanoparticules non sphériques fait l'objet de plusieurs études théoriques et expérimentales dont l'objectif est de déterminer leur réponse optique en tenant compte de leur non sphéricité [Myroshnychenko *et al.*, 2008] [Volakis *et al.*, 1998] [Oubre & Nordlander, 2004] [Hao & Mittra, 2009] [Ward & Pendry, 2000] [Kelly *et al.*, 2003] [Yang *et al.*, 1995] [Hohenester & Krenn, 2005] [de Abajo & Howie, 2002] [de Abajo, 2010]. L'expérience est principalement basée sur la spectroscopie d'extinction tandis que plusieurs approches de modélisation numérique ont été proposées pour décrire le comportement optique de ces nanoparticules. Les plus utilisées sont : l'approximation des dipôles discrets (DDA) [Kelly *et al.*, 2003] [Yang *et al.*, 1995], la méthode des éléments finis de surfaces (BEM) [Hohenester & Krenn, 2005] [de Abajo & Howie, 2002] [de Abajo, 2010], la méthode des différences finies dans le domaine temporel (FDTD) [Oubre & Nordlander, 2004] [Hao & Mittra, 2009] [Ward & Pendry, 2000] et la méthode des éléments finis (FEM) [Volakis *et al.*, 1998] [Bachelier *et al.*, 2010] [McMahon *et al.*, 2009]. Ces techniques numériques calculent les sections efficaces d'absorption, de diffusion et d'extinction de nanoparticules de forme arbitraire.

La DDA modélise une nanoparticule comme un ensemble de dipôles [Draine & Flatau, 1994] [Draine, 1988]. Suite à l'application d'un champ électrique local, chaque dipôle acquiert un moment dipolaire. Chaque dipôle interagit avec ses voisins. Cette méthode est flexible quant à la géométrie de la nanoparticule. Son application requiert que la distance inter-dipôle soit inférieure aux dimensions de la nanoparticule et à la longueur d'onde [Draine & Flatau, 2010].

La BEM repose sur la discrétisation de la surface de la nanoparticule en éléments finis. Le formalisme repose sur la fonction de Green permettant de calculer la densité de charges et de courants de chaque élément de surface [Hohenester & Krenn, 2005] [de Abajo & Howie, 2002] [de Abajo, 2010]. Cette technique présente l'avantage de considérer uniquement la surface de la nanoparticule limitant ainsi le temps de calcul. La méthode nécessite de prendre suffisamment d'élément de surface pour décrire la forme de la nanoparticule.

La FDTD est basée sur une discrétisation des composantes des champs électrique et magnétique dans l'espace et le temps. Les champs sont calculés à chaque itération temporelle en tous points de l'espace. Cette méthode nécessite d'effectuer un maillage du milieu extérieur à la nanoparticule [Oubre & Nordlander, 2004] [Hao & Mittra, 2009] [Ward & Pendry, 2000].

La FEM est utilisée pour résoudre numériquement des équations aux dérivées partielles [Volakis *et al.*, 1998] [Bachelier *et al.*, 2010] [McMahon *et al.*, 2009]. Cette méthode permet de rechercher une solution approchée des équations de Maxwell dans le cas d'une nanoparticule en appliquant des conditions aux bords et/ou dans l'intérieur de celle-ci. La méthode consiste à découper le domaine spatial en petits éléments, également appelés mailles, et à rechercher une formulation simplifiée du problème sur chaque élément, c'est-à-dire à transformer le système d'équations quelconque en un système d'équations linéaires. Les systèmes d'équations pour tous les éléments sont ensuite rassemblés, ce qui forme une grande matrice. La résolution de ce système global donne la solution approchée au problème.

Un premier exemple de simulations, effectuées sur des nanoparticules d'argent avec la DDA, est présenté sur la figure 2.8 [Noguez, 2007]. Les nanoparticules étudiées sont de forme sphérique, cuboctaédrique, cubique ou encore cubique tronqué. Le volume des nanoparticules est fixé à celui d'une sphère de diamètre 4.4 nm. La matrice possède un indice de réfraction de 1.47. Une forte corrélation entre la forme

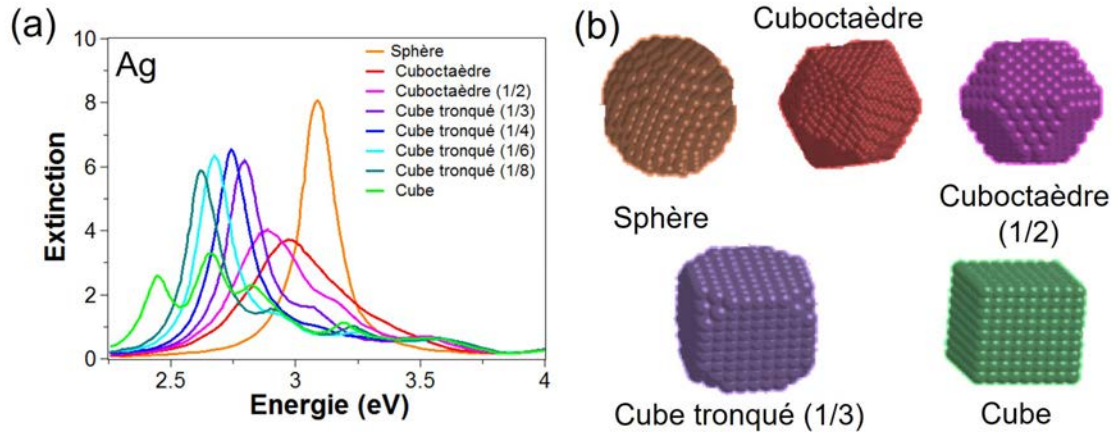


FIGURE 2.8 – (a) Spectres d'extinction de nanoparticules d'argent sphérique, cuboctaédrique, cubique tronquée et cubique simulés par la DDA. L'indice de la matrice est de 1.47. (b) Représentation schématique des formes utilisées pour la simulation des propriétés optiques de la figure 2.8 (a) [Noguez, 2007].

des nanoparticules et leur signature plasmonique est bien démontrée par la méthode. Une seule bande de résonance plasmon est observée pour le cas sphérique. Lorsque la forme est modifiée, cette bande s'élargit et se décale vers les basses énergies. Plusieurs bandes apparaissent notamment pour les nanoparticules cubiques. Pour des énergies supérieures à 3.8 eV, les spectres d'extinctions sont indépendants de la forme. Cette gamme d'énergie correspond à celles des transitions interbandes de l'argent. Un autre exemple de la littérature est donné dans la figure 2.9. Il s'agit de simulation effectuée par la BEM sur des nanoparticules

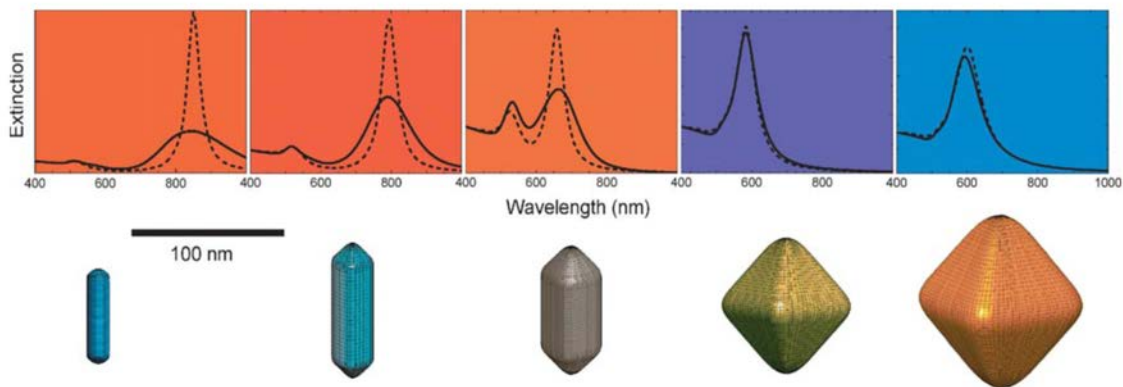


FIGURE 2.9 – Spectres d'extinction de nanoparticules d'or de différentes formes (bâtonnets, octaédrique) mesurés (ligne continue) et simulés par la BEM (pointillés). L'indice de la matrice est de 1.43. En dessous, représentation schématique des formes utilisées pour la simulation des propriétés optiques [Myroshnychenko *et al.*, 2008].

d'or de différentes formes (bâtonnets, octaédrique) dans une matrice d'indice de réfraction 1.43. La comparaison avec l'expérience est aussi donnée. Dans le cas des nanobâtonnets (figure 2.9 a-c), la présence de deux axes de symétrie différents induit une levée partielle de dégénérescence des modes de résonance plasmon. Deux bandes de résonance plasmon attribuées aux modes de résonance longitudinale et transversale sont clairement identifiées. La position de ces bandes dépend du rapport d'aspect des nanobâtonnets. Pour rapport d'aspect proche de 1, un seul mode de résonance plasmon est observé. Le désaccord entre l'expérience et la simulation BEM est attribuée à la non prise en compte de la distribution de forme dans cette simulation. La différence est plus marquée pour les nanobâtonnets, où l'expérience montre une bande de résonance plasmon plus large.

Bien que ces méthodes numériques permettent de décrire les réponses optiques de nanoparticules de

formes différentes, elles ne sont pas adaptées à la présence de distributions. La prise en compte de ces distributions requiert des temps de calculs et des ressources informatiques importants. En effet, plusieurs travaux dans la littérature soulignent ce problème [Yurkin & Hoekstra, 2007] [Wriedt & Comberg, 1998] [Hovenier *et al.*, 1996]. Dans le cas de la BEM et de la DDA, le temps de calcul est proportionnel à  $N^3$  (où  $N$  est le nombre de points de la discrétisation). Un temps de calcul plus rapide peut cependant être obtenu en utilisant une méthode itérative telle que la méthode des gradients conjugués (temps de calcul  $N^2$ ). La BEM a l'avantage de ne requérir qu'à la paramétrisation de la surface de la nanoparticule ( $N \sim V^{2/3}$ , où  $V$  est le volume de la particule) alors que la DDA nécessite une paramétrisation en volume ( $N \sim V$ ). La FDTD, quant à elle, doit inclure la région à l'extérieur de la particule où à la fois le champ incident et le champ diffusé peuvent se propager. Dans l'objectif de répondre à la problématique de la distribution de forme, nous envisageons de mettre en place un modèle dont le temps de calcul est réduit. Ce modèle doit décrire correctement les propriétés optiques des ensembles de nanoparticules étudiés dans ce manuscrit. Basé sur la théorie des milieux effectifs, ce modèle appelé SDEMT (Shape Distributed Effective Medium Theory) est développé dans la suite de ce chapitre.

## 2.3 Modélisation des propriétés optiques d'un ensemble de nanoparticules distribuées en taille et en forme

### 2.3.1 Cas de nanoparticules d'or et d'argent sphériques distribuées en taille : la théorie de Mie modifiée

Dans un premier temps, nous avons essayé d'introduire la distribution de taille dans l'équation fondamentale de la théorie de Mie. Le coefficient d'extinction d'un ensemble de nanoparticules sphériques distribuées en taille est calculé en pondérant leur section efficace d'extinction par leur distribution de taille :

$$\alpha = f \int_{R_{min}}^{R_{max}} P(R) \frac{\sigma_{ext}(R)}{\frac{4}{3}\pi R^3} dR, \quad (2.13)$$

avec  $f$  la fraction volumique en nanoparticules,  $P(R)$  la distribution (en volume) du rayon ( $R$ ) des nanoparticules et  $\sigma_{ext}$  la section efficace d'extinction des nanoparticules calculée à partir de l'équation 2.8.  $R_{min}$  et  $R_{max}$  représentent le rayon minimal et maximal des nanoparticules. La taille des nanoparticules suit généralement une distribution  $P(R)$  Gaussienne ou Lognormale. Une approche similaire a été également appliquée par Garrelie *et al.* [Bourquard *et al.*, 2014] pour exploiter les spectres d'absorbance de nanoparticules de nickel. Il a été également montré que la théorie de Mie, combinée avec celle de Gans peut aussi être un moyen efficace pour décrire la réponse optique de nanoparticules distribuées en taille et/ou en forme [Amendola & Meneghetti, 2009].

Pour visualiser l'effet de la distribution de taille sur les spectres d'extinction, des simulations basées sur l'équation 2.13 sont présentées sur la figure 2.10.

Les coefficients d'extinction sont calculés pour des nanoparticules d'or et d'argent sphériques dans de l'eau. La fraction volumique des nanoparticules est de 1%. Ces spectres sont simulés en considérant des distributions en diamètre Lognormales. Les distributions considérées sont représentées sur la figure 2.11.

La taille moyenne est respectivement fixée à 10 nm et 40 nm. L'écart type de la distribution varie entre 1.2 et 2. Ces simulations révèlent que la bande de résonance plasmon s'élargit lorsque l'écart type des distributions augmente. Ce résultat traduit un élargissement inhomogène de la bande de résonance plasmon. Par ailleurs, la bande de résonance plasmon se décale légèrement vers les basses énergies tandis que son amplitude augmente, lorsque la largeur de la distribution croît.

Une comparaison entre des spectres mesurés et calculés à partir de la théorie de Mie modifiée est détaillée dans le chapitre 3 (section 3.2.2). Il a été montré que pour une population de nanoparticules sphé-

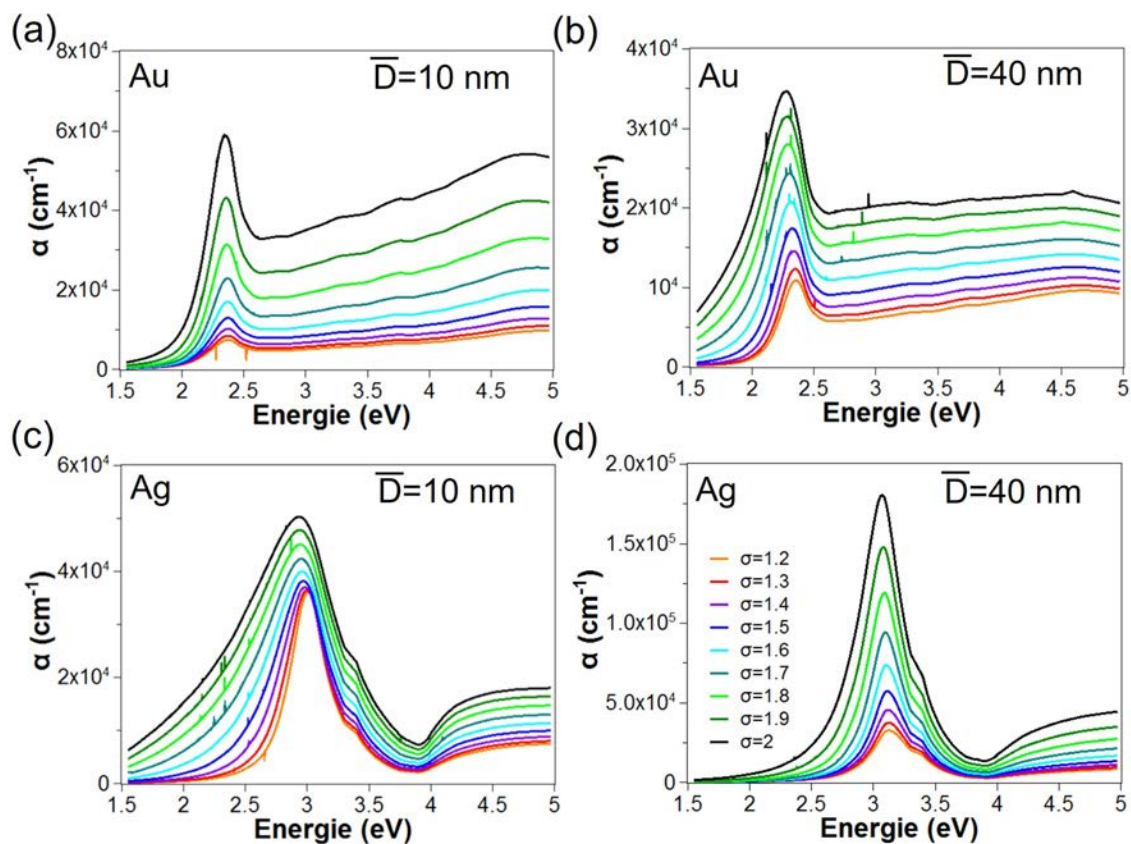


FIGURE 2.10 – Coefficients d'absorption de nanoparticules (a,b) d'or et (c,d) d'argent dispersées dans de l'eau et distribuées en taille. Le diamètre des nanoparticules suit une distribution Lognormale d'écart type  $\sigma$ . Leur diamètre moyen est de (a,c) 10 nm et (b,d) 40 nm. La fraction volumique des nanoparticules est de 1%.

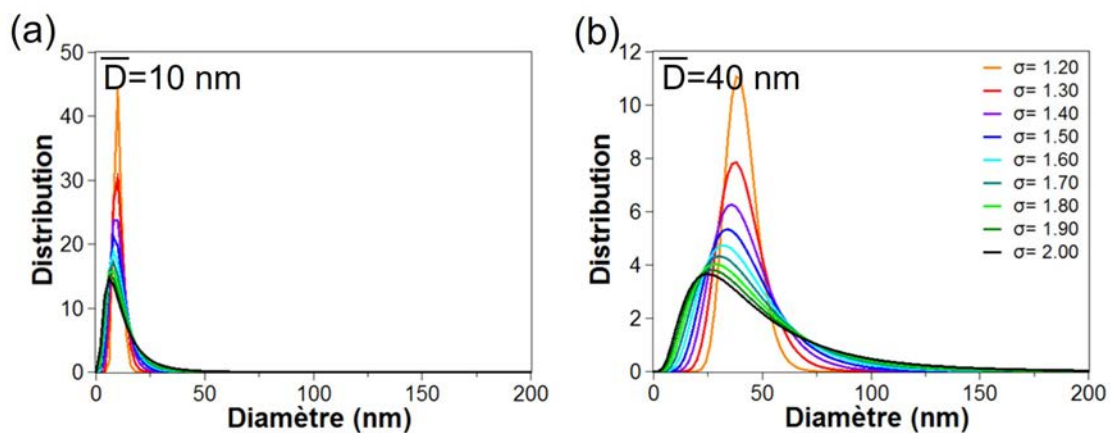


FIGURE 2.11 – Distribution Lognormale pour des diamètres moyens de (a) 10 nm et (b) 40 nm.

riques, le modèle reproduit correctement les spectres. Cependant, au cours de ce travail de thèse, nous sommes amenés à analyser des nanoparticules non sphériques pour lesquelles la théorie de Mie modifiée n'est plus valable. Nous avons alors fait appel à une autre approche basée sur la théorie des milieux effectifs.

### 2.3.2 Cas de nanoparticules d'or et d'argent distribuées en forme : le modèle SDEMT

#### Introduction

Les propriétés optiques d'un milieu nanocomposite constitué d'un ensemble de nanoparticules dans une matrice peuvent être modélisées en considérant la théorie des milieux effectifs [Aspnes, 1982][Bohren & Huffman, 1983] [Egan & Aspnes, 1982] [Maxwell-Garnett, 1904] [Berthier, 1988]. Cette théorie modélise ce milieu nanocomposite comme un milieu homogène à l'échelle macroscopique. Ce milieu est décrit par une fonction diélectrique effective. Différents modèles de milieux effectifs ont été proposés dans la littérature. Les plus connus sont le modèle de Maxwell-Garnett [Maxwell-Garnett, 1904] [Maxwell-Garnett, 1905] et celui de Bruggeman [Bruggeman, 1935]. Le modèle de Bruggeman est plutôt préconisé dans le cas de fortes concentrations en nanoparticules, à la limite du seuil de percolation. Il n'est pas utilisé dans ce travail aux vues des faibles concentrations en nanoparticules dans les échantillons. Quant au modèle de Maxwell-Garnett, il peut être utilisé que dans le cas de nanoparticules sphériques monodisperses et de taille suffisamment petite pour que l'approche quasistatique reste valable. Une extension du modèle a été réalisée pour des nanoparticules sphériques distribuées en taille mais respectant l'approche quasistatique [Battie *et al.*, 2014b].

Plusieurs tentatives ont été menées pour introduire la distribution de forme dans la théorie des milieux effectifs [J.Vieaud, 2011]. Toudert *et al.* [Toudert *et al.*, 2012] ont introduit la distribution de forme dans le modèle de Yamaguchi [Yamaguchi *et al.*, 1974] pour décrire des ensembles bidimensionnels de nanoparticules ellipsoïdales distribuées en formes. Cependant, ce modèle exige d'évaluer au préalable la fonction de corrélation de paires des nanoparticules par MET. Bohren *et al.* [Bohren & Huffman, 1983] ont proposé une théorie des milieux effectifs, qui généralise la théorie de Maxwell-Garnett en considérant des nanoparticules ellipsoïdales distribuées en forme. Cette théorie a été appliquée pour des couches bidimensionnelles de nanoîlots [Battie *et al.*, 2014a]. En appliquant ce modèle dans la limite des faibles fractions volumiques, Goncharenko *et al.* [Goncharenko *et al.*, 2001], ont extrait une représentation spectrale de Bergman de la fonction diélectrique effective. Cette approche a été récemment utilisée pour concevoir des matériaux composites ayant une fonction diélectrique proche de zéro [Goncharenko & Pinchuk, 2014]. De plus, une même approche a été utilisée pour étendre la théorie de Bruggeman à des systèmes nanocomposites distribués en forme. Cette approche a permis de corrélérer le seuil de percolation de nanoparticules à leur distribution de forme [Gao *et al.*, 2000] [Goncharenko & Venger, 2004]. Cependant, ces auteurs considèrent des distributions non physiques comme une distribution uniforme [Goncharenko *et al.*, 2001]. De plus, ce n'est que très récemment qu'une comparaison avec des résultats expérimentaux a été proposée pour valider cette approche [Resano-Garcia *et al.*, 2015] [J.Vieaud *et al.*, 2016]. Nous avons donc entrepris d'étendre cette approche, initialement proposée par Bohren *et al.* [Bohren & Huffman, 1998], à des échantillons présentant des réponses plasmoniques nécessitant une modélisation fine. La détermination des propriétés optiques de ce type d'échantillon reste difficile à cause de la présence d'une distribution de forme de nanoparticules. Comme l'illustre la figure 2.12, nous pouvons être amenés à analyser des échantillons constitués d'une double population de nanoparticules.

La modélisation des propriétés optiques de ce type d'échantillons est donc un challenge. Nous proposons dans le chapitre 3, de prédire la distribution de forme de nanoparticules à partir de l'analyse des spectres mesurés grâce à cette approche.



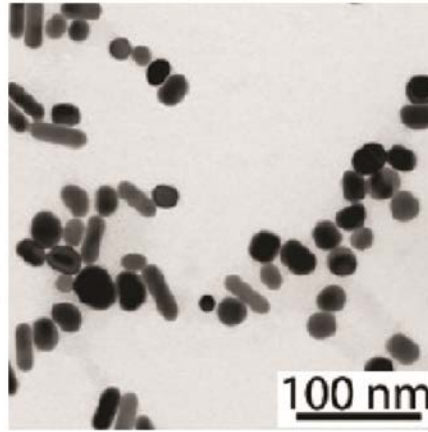


FIGURE 2.12 – Image MET présentant une double population de nanoparticules sphériques et de nanobâtonnets obtenues par voie chimique [Smith *et al.*, 2009].

### Modèle SDEMT

#### -Développement théorique du modèle SDEMT-

Nous considérons un ensemble de nanoparticules métalliques ellipsoïdales distribuées en forme et orientées aléatoirement au sein d'une matrice de fonction diélectrique  $\epsilon_m$ . Ce système est schématisé sur la figure 2.13 :

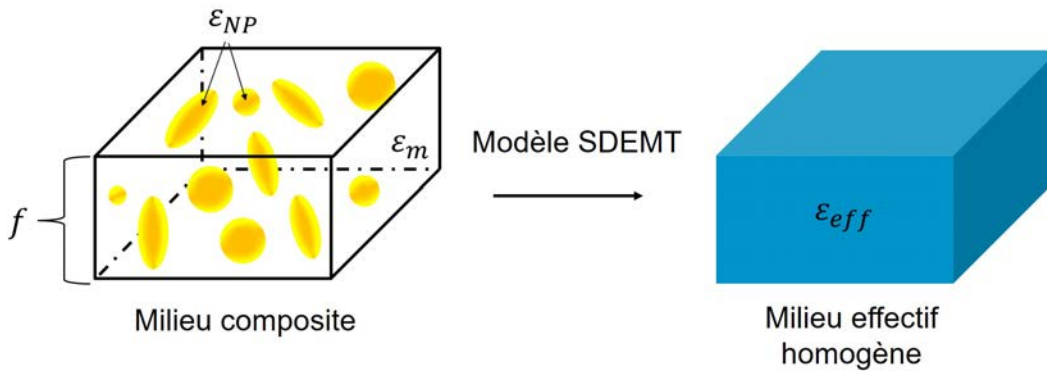


FIGURE 2.13 – Loi de mélange permettant de décrire certains milieux composites comme un milieu homogène caractérisé par une fonction diélectrique effective.

La fonction diélectrique effective complexe de ce mélange,  $\epsilon_{eff}$ , est liée aux moyennes spatiales du champ de déplacement  $\langle \vec{D} \rangle$  et du champ électrique  $\langle \vec{E} \rangle$  :

$$\langle \vec{D} \rangle = \epsilon_{eff} \langle \vec{E} \rangle. \quad (2.14)$$

Dans l'approximation des champs moyens, les moyennes spatiales du champ de déplacement et du champ électrique peuvent être décomposées en deux contributions :

$$\langle \vec{D} \rangle = (1 - f)\epsilon_m \langle \vec{E}_m \rangle + f\epsilon_{NP} \langle \vec{E}_{NP} \rangle, \quad (2.15)$$

$$\langle \vec{E} \rangle = (1 - f) \langle \vec{E}_m \rangle + f \langle \vec{E}_{NP} \rangle. \quad (2.16)$$

$f$  est la fraction volumique occupée par les nanoparticules. Les indices m et NP font respectivement référé-

rence à la matrice et aux nanoparticules.  $\epsilon_{NP}$  représente la fonction diélectrique des nanoparticules, c'est à dire la fonction diélectrique du massif. Dans le cas de notre étude, les fractions volumiques en particules étant faible, le champ dans la matrice est considéré comme homogène. En considérant la limite quasi-statique, c'est-à-dire pour des nanoparticules de taille négligeable devant la longueur d'onde, le champ électrique à l'intérieur des nanoparticules est proportionnel au champ électrique dans la matrice [Bohren & Huffman, 1983].

$$\langle \vec{E}_{NP} \rangle = \langle \bar{\beta} \rangle \langle \vec{E}_m \rangle. \quad (2.17)$$

$\langle \bar{\beta} \rangle$  est un tenseur diagonale d'ordre 2 dont les éléments non diagonaux sont nuls. Ses coefficients diagonaux sont, quant à eux, définis par :

$$\beta(L_i) = \frac{\epsilon_m}{\epsilon_m + L_i(\epsilon_{NP} - \epsilon_m)}, \quad (2.18)$$

avec  $i=1, 2, 3$ .  $L_1, L_2$  et  $L_3$  sont les paramètres de dépolarisation des nanoparticules. Ces paramètres géométriques sont reliés aux trois demi-axes principaux des nanoparticules ellipsoïdales. Ils respectent la règle de somme [Bohren & Huffman, 1983] :

$$L_1 + L_2 + L_3 = 1. \quad (2.19)$$

En considérant des nanoparticules aléatoirement orientées, le tenseur  $\bar{\beta}$  d'ordre 2 se réduit à un scalaire :

$$\beta(L_1, L_2) = \frac{1}{3}(\beta(L_1) + \beta(L_2) + \beta(1 - L_1 - L_2)). \quad (2.20)$$

Le champ électrique moyen à l'intérieur de la nanoparticule est calculé en pondérant la fonction  $\beta(L_1, L_2)$  par la distribution des paramètres de dépolarisation  $P(L_1, L_2)$  :

$$\langle \vec{E}_{NP} \rangle = \int \int P(L_1, L_2) \beta(L_1, L_2) dL_1 dL_2 \langle \vec{E}_m \rangle. \quad (2.21)$$

L'équation 2.21 suppose que le champ à l'intérieur de la matrice est homogène. Autrement dit, la fraction volumique doit donc être suffisamment faible ( $f < 30\%$ ) [Salz *et al.*, 2002] pour négliger les interactions inter-nanoparticules qui complexifient la distribution spatiale du champ électrique à l'intérieur de la matrice. Différentes distributions de paramètres de dépolarisation ont été proposées dans la littérature telles que la distribution uniforme (« step like distribution ») [Goncharenko *et al.*, 2001] [Goncharenko, 2003] [Goncharenko & Venger, 2004]. Cependant, ces distributions ne décrivent pas la réalité des échantillons en se limitant à des cas simples pour lesquels une résolution analytique de l'équation 2.21 est possible. C'est pourquoi nous avons mis en place une distribution plus réaliste basée sur une distribution Gaussienne normalisée :

$$P(L_1, L_2) = C e^{-\frac{(L_1 - \bar{L}_1)^2}{2\sigma_1^2} - \frac{(L_2 - \bar{L}_2)^2}{2\sigma_2^2} - \frac{(L_3 - \bar{L}_3)^2}{2\sigma_3^2}}, \quad (2.22)$$

avec  $\sigma_i$ , l'écart type de la distribution et  $(\bar{L}_i)$ , la valeur moyenne du facteur de dépolarisation suivant l'axe  $i$  ( $i=1, 2$  ou  $3$ ) de la nanoparticule. La constante  $C$  est une constante de normalisation de la distribution dans l'espace des paramètres  $(L_1, L_2)$ . Pour définir un espace des paramètres bijectif, nous avons appliqué la convention de Bohren [Bohren & Huffman, 1998] :  $L_1 \leq L_2 \leq L_3$ . Cette convention s'applique également aux valeurs moyennes des paramètres de dépolarisation  $(\bar{L}_i)$ .

En combinant les équations 2.14, 2.16 et 2.21, la fonction diélectrique effective d'un milieu contenant des nanoparticules ellipsoïdales aléatoirement orientées et distribuées en forme s'exprime alors par :

$$\epsilon_{eff} = \frac{(1-f)\epsilon_m + f\epsilon_{NP} \int \int P(L_1, L_2) \beta(L_1, L_2) dL_1 dL_2}{(1-f) + f \int \int P(L_1, L_2) \beta(L_1, L_2) dL_1 dL_2}. \quad (2.23)$$

La fonction diélectrique effective décrite par l'équation 2.23 permet de décrire les propriétés optiques d'un grand nombre de formes de nanoparticules comme des nanoparticules prolates, oblates ou sphériques. Pour des nanoparticules sphériques monodisperses, l'équation 2.23 est équivalente à l'équation de Maxwell-Garnett [Maxwell-Garnett, 1906]. Le modèle SDEMT est donc une formulation générale de la théorie classique des milieux effectifs. L'équation 2.23 tient compte de la distribution de forme des nanoparticules. Elle permet de simuler le comportement optique de nanoparticules connaissant leur distribution. Par ailleurs, elle permet via une procédure de minimisation numérique, d'extraire la distribution de forme à partir de l'analyse des spectres optiques mesurés. Plusieurs exemples sont donnés dans le chapitre 3. Rappelons que le coefficient d'absorption effectif est calculé par l'équation suivante :

$$\alpha = \frac{4\pi}{\lambda} \text{Im}(\sqrt{\epsilon_{eff}}), \quad (2.24)$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde de la lumière. Au cours de ce travail, nous sommes aussi amenés à étudier des échantillons présentant une distribution de forme bimodale telle que celle montrée sur la figure 2.12. Le modèle SDEMT doit être modifié pour tenir compte de cette double distribution.

#### -Modèle SDEMT appliqué aux distributions bimodales-

Nous considérons un mélange de nanoparticules de formes oblates et prolates orientées aléatoirement dans une matrice de fonction diélectrique  $\epsilon_m$ . Dans ce cas, les équations du modèle SDEMT deviennent :

$$\langle \vec{D} \rangle = (1-f)\epsilon_m \langle \vec{E}_m \rangle + f_o \epsilon_{NP} \langle \vec{E}_{NPo} \rangle + f_p \epsilon_{NP} \langle \vec{E}_{NPP} \rangle, \quad (2.25)$$

$$\langle \vec{E} \rangle = (1-f) \langle \vec{E}_m \rangle + f_o \langle \vec{E}_{NPo} \rangle + f_p \langle \vec{E}_{NPP} \rangle, \quad (2.26)$$

où  $f = f_o + f_p$ .  $f$  est la fraction volumique totale des nanoparticules,  $f_o$  la fraction volumique de nanoparticules oblates et  $f_p$ , celle des prolates.  $\vec{E}_{NPo}$  et  $\vec{E}_{NPP}$  sont respectivement les champs électriques à l'intérieur des nanoparticules oblates et prolates. La fonction diélectrique effective du mélange est donc décrite par l'équation :

$$\epsilon_{eff} = \frac{(1-f)\epsilon_m + \epsilon_{NP}(f_o A_o + f_p A_p)}{(1-f) + (f_o A_o + f_p A_p)}. \quad (2.27)$$

Les coefficients  $A_i$  ( $i=o, p$ ) sont définis par l'équation suivante [Battie *et al.*, 2015] [Bohren & Huffman, 1998] :

$$A_i = \frac{1}{3} \int_0^1 P_i(r_i) \sum_{k=1}^3 \frac{\epsilon_m}{\epsilon_m + L_{ik}(r_i)(\epsilon_{NP} - \epsilon_m)} dr_i. \quad (2.28)$$

$P_o(r_o)$  et  $P_p(r_p)$  sont les distributions des rapports d'aspect des nanoparticules oblates et prolates. Les rapports d'aspect sont définis comme le rapport entre les longueurs du petit axe et du grand axe de la nanoparticule.  $L_{ik}$  est le paramètre de dépolarisation le long de chaque axe  $k$  des nanoparticules [Bohren & Huffman, 1998]. Selon plusieurs auteurs [Xu *et al.*, 2013] [Recio *et al.*, 2015], la distribution des rapports d'aspect peut être décrite par une distribution Gaussienne :

$$P_i(r_i) = \frac{e^{-\frac{(r_i - \bar{r}_i)^2}{2\sigma_i^2}}}{\int_0^1 e^{-\frac{(r_i - \bar{r}_i)^2}{2\sigma_i^2}} dr_i}. \quad (2.29)$$

$\bar{r}_i$  et  $\sigma_i$  représentent respectivement la valeur moyenne et l'écart-type de la distribution du rapport d'aspect. Les paramètres de dépolarisation des nanoparticules prolates et oblates le long de leur grand axe dépendent seulement du rapport d'aspect des nanoparticules [Bohren & Huffman, 1998] :

$$L_{p1}(r_p) = \frac{r_p^2}{1-r_p^2} \left( -1 + \frac{1}{2\sqrt{1-r_p^2}} \ln \left( \frac{1+\sqrt{1-r_p^2}}{1-\sqrt{1-r_p^2}} \right) \right), \quad (2.30)$$

$$L_{o1}(r_o) = \frac{r_o^2}{2(1-r_o^2)^{3/2}} \left( \frac{\pi}{2} - \tan^{-1} \left( \frac{r_o}{\sqrt{1-r_o^2}} \right) \right) - \frac{r_o^2}{2(1-r_o^2)}. \quad (2.31)$$

Les paramètres de dépolarisation le long des autres axes des nanoparticules ( $L_{i2}, L_{i3}$ ) sont déduits de la règle de somme [Bohren & Huffman, 1998] :

$$L_{i1} + L_{i2} + L_{i3} = 1 (i = o, p), \quad (2.32)$$

avec  $L_{o1} = L_{o2}$  et  $L_{p2} = L_{p3}$ . L'équation 2.27 permet de simuler la fonction diélectrique effective ou le coefficient d'absorption effectif d'une population de nanoparticules présentant une distribution bimodale. Ce formalisme est utilisé pour modéliser correctement certains échantillons présentés dans le chapitre 3 (section 3.2.4).

#### -Espaces des paramètres du modèle SDEMT-

Dans cette section, nous décrivons les espaces des paramètres dans lesquels la distribution de forme est représentée. Ces espaces permettent de définir des lieux géométriques donnant des informations quantitatives sur la forme des nanoparticules.

#### -Espace des paramètres de dépolarisation ( $L_1, L_2$ )-

Les paramètres de dépolarisation respectant la convention de Bohren ( $L_1 \leq L_2 \leq L_3$ ), sont définis par :

$$L_i = \frac{a_1 a_2 a_3}{2} \int_0^\infty \frac{dq}{(a_i^2 + q) f(q)}, \quad (2.33)$$

avec  $f(q) = [(a_1^2 + q)(a_2^2 + q)(a_3^2 + q)]^{1/2}$ .  $a_1, a_2$  et  $a_3$  sont les longueurs des trois demi-axes principaux de la nanoparticule ellipsoïdale. Ils doivent respecter la condition :  $a_1 \geq a_2 \geq a_3$ . Les paramètres de dépolarisation varient entre 0 et 1. Ils dépendent seulement de la forme des nanoparticules. La règle de somme (équation 2.19) impose que l'espace des paramètres de dépolarisation soit de dimension deux. En effet, connaissant  $L_1$  et  $L_2$ , le paramètre  $L_3$  est directement déterminé par la relation (équation 2.19). L'espace des paramètres de dépolarisation à deux dimensions ( $L_1, L_2$ ) est représenté sur la figure 2.14.

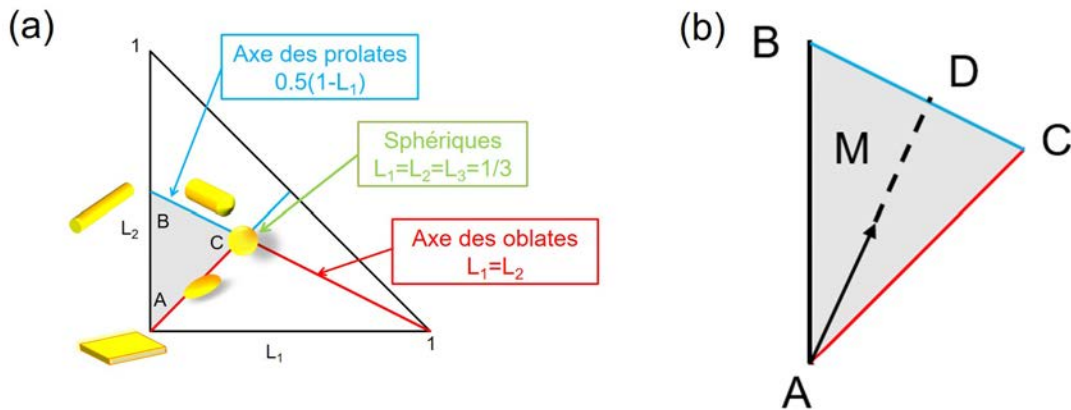


FIGURE 2.14 – (a) Espace des paramètres de dépolarisation ( $L_1, L_2$ ). La zone grisée est l'espace de travail. (b) Représentation du lieu géométrique des points correspondant à la zone grisée.

La zone grisée sur la figure 2.14, correspond au cas  $L_1 \leq L_2 \leq L_3$ . Cet espace est bijectif c'est-à-dire pour une forme donnée, est associée un unique point M de coordonnée  $(L_1, L_2)$ . Les autres zones (non grisées) sont redondantes puisqu'elles sont obtenues par la permutation des axes de l'ellipsoïde, et donc des facteurs de dépolarisation  $L_1$ ,  $L_2$  et  $L_3$ . Elles sont toutes équivalentes à la zone grisée. Chaque forme correspond à un lieu géométrique dans ce sous espace. En particulier, nous pouvons définir les lieux géométriques de nanoparticules :

- sphériques  $L_1 = L_2 = L_3 = 1/3$ ,
- oblates  $L_1 = L_2$ ,
- prolates  $L_2 = L_3 = 0.5(1 - L_1)$ ,
- cylindriques infinis  $L_1 = 0$  et  $L_2 = L_3 = 0.5$ ,
- infiniment planes  $L_1 = L_2 = 0$  et  $L_3 = 1$ .

L'espace  $(L_1, L_2)$  relie la géométrie des nanoparticules à leurs propriétés optiques. En effet, la distribution dans cet espace intervient explicitement dans le calcul de la fonction diélectrique effective. Cependant, la représentation de la distribution dans cet espace de travail est complexe. Par ailleurs, la détermination de  $\epsilon_{eff}$  nécessite de calculer numériquement l'intégrale de surface figurant dans l'équation 2.21 sur toute la zone grisée triangulaire. Afin de simplifier le calcul, un nouvel espace de travail est alors introduit.

**-Espace des paramètres d'oblasticité et de prolaticité ( $P_o, P_p$ )-**

Pour lever ce verrou, un changement de variables est introduit. Considérons un point M de coordonnée  $(L_1, L_2)$  appartenant au triangle de sommets A (0,0), B (0,1/2), C (1/3,1/3) (figure 2.14). Le but est de trouver les conditions nécessaires pour que le point M appartienne au triangle ABC. Le vecteur  $\vec{AM}$  doit respecter l'équation suivante :

$$\vec{AM} = (1 - P_p)\vec{AB} + (1 - P_o)(1 - P_p)\vec{BC}. \quad (2.34)$$

Avec  $0 \leq P_o \leq 1$  et  $0 \leq P_p \leq 1$  deux paramètres indépendants appelés respectivement paramètres d'oblasticité et de prolaticité. Après développement de l'équation 2.34, nous obtenons le système d'équations suivant :

$$\begin{pmatrix} L_1 \\ L_2 \end{pmatrix} = (1 - P_p) \begin{pmatrix} 0 \\ 1/2 \end{pmatrix} + (1 - P_o)(1 - P_p) \begin{pmatrix} 1/3 \\ -1/6 \end{pmatrix}. \quad (2.35)$$

Les paramètres de dépolarisation  $(L_1, L_2)$  sont reliés aux paramètres de prolaticité et d'oblasticité  $(P_o, P_p)$  par les transformations suivantes :

$$L_1 = \frac{(1 - P_o)(1 - P_p)}{3}, \quad (2.36)$$

$$L_2 = \frac{(1 - P_p)}{2} - \frac{(1 - P_o)(1 - P_p)}{6}. \quad (2.37)$$

$L_3$  étant déterminé par la règle de somme (équation 2.19). Ces transformations permettent d'introduire un nouvel espace  $(P_o, P_p)$  à deux dimensions où chaque lieu géométrique correspond à une forme donnée. La figure 2.15 schématise l'espace  $(P_o, P_p)$  dont les avantages principaux sont : (i) l'application automatique de la convention  $L_1 \leq L_2 \leq L_3$  et (ii) le calcul numérique de l'intégrale 2.21 devient plus pratique.

Dans cet espace orthonormé de dimension deux, les lieux géométriques de cinq formes particulières peuvent ainsi être définis :

- sphère  $P_o = P_p = 0$ ,
- oblate  $P_o = 0$ ,
- prolate  $P_p = 0$ ,
- cylindre  $P_o = 1$ ,
- plan infini  $P_p = 1$ .

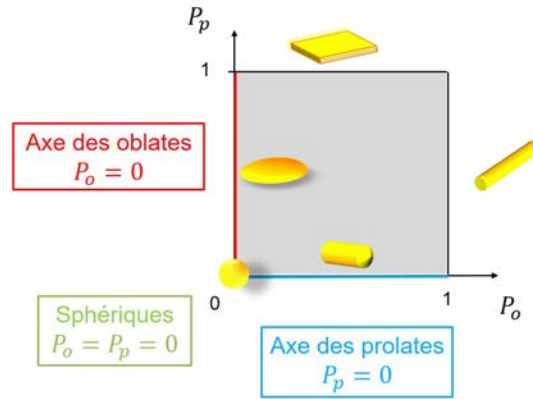


FIGURE 2.15 – Espace  $(P_o, P_p)$  des paramètres de prolatité et d'oblatité.

Dans cet espace, il est plus aisé d'identifier rapidement le caractère oblate ou prolate des nanoparticules en examinant les valeurs de  $P_o$  et  $P_p$ . Plus la valeur de  $P_o$  est proche de zéro et plus les nanoparticules ont une forme proche de celle des oblates. De même pour  $P_p$  pour les formes prolates. Les calculs sont effectués dans l'espace  $(P_o, P_p)$ . Expérimentalement, les distributions sont souvent données en fonction du rapport d'aspect. Nous avons alors décidé d'introduire un espace supplémentaire permettant une comparaison directe avec les mesures.

**-Espace des rapports d'aspect  $(r_2, r_3)$ -**

L'espace des paramètres de dépolarisation  $(L_1, L_2)$  illustré dans la figure 2.14, peut être transformé en un espace des rapports d'aspect  $(r_2, r_3)$  des nanoparticules ellipsoïdales en appliquant le changement de coordonnées suivant [Battie *et al.*, 2016][Bohren & Huffman, 1983] :

$$L_i = \frac{r_3 r_2}{2} \int_0^\infty \frac{dq}{(r_i^2 + q)f(q)}, \quad (2.38)$$

avec  $f(q) = [(1 + q)(r_2^2 + q)(r_3^2 + q)]^{1/2}$ .  $r_1 = a_1/a_1 = 1$ ,  $r_2 = a_2/a_1$  et  $r_3 = a_3/a_1$  sont les rapports d'aspect des nanoparticules ellipsoïdales. L'espace des rapports d'aspect  $(r_2, r_3)$  est un nouvel espace à deux dimensions dont chaque point correspond à une forme de nanoparticule donnée. La figure 2.16 représente cet espace.

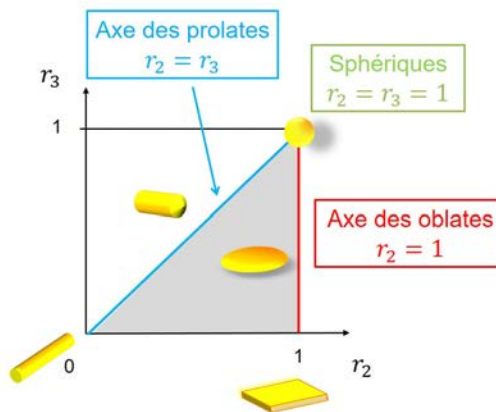


FIGURE 2.16 – Espace  $(r_2, r_3)$  des rapports d'aspect.

Les lieux géométriques des formes usuelles sont définis par :

- sphère  $r_2 = r_3 = 1$ ,

- oblate  $r_2 = 1$ ,
- prolata  $r_2 = r_3$ ,
- fil infini  $r_2 = r_3 = 0$ ,
- plan infini  $r_2 = 1$  et  $r_3 = 0$ .

L'intérêt de cet espace est montré dans le chapitre 3 en procédant à des comparaisons systématiques entre les distributions en rapport d'aspect obtenues par le modèle SDEMT et celles estimées par MET.

#### **-Estimateurs d'analyse des distributions de forme-**

Pour examiner la nature sphérique des nanoparticules, nous avons défini le paramètre de sphéricité  $P_s$  dans l'espace  $(L_1, L_2)$  par [Resano-Garcia *et al.*, 2016] :

$$P_s = \sqrt{(\overline{L}_1 - 1/3)^2 + (\overline{L}_2 - 1/3)^2 + (\overline{L}_3 - 1/3)^2}. \quad (2.39)$$

Cet estimateur représente la distance euclidienne entre le centre de la distribution  $P(L_1, L_2)$  des nanoparticules et le lieu géométrique des nanoparticules sphériques. Le paramètre  $P_s$  varie entre 0 et 0.82. Il est égal à 0.82 dans le cas d'un plan infini. D'une façon générale, lorsque  $P_s$  est faible, les nanoparticules sont majoritairement sphériques. Le deuxième estimateur que nous avons introduit, appelé paramètre de dispersité  $D$ , est donné par l'équation suivante [Resano-Garcia *et al.*, 2016] :

$$D = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{\sigma_1^2} + \frac{1}{\sigma_2^2} + \frac{1}{\sigma_3^2}}}. \quad (2.40)$$

Ce paramètre permet d'apprécier la largeur de la distribution de forme des nanoparticules. Plus  $D$  est grand, et plus l'échantillon est polydisperse en formes. Au contraire, une distribution monodisperse présente une valeur de  $D$  proche de 0. Ce paramètre qui quantifie la polydispersité des nanoparticules est commun à tous les espaces définis précédemment.

#### **-Estimateurs dans l'espace des paramètres d'oblatité et de prolaticité ( $P_o, P_p$ )-**

Des estimateurs quantifiant le caractère prolata ou oblate des nanoparticules, obtenues à partir des équations 2.36 et 2.37, sont donnés par les expressions suivantes :

$$\overline{P}_o = \frac{2(\overline{L}_2 - \overline{L}_1)}{2\overline{L}_2 + \overline{L}_1}, \quad (2.41)$$

$$\overline{P}_p = \overline{L}_3 - \overline{L}_2. \quad (2.42)$$

$\overline{P}_o$  et  $\overline{P}_p$  correspondent respectivement aux estimateurs d'oblatité et de prolaticité. Lorsque  $\overline{P}_o$  tend vers 0, la majorité des nanoparticules ont une forme oblate. Il en est de même pour les prolates lorsque  $\overline{P}_p$  tend vers 0. Un paramètre de sphéricité  $P_{S1}$  peut aussi être défini dans cet espace. Il varie entre 0 et  $\sqrt{2}$  et son expression est donnée par :

$$P_{S1} = \sqrt{\overline{P}_o^2 + \overline{P}_p^2}. \quad (2.43)$$

Cette expression permet de décrire une nanoparticule sphérique comme une nanoparticule simultanément de formes prolata et oblate. Lorsque  $P_{S1}$  est proche de 0, les nanoparticules sont majoritairement sphériques. La figure 2.17 illustre l'ensemble des estimateurs présentés dans cette section.

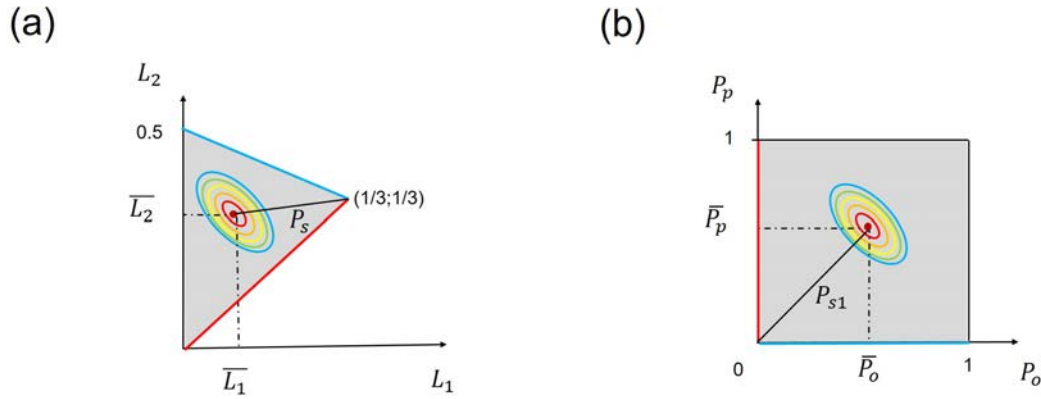


FIGURE 2.17 – Représentation schématique des estimateurs utilisés dans les différents espaces pour une distribution de forme donnée.

### 2.3.3 Simulations des propriétés optiques de nanoparticules d'or et d'argent par le modèle SDEMT

Pour montrer l'influence de la distribution de forme sur les propriétés optiques des milieux nanocomposite, les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique effective ainsi que le coefficient d'absorption effectif de solutions colloïdales de nanoparticules ellipsoïdales sont simulées d'après les équations 2.22 et 2.23. Plusieurs distributions de forme de nanoparticules d'or et d'argent sont considérées. Les nanoparticules sont dispersées dans une matrice d'eau dont l'indice de réfraction provient de la référence [Palik, 1998]. Les indices de réfraction des nanoparticules d'or et d'argent sont assimilés à ceux du massif. En effet, dans cette étude, nous considérons des nanoparticules de taille supérieure à 10 nm pour négliger les effets de confinement [Battie *et al.*, 2014b]. La fraction volumique des nanoparticules est fixée à 1%.

#### Étude de l'influence de la forme des nanoparticules

Dans un premier temps, nous considérons un ensemble de nanoparticules monodisperses (les écarts types des distributions sont nuls). Quatre formes de nanoparticule sont étudiées :

- nanoparticules sphériques ,
- prolates ,
- oblates ,
- ellipsoïdes non-dégénérées .

La fonction diélectrique effective ainsi que le coefficient d'absorption effectif sont simulés pour ces quatre formes de nanoparticules. La figure 2.18 montre les différents spectres obtenus pour les nanoparticules d'argent et d'or. Dans le cas de nanoparticules sphériques monodisperses, le modèle SDEMT reproduit à l'identique les spectres calculés par le modèle de Maxwell-Garnett [Battie *et al.*, 2014c]. La partie imaginaire de la fonction diélectrique effective des nanoparticules d'argent et d'or sphériques présente une bande de résonance plasmon étroite et centrée respectivement à 3.2 eV et 2.3 eV. L'épaule situé à 3.4 eV sur les spectres des nanoparticules d'argent est un artefact qui provient d'un recollement de tables de la fonction diélectrique donnée par Palik [Palik, 1998]. Conformément aux relations de Kramers-Kronig, une grande variation de la partie réelle de la fonction diélectrique effective apparaît autour de la fréquence de résonance plasmon (figure 2.18). Les transitions interbandes, situées respectivement à des énergies supérieures à 2.5 eV et 3.8 eV pour l'or et l'argent, sont clairement observées sur la figure 2.18 et sont peu affectées par la forme des nanoparticules. Dans ces gammes d'énergie, les réponses optiques sont quasi-indépendantes de l'énergie et de la forme.

Dans le cas de nanoparticules de formes oblate et prolata, la levée partielle de dégénérescence permet



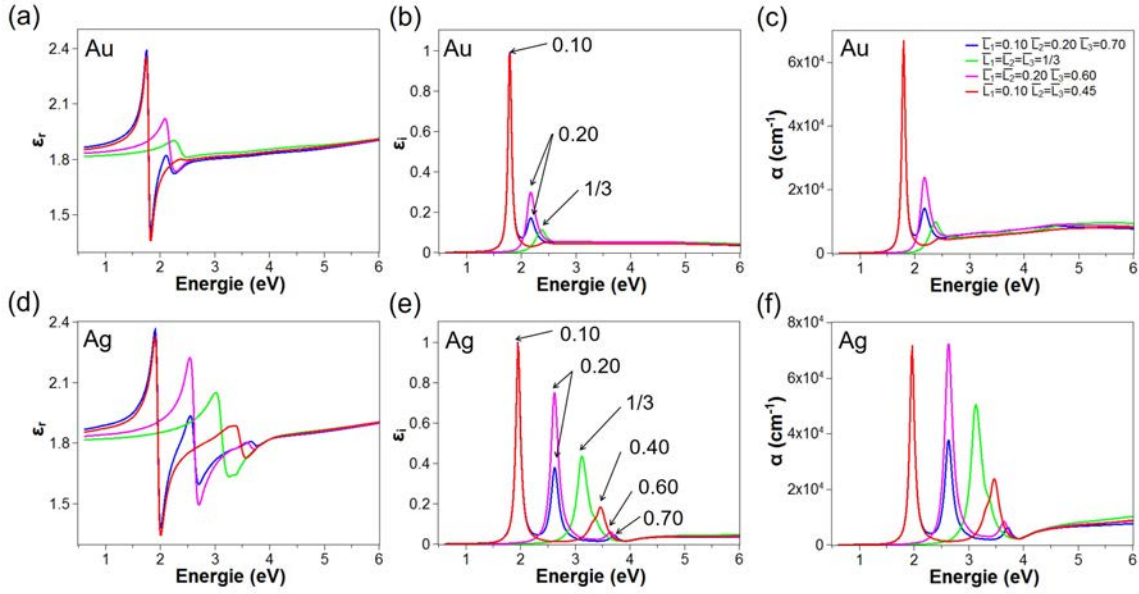


FIGURE 2.18 – (a, b, d et e) Fonction diélectrique effective et (c et f) coefficients d'absorption effectifs de nanoparticules monodisperses (a-c) d'or et (d-f) d'argent de forme monodisperse dans de l'eau simulés à partir du modèle SDEMT pour une fraction volumique de 1%.

l'observation de deux modes de résonance plasmon. Le mode de résonance transversal (T-SPR), situé à plus haute énergie que la bande de résonance plasmon des nanoparticules sphériques, peut être excité sélectivement par une lumière polarisée suivant le petit axe des nanoparticules [Noguez, 2007]. Le mode de résonance longitudinale (L-SPR), dont l'énergie est inférieure à celle du mode de résonance plasmon des nanoparticules sphériques, peut être sélectivement excité par une lumière polarisée parallèlement au grand axe des nanoparticules [Noguez, 2007]. L'amplitude de la bande de résonance plasmon du mode transversal est inférieure à celle de la bande de résonance plasmon du mode longitudinal. L'énergie du mode de résonance transversal est située dans la gamme d'énergie où les transitions interbandes prédominent. Le mode de résonance transversal est par conséquent amorti par les transitions interbandes. De plus, l'excitation le long du petit axe des nanoparticules est fortement réduite par les effets de dépolarisation attribués à la présence du champ électrique microscopique [Kreibig & Vollmer, 1995] [Bohren & Huffman, 1998].

Dans le cas des nanoparticules d'or, en raison de la forte contribution des transitions interbandes, la figure 2.18 (a-c) montre que la bande T-SPR n'est pas observées dans le cas des nanoparticules oblates ( $\bar{L}_1 = \bar{L}_2 = 0.2, \bar{L}_3 = 0.6$ ), et dans le cas des nanoparticules prolates ( $\bar{L}_1 = 0.1, \bar{L}_2 = \bar{L}_3 = 0.45$ ), son amplitude est très faible. Les spectres des nanoparticules prolates ou oblates d'or sont donc principalement dominés par la bande L-SPR. Dans le cas des ellipsoïdes non-dégénérées ( $\bar{L}_1 = 0.1, \bar{L}_2 = 0.2, \bar{L}_3 = 0.7$ ), trois bandes de résonance plasmon sont observées pour l'argent et deux pour l'or en raison de la forte contribution des transitions interbandes pour ce dernier.

La figure 2.19 montre l'évolution de la position de la bande de résonance plasmon en fonction de la valeur du paramètre de dépolarisation moyen ( $\bar{L}_i$ ). Une comparaison est aussi donnée entre les énergies de résonance plasmon simulées dans la figure 2.18 et celles calculées par la condition de Fröhlich [Kreibig & Vollmer, 1995]. Cette condition correspond aux pôles de l'équation 2.23 :

$$0 = \epsilon_{NP_r}(\omega_{ri}) + \frac{1 - \bar{L}_i}{\bar{L}_i} \epsilon_{mr}(\omega_{ri}), \quad (2.44)$$

où  $\epsilon_{NP_r}$  et  $\epsilon_{mr}$  sont respectivement, les parties réelles de la fonction diélectrique des nanoparticules et de la matrice. Pour des faibles valeurs de  $\bar{L}_i$ , l'énergie de la bande de résonance plasmon est très sensible à la forme des nanoparticules. La bande de résonance plasmon est masquée par les transitions interbandes

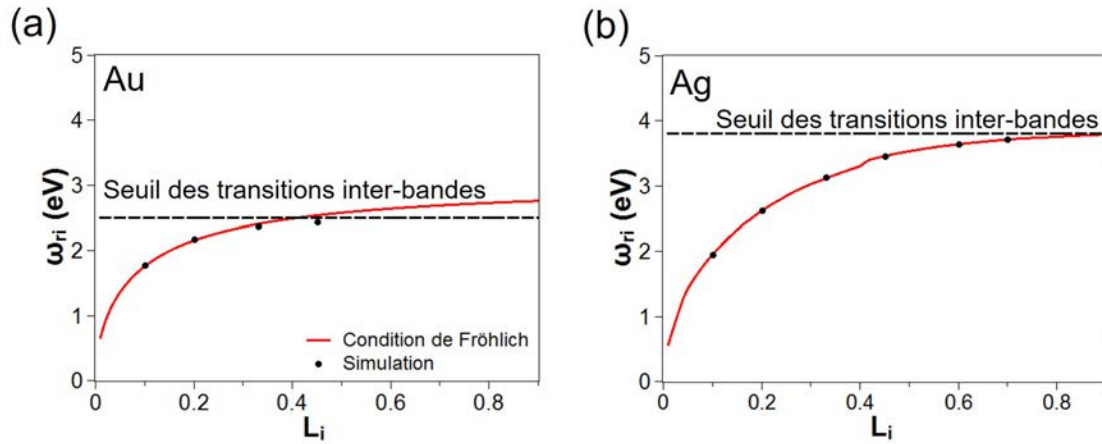


FIGURE 2.19 – Position de la bande de résonance plasmon en fonction du paramètre de dépolarisation pour des nanoparticules de forme ellipsoïdale (a) d'or et (b) d'argent dans l'eau.

lorsque  $\bar{L}_i$  est supérieur à 0.41 dans le cas des nanoparticules d'or et lorsque cette valeur est supérieure à 0.88 pour l'argent. Finalement, la figure 2.19 montre qu'il est possible de prédire l'énergie et l'existence d'une bande de résonance plasmon connaissant la valeur de  $\bar{L}_i$  ou la forme des nanoparticules. Et inversement, il est possible d'estimer la valeur des paramètres de dépolarisation à partir d'un spectre optique.

L'évolution de la position de la bande de résonance plasmon en fonction du rapport d'aspect pour des nanoparticules d'or et d'argent dans une matrice d'eau est illustrée dans la figure 2.20.

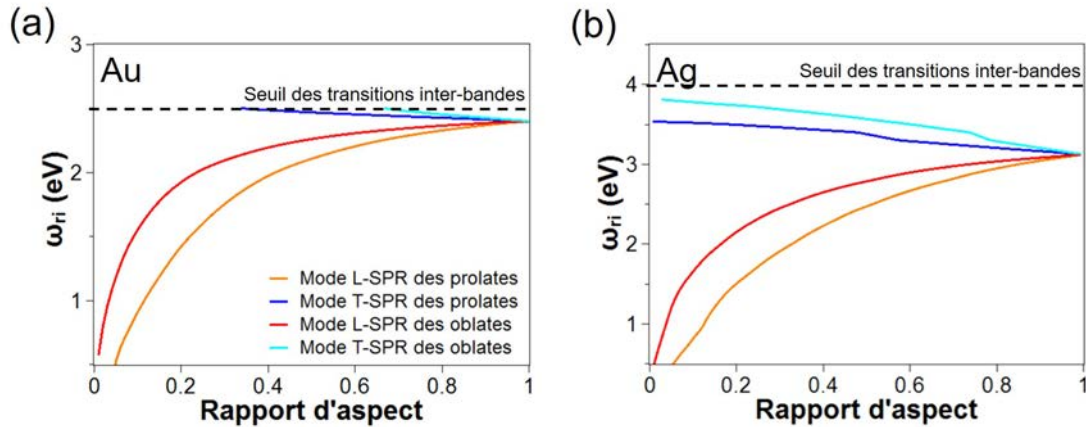


FIGURE 2.20 – Variation de la position des bandes résonance plasmon en fonction du rapport d'aspect ( $r_2 = r_3$ ) des nanoparticules oblates et prolates (a) d'or et (b) d'argent dispersées dans une matrice d'eau. La fraction volumique utilisée est de 1%.

En raison de leur symétrie, les nanoparticules prolates et oblates possèdent deux modes de résonance plasmon correspondant au mode de résonance plasmon transversal et au mode de résonance plasmon longitudinal. Pour une nanoparticule sphérique le rapport d'aspect est égal à 1, les trois modes de résonance plasmon sont dégénérés. Le mode de résonance plasmon longitudinal est décalé vers le rouge tandis que le mode de résonance plasmon transversal est par opposition décalé vers le bleu lorsque le rapport d'aspect diminue. Ces variations sont plus prononcées pour les nanoparticules prolates. Pour des énergies supérieures à 2.5 eV et 4 eV, les propriétés optiques respectivement des nanoparticules d'or et d'argent sont dominées par les transitions interbandes. Ces dernières amortissent les oscillations des électrons de conduction.

### Étude de l'influence de la distribution de forme

Les figures 2.21 et 2.22 illustrent l'effet de la largeur de la distribution de forme sur les propriétés optiques de nanoparticules ellipsoïdales d'argent et d'or dans de l'eau avec une fraction volumique de 1%.

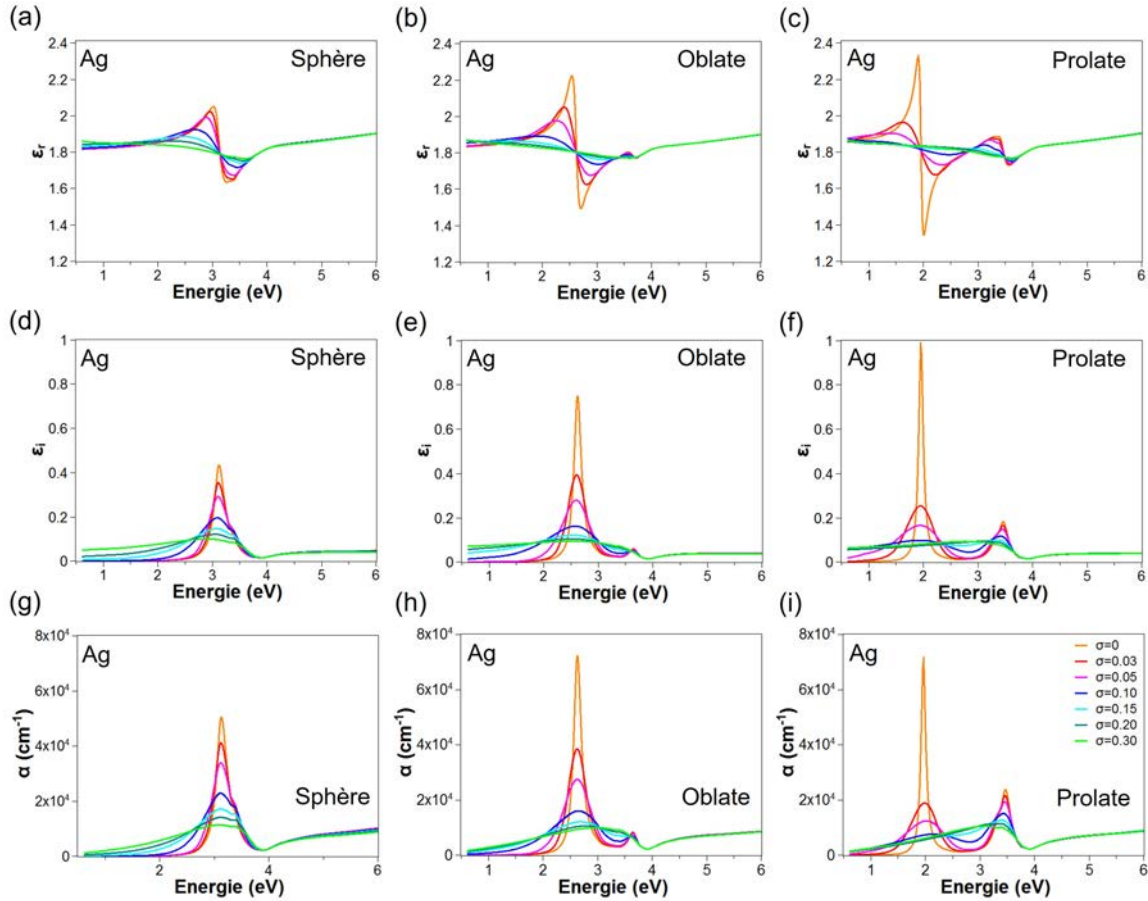


FIGURE 2.21 – Influence de l'écart type  $\sigma$  et des paramètres de dépolarisation moyen sur (g-i) les coefficients d'absorption et (a-c) la partie réelle et (d-f) la partie imaginaire de la fonction diélectrique effective de nanoparticules d'argent dans de l'eau contenant des nanoparticules de forme majoritairement (a,b et g) sphériques, (b,e et h) oblates et (c,f et i) prolates. La fraction volumique en nanoparticule est de 1%.

Trois systèmes sont analysés contenant majoritairement des nanoparticules : (i) sphériques ( $\bar{L}_1 = \bar{L}_2 = \bar{L}_3 = 1/3$ ), (ii) oblates ( $\bar{L}_1 = \bar{L}_2 = 0.2, \bar{L}_3 = 0.6$ ) et (iii) prolates ( $\bar{L}_1 = 0.1, \bar{L}_2 = \bar{L}_3 = 0.45$ ).

Les simulations sont effectuées en variant l'écart-type de la distribution des paramètres de dépolarisation tout en fixant la condition suivante :  $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3$ . Les écart-types des distributions varient dans la gamme 0-0.3. Nous remarquons sur les figures 2.21 et 2.22 que les bandes de résonance sont fortement influencées par la distribution des paramètres de dépolarisation. L'amplitude des bandes diminue drastiquement lorsque  $\sigma$  augmente. Cette diminution est accompagnée par un élargissement inhomogène des bandes de résonance plasmon [Sayah *et al.*, 2011] Pour  $\sigma$  supérieur à 0.15, les bandes de résonance se recouvrent pour donner naissance à une seule bande large et asymétrique. Cependant, l'énergie de résonance plasmon est peu sensible aux valeurs de  $\sigma$  mais plutôt aux valeurs des paramètres  $\bar{L}_i$  (figure 2.18). Par rapport au mode transverse, les figures 2.21 et 2.22 montrent que la largeur de la distribution a un effet plus prononcé sur la bande de résonance plasmon longitudinale. Ce mode correspond à une faible valeur du paramètre de dépolarisation engendrant une grande variation de l'énergie de la résonance plasmon comme il est montré sur la figure 2.19. Les effets discutés ici sont observés sur l'ensemble des spectres optiques.

Nous venons de voir l'effet de la distribution sur les spectres optiques. Nous allons nous focaliser sur

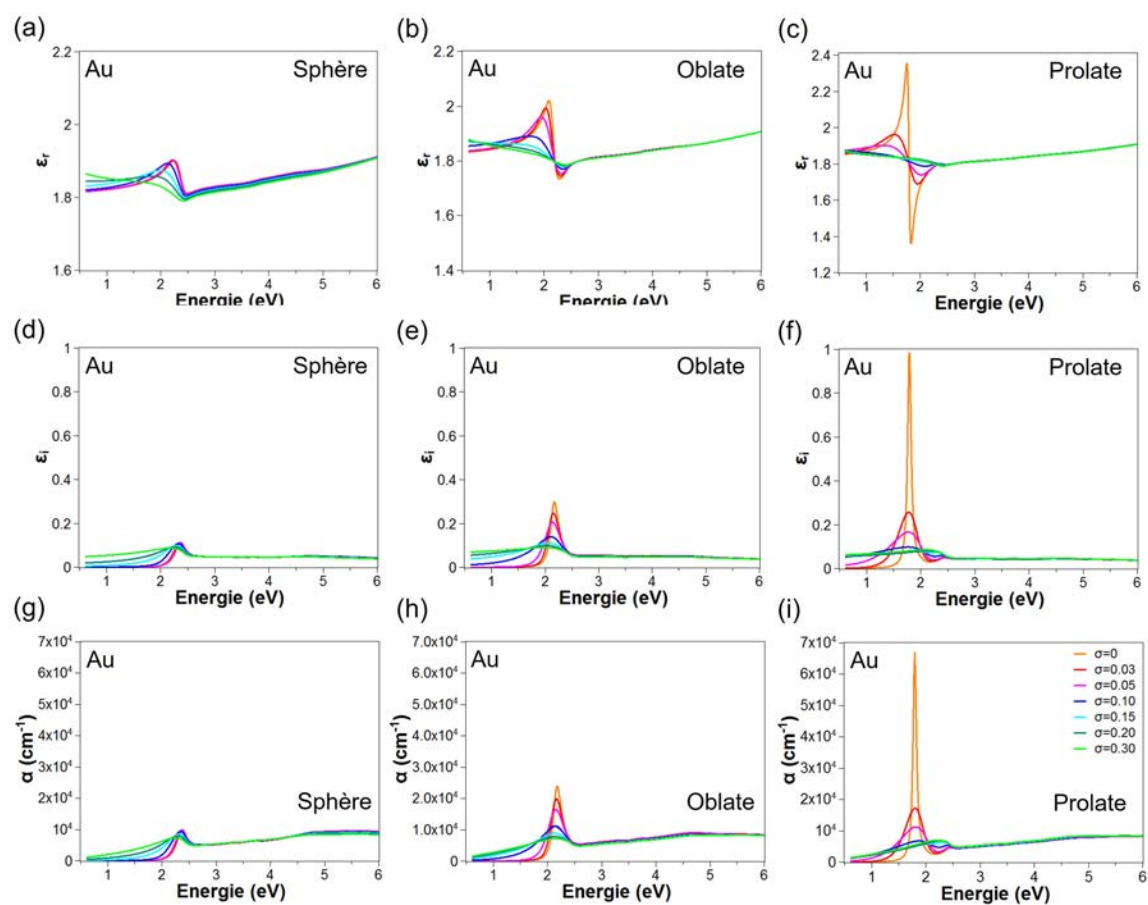


FIGURE 2.22 – Influence de l'écart type  $\sigma$  et des paramètres de dépolarisation moyen sur (g-i) les coefficients d'absorption et (a-c) la partie réelle et (d-f) la partie imaginaire de la fonction diélectrique effective de nanoparticules d'or dans de l'eau contenant des nanoparticules de forme majoritairement (a,b et g) sphériques, (b,e et h) oblates et (c,f et i) prolates. La fraction volumique en nanoparticule est de 1%.

le coefficient d'absorption effectif souvent mesuré pour ce type de nanoparticules. Il est intéressant d'examiner sa sensibilité vis-à-vis de la distribution de forme dans différentes gammes spectrales. Un ensemble aléatoire de 100 distributions de forme de nanoparticules a été généré pour calculer le coefficient d'absorption à 2 eV et 4.5 eV. Ces valeurs sont choisies pour comparer la sensibilité du coefficient d'absorption à proximité du plasmon (2 eV) et dans la gamme d'énergie où les transitions interbandes prédominent (4.5 eV). Les écart-types des distributions varient dans la gamme 0-0.3. Les simulations sont présentées sur la figure 2.23.

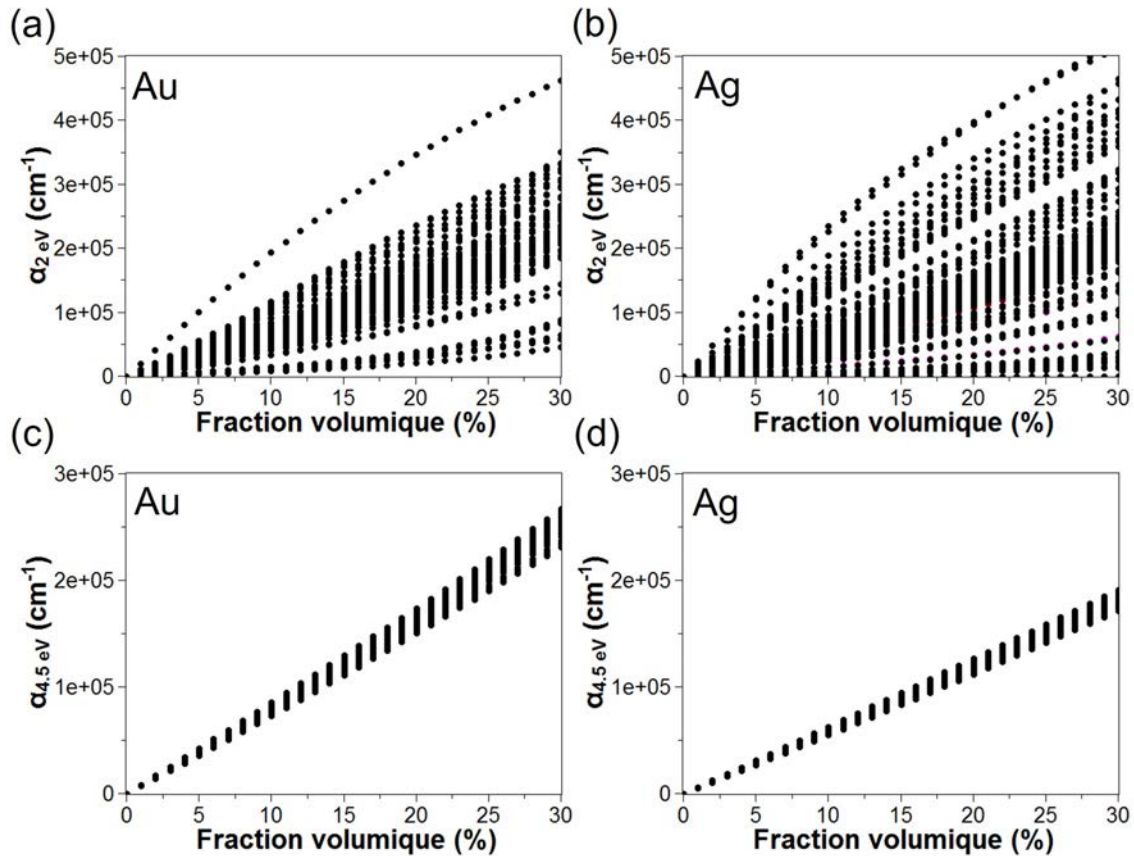


FIGURE 2.23 – Influence de la fraction volumique et de la distribution de forme sur (a-b) le coefficient d'absorption à 2 eV et (c-d) le coefficient d'absorption à 4.5 eV pour des nanoparticules (a, c) d'or et (b, d) d'argent dans de l'eau. Les simulations sont effectuées sur 100 distributions générées aléatoirement. Les écart-types de la distribution des facteurs de dépolarisation varient entre 0 et 0.3.

Le coefficient d'absorption à 2 eV dépend simultanément de la fraction volumique et de la distribution des paramètres de dépolarisation. En effet, pour une fraction volumique donnée, la dispersion des valeurs du coefficient d'absorption est plus marquée dans le visible. Cette forte dépendance est liée à la forte sensibilité de la résonance plasmon vis-à-vis de la distribution de forme.

Au contraire, dans le domaine spectral des transitions interbandes, le coefficient d'absorption à 4.5 eV est moins sensible à la distribution de forme. Il augmente linéairement avec la fraction volumique des nanoparticules. Dans ce cas, il est plus judicieux de déterminer la fraction volumique autour de cette énergie. La dispersion des points montrée sur la figure 2.23 (c-d) suggère que la fraction volumique peut être estimée avec une erreur inférieure à 7%.

### Étude de l'influence d'une distribution bimodale

Les figures 2.24 et 2.25 illustrent l'effet de la largeur de la distribution de forme sur les propriétés optiques d'une distribution bimodale de nanoparticules sphériques et prolates d'argent et d'or dans de l'eau

avec une fraction volumique totale de 1%.

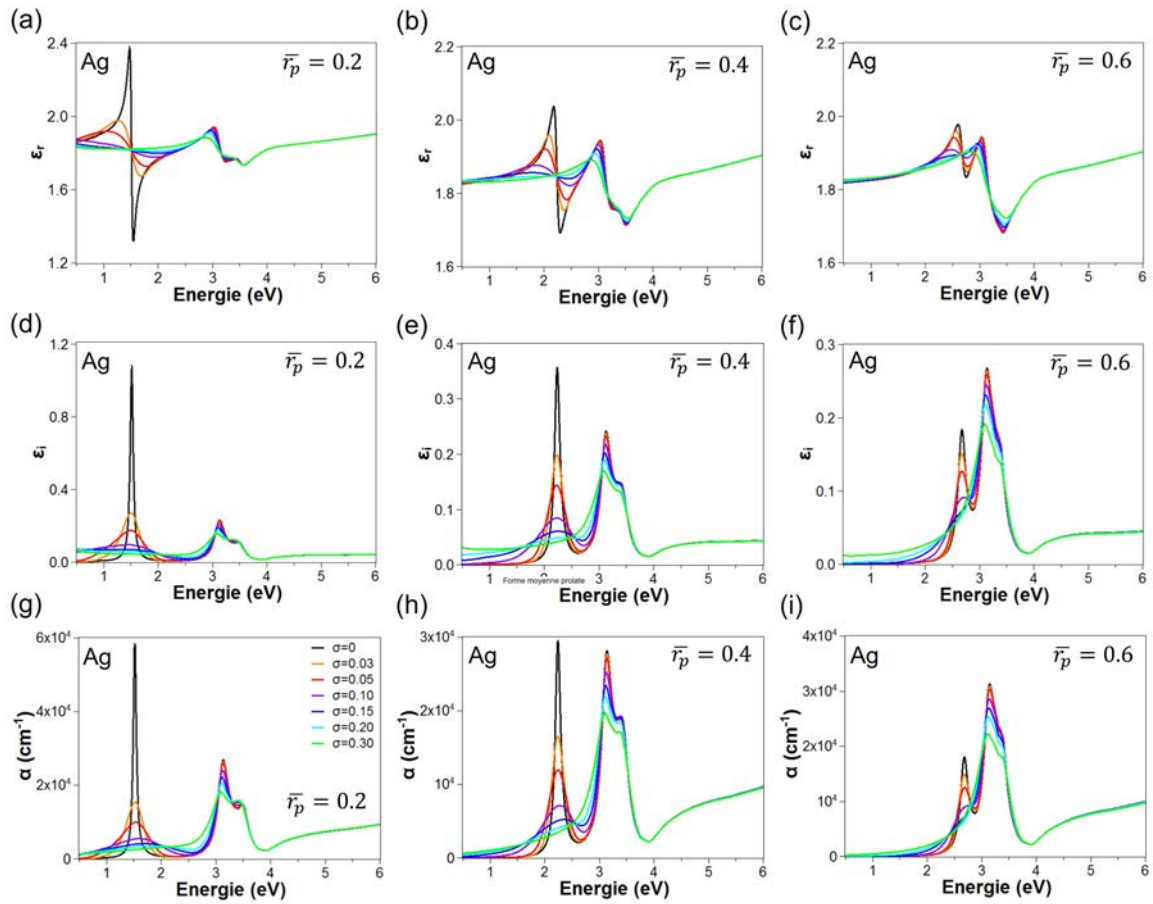


FIGURE 2.24 – Influence de l'écart type  $\sigma$  et du rapport d'aspect moyen sur (g-i) les coefficients d'absorption et (a-c) la partie réelle et (d-f) la partie imaginaire de la fonction diélectrique effective de nanoparticules d'argent dans de l'eau contenant une distribution bimodale de nanoparticules sphériques et prolates. Les rapports d'aspect moyen des prolates évoluent de (a,d et g) 0.2, (b, e et h) 0.4 jusqu'à (c, f et i) 0.6. La fraction volumique en nanoparticule est de 1%.

La fraction volumique en nanoparticules sphériques  $f_o$  et prolates est de 0.5%. Trois cas sont analysés contenant majoritairement des nanoparticules : (i) des sphériques ( $\bar{r}_o = 1$ ) et des prolates ( $\bar{r}_p = 0.2$ ), (ii) des sphériques ( $\bar{r}_o = 1$ ) et des prolates ( $\bar{r}_p = 0.4$ ) et (iii) des sphériques ( $\bar{r}_o = 1$ ) et des prolates ( $\bar{r}_p = 0.6$ ). Les simulations sont effectuées en variant l'écart-type de la distribution des paramètres de dépolarisations tout en fixant la condition suivante :  $\sigma_o = \sigma_p$ . Les écart-types des distributions varient dans la gamme 0-0.3. Les spectres sont caractérisés par deux bandes de résonance plasmon. La bande située à basse énergie correspond au mode longitudinal des nanoparticules prolates tandis que la seconde située à plus haute énergie est attribuée au mode de résonance des nanoparticules sphériques et au mode transversal des nanoparticules prolates. L'énergie de la bande longitudinale est essentiellement sensible au paramètre  $\bar{r}_i$ . En effet, plus  $\bar{r}_i$  est faible et plus la bande de résonance plasmon se décale vers les basses énergies. La bande longitudinale s'élargit et son intensité diminue lorsque  $\sigma$  augmente. Bien qu'il soit moins marqué, cet effet est aussi visible pour la bande située à plus haute énergie. Lorsque  $\sigma$  est supérieur à 0.3, une seule bande asymétrique située à 2.36 eV pour l'or et 3.16 eV pour l'argent est observé. Par ailleurs, en accord avec la figure 2.21, la distribution en rapport d'aspect a peu d'influence sur les transitions interbandes.

### 2.3.4 Domaine de validité du modèle SDEMT

Les exemples de simulations discutés précédemment, sont réalisés pour des populations de nanoparticules de forme différentes sans considérer leur taille. Il est donc important de donner le domaine d'appli-

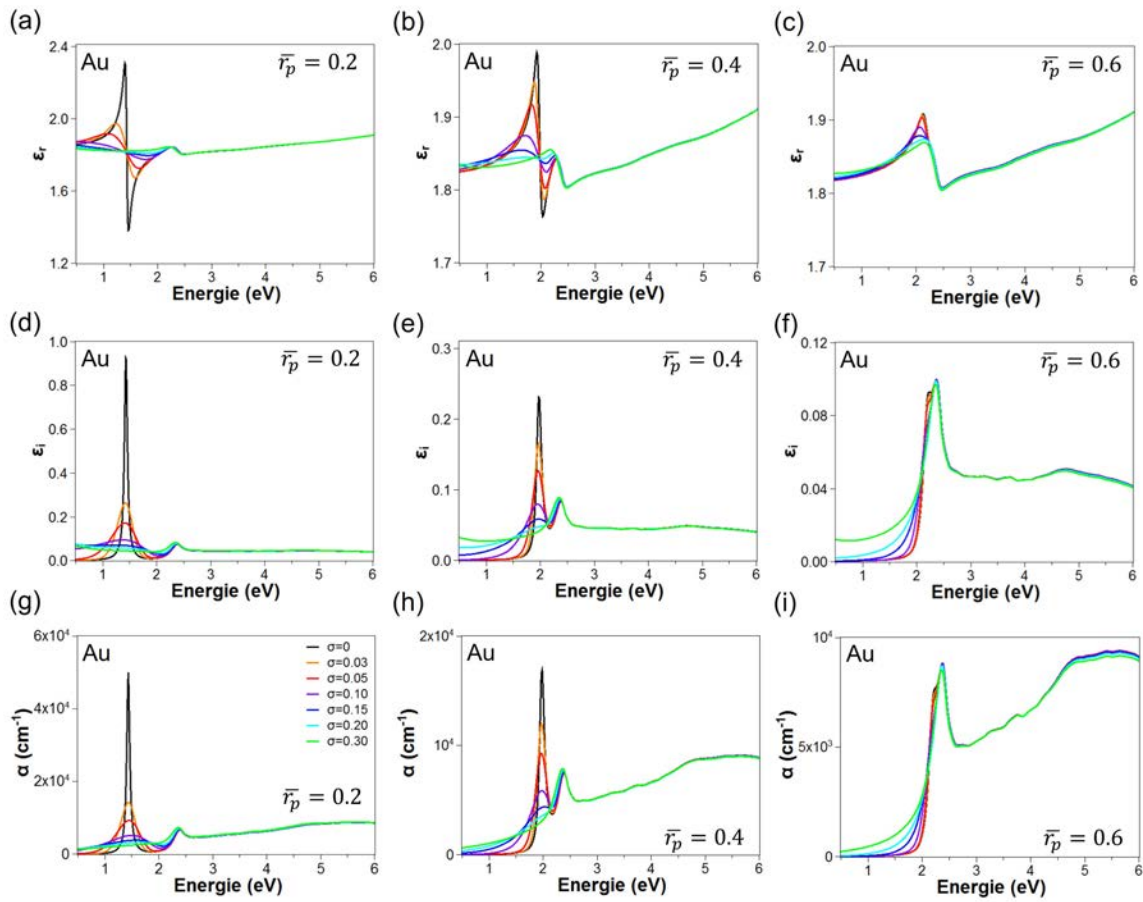


FIGURE 2.25 – Influence de l'écart type  $\sigma$  et du rapport d'aspect moyen sur (g-i) les coefficients d'absorption et (a-c) la partie réelle et (d-f) la partie imaginaire de la fonction diélectrique effective de nanoparticules d'or dans de l'eau contenant une distribution bimodale de nanoparticules sphériques et prolates. Les rapports d'aspect moyen des prolates évoluent de (a,d et g) 0.2, (b, e et h) 0.4 jusqu'à (c, f et i) 0.6. La fraction volumique en nanoparticule est de 1%.

cation du modèle SDEMT afin de négliger les effets de taille. Nous avons examiné le cas de nanoparticules sphériques de différentes tailles dont le coefficient d'absorption est tout d'abord simulé grâce à la théorie de Mie, puis modélisé par SDEMT. L'objectif est de reproduire les spectres d'absorption simulés par la théorie de Mie avec le modèle SDEMT. Cela permet d'apprécier l'influence de la taille des nanoparticules sur la qualité de la modélisation SDEMT et aussi d'estimer l'erreur sur les paramètres de ce modèle. La figure 2.26 compare les spectres d'absorption de nanoparticules sphériques monodisperses en taille, d'or et d'argent, dans de l'eau simulés par la théorie de Mie avec ceux modélisés avec SDEMT. Huit diamètres différents

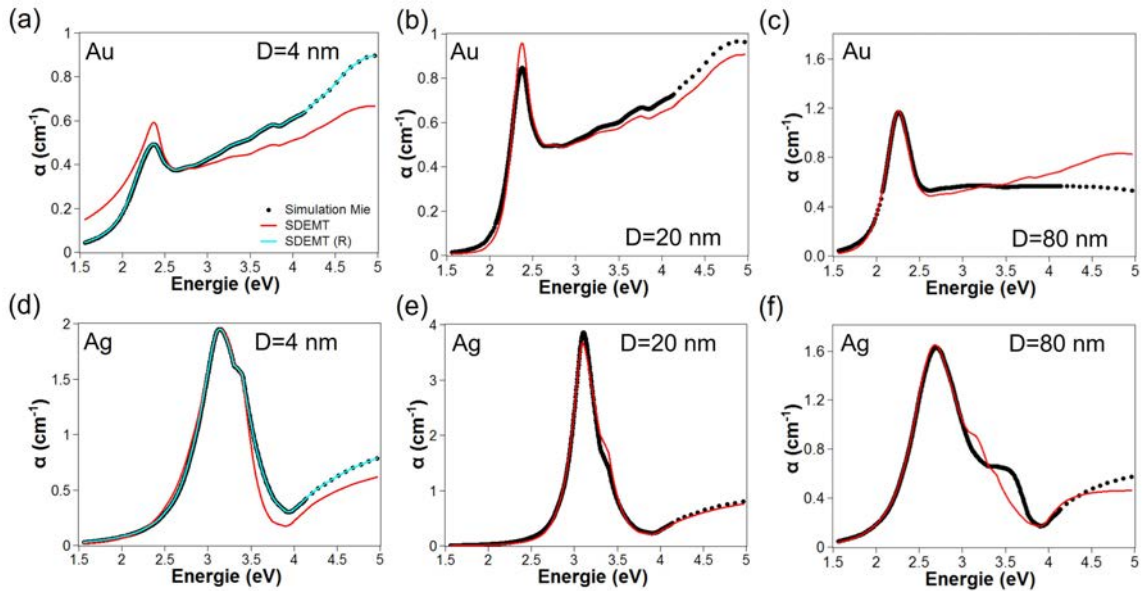


FIGURE 2.26 – Comparaison entre les spectres d'absorption de nanoparticules sphériques monodisperses (a-c) d'or et (d-f) d'argent dans de l'eau simulés par la théorie de Mie avec ceux modélisés avec SDEMT. Le diamètre des nanoparticules est de (a, d) 4 nm, (b, e) 20 nm et (c, f) 80 nm. La fraction volumique est fixée à  $10^{-4}$  %.

variant entre 4 nm et 80 nm sont considérés dans cette étude mais seulement trois comparaisons sont montrées dans la figure 2.26 pour les diamètres de 4 nm, 20 nm et 80 nm. La fraction volumique est fixée à  $10^{-4}$  %. Cette étude révèle la présence de trois tendances selon le diamètre des nanoparticules. (i) Pour des diamètres strictement compris entre 4 nm et 80 nm, le modèle SDEMT reproduit correctement l'ensemble des spectres simulés à partir de la théorie de Mie. Le calcul du paramètre de sphéricité confirme cet accord. Dans l'espace  $(L_1, L_2)$ , le paramètre de sphéricité de l'argent et de l'or sont respectivement inférieurs à 0.09 et 0.05. Ces valeurs définissent le seuil de sphéricité en dessous duquel les nanoparticules sont considérées comme sphériques. (ii) Pour une taille inférieure ou égale à 4 nm, un désaccord est observé, notamment pour l'or, entre le modèle SDEMT et la théorie de Mie. Ce désaccord est attribué aux effets de confinement intrinsèque qui modifient la fonction diélectrique des nanoparticules. Il est possible de corriger cet écart en tenant compte de ces effets de taille dans le modèle SDEMT (équations 2.7 et 2.6). La modélisation en considérant le confinement montre une amélioration significative de l'ajustement. (iii) Pour des tailles supérieures ou égales à 80 nm, le désaccord entre les deux modèles est plus accentué. En effet, le spectre des nanoparticules d'argent de diamètre 80 nm n'est pas reproduit par le modèle SDEMT. En ce qui concerne les nanoparticules d'or, bien que leur spectre soit correctement reproduit, les paramètres de dépolarisation moyens obtenus par le modèle différent fortement de  $(1/3, 1/3)$ .

Des modes quadripolaires et des effets dynamiques contribuent aux réponses optiques des nanoparticules simulées par la théorie de Mie. Cependant, le modèle SDEMT, qui repose sur une approche quasistatique ne prend en compte ces modes et ces effets. En résumé, le modèle SDEMT doit être appliqué pour des nanoparticules de diamètre compris entre 4 nm et 80 nm. Ce modèle peut être adapté, en modifiant l'équation de Drude (2.7 et 2.6), pour étudier des nanoparticules de tailles inférieures à 4 nm. Cependant,



cette approche classique n'est plus suffisante pour décrire le comportement optique des nanoparticules de taille inférieure à 2 nm. Des approches numériques telles que les simulations ab-initio ou la DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité) sont souhaitables [Durante *et al.*, 2011].

## Conclusion du chapitre :

Dans ce chapitre, nous avons étudié dans un premier temps le cas de nanoparticules isolées sphériques et non sphériques. Il a été montré que la théorie de Mie permet de décrire la réponse plasmonique d'une nanoparticule sphérique isolée mais également d'une population de nanoparticules sphériques monodisperses. Leur concentration doit être suffisamment faible pour négliger les interactions inter particules. Pour les nanoparticules sphériques polydisperses, la théorie de Mie est modifiée pour tenir compte de la distribution de taille. Dans un second temps, nous avons introduit la problématique de la distribution de forme des nanoparticules. Nous avons montré que la détermination de leurs réponses optiques nécessite de modifier la théorie des milieux effectifs généralement utilisée pour déterminer le comportement optique du mélange nanoparticules-matrice. Pour cela un modèle optique appelé SDEMT (« Shape Distributed Effective Medium Theory ») est développé pour simuler la fonction diélectrique et le coefficient d'absorption effectifs des mélanges. Nous avons montré également que le modèle SDEMT peut être appliqué aux échantillons présentant une distribution de forme bimodale.

La distribution de forme est représentée dans un espace des paramètres de dépolarisation ou des paramètres de prolatité et oblatité ou bien de rapports d'aspect. Dans ces espaces, nous avons étudié les lieux géométriques de nanoparticules de différentes formes (sphériques, prolates, oblates) utilisés pour exploiter les distributions. Par ailleurs, nous avons défini des estimateurs comme les paramètres de sphéricité, d'oblatité, de prolatité et de dispersité afin de quantifier ces distributions. Les nanoparticules d'or et d'argent sont considérées comme sphériques lorsque leur paramètre de sphéricité est respectivement inférieur à 0.05 et à 0.09. De même une population de nanoparticules est monodisperse lorsque leur paramètre de dispersité tend vers 0. Nous avons montré par le biais de simulations qu'il est possible de prédire l'énergie et l'existence d'une bande de résonance plasmon connaissant la valeur moyenne des paramètres de dépolarisation. Et inversement, il est possible d'estimer la valeur des paramètres de dépolarisation à partir d'un spectre optique. Les simulations montrent également que les transitions interbandes dans l'UV sont peu affectées par la distribution de forme. Le coefficient d'absorption effectif à 4.5 eV dépend principalement de la fraction volumique en nanoparticules. Cette dernière peut être estimée à partir du coefficient d'absorption avec une erreur inférieure à 7 %. A la fin de ce chapitre nous avons discuté le domaine de validité du modèle SDEMT. Ce modèle doit être appliqué pour des nanoparticules de diamètre compris entre 4 nm et 80 nm. Ce modèle peut être adapté, en tenant compte des effets de confinement dans l'équation de Drude, pour étudier des nanoparticules de tailles inférieures à 4 nm. Pour des nanoparticules de tailles importantes (>80 nm) l'approximation quasi statique n'est plus valable.

## 2.4 Références

- Amendola, V. & Meneghetti, M. (2009). *The Journal of Physical Chemistry C*, **113**, 4277. 49
- Aspnes, D. (1982). *Thin Solid Films*, **89**, 249. 51
- Bachelier, G., Butet, J., Russier-Antoine, I., Jonin, C., Benichou, E., & Brevet, P. (2010). *Physical Review B*, **82** (235403). 47
- Battie, Y., Izquierdo-Lorenzo, I., Resano-Garcia, A., Naciri, A. E., Akil, S., Adam, P., & Jradi, S. (2016). *Journal of Nanoparticle Research*, **18** (8), 217. 57

- Battie, Y., Naciri, A. E., Chamorro, W., & Horwat, D. (2014a). *The Journal of Physical Chemistry C*, **118** (4899). 51
- Battie, Y., Resano-Garcia, A., Chaoui, N., Zhang, Y., & Naciri, A. E. (2014b). *The Journal of Chemical Physics*, **140**, 044705. 42, 44, 51, 59
- Battie, Y., Resano-Garcia, A., Chaoui, N., Zhang, Y., & Naciri, A. E. (2014c). *The Journal of Chemical Physics*, **140** (4), 044705. 59
- Battie, Y., Resano-Garcia, A., Naciri, A. E., Akil, S., & Chaoui, N. (2015). *Applied Physics Letters*, **107**, 143104. 44, 54
- Berthier, S. (1988). *Annals of Physics*, **13** (503). 51
- Bohren, C. F. & Huffman, D. R. (1983). *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, . 44, 45, 51, 53, 57
- Bohren, C. F. & Huffman, D. R. (1998). *Absorption and scattering by a sphere, in absorption and scattering of light by small particles*, . 51, 53, 54, 55, 60
- Bourquard, F., Loir, A. S., Donnet, C., & Garrelie, F. (2014). *Applied Physics Letters*, **104**, 104101. 49
- Bruggeman, D. (1935). *Annals of Physics*, **24**, 636–679. 51
- Charlé, K. P., Frank, F., & Schulze, W. (a). *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, **88**, 350. 43
- Coronado, E. A. & Schatz, G. C. (2003). *The Journal of Chemical Physics*, **119**, 3926–3934. 43
- de Abajo, F. J. G. (2010). *Reviews of Modern Physics*, **82** (209). 47
- de Abajo, F. J. G. & Howie, A. (2002). *Physical Review B*, **65**, 115418. 47
- Draine, B. (1988). *The Astrophysical Journal*, **333**, 848–872. 47
- Draine, B. T. & Flatau, P. J. (1994). *Journal of the Optical Society of America A*, **11** (4), 1491. 47
- Draine, B. T. & Flatau, P. J. (2010). *User Guide to the Discrete Dipole Approximation Code DDSCAT 7.1*, , 1–83. 47
- Drude, P. (1900). *Annalen der Physik*, **566** (3), 369. 40, 41
- Durante, N., Fortunelli, A., Broyer, M., & Stener, M. (2011). *The Journal of Physical Chemistry C*, **115** (14), 6277–6282. 68
- Egan, W. & Aspnes, D. (1982). *Physical Review B*, **26**, 5313. 51
- Gao, L., Wan, J. T. K., Yu, K. W., & Li, Z. Y. (2000). *Journal of Physics : Condensed Matter*, **12** (6825). 51
- Goncharenko, A. V. (2003). *Physical Review E*, **68**, 041108. 53
- Goncharenko, A. V., Lozovski, V. Z., & Venger, E. F. (2001). *Journal of Physics : Condensed Matter*, **13** (8217). 51, 53
- Goncharenko, A. V. & Pinchuk, A. O. (2014). *Optical Materials Express*, **4** (1276). 51
- Goncharenko, A. V. & Venger, E. F. (2004). *Physical Review E*, **70**, 057102. 51, 53
- Hao, Y. & Mittra, R. (2009). *FDTD modeling metamaterials theory and applications*, . 47

- Hohenester, U. & Krenn, J. R. (2005). *Physical Review B*, **72**, 195429. [47](#)
- Hovel, H., Fritz, S., Hilger, A., Kreibig, U., & Vollmer, M. (1993). *Physical Review B*, **48**, 18178. [43](#)
- Hovenier, J. W., Lumme, K., Voshchinnikov, M. I. M. N. V., Mackowski, D. W., & Rahola, J. (1996). *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **55** (6), 695–705. [49](#)
- Johnson, P. B. & Christy, R. W. (1972). *Physical Review B*, **6** (12), 4370–4379. [iv](#), [1](#), [40](#), [41](#), [42](#), [44](#)
- J.Vieaud (2011). *Propriétés optiques effectives de films composites de polymère et de nanoparticules d'or*, (Thèse de doctorat), Université de Bordeaux. [51](#)
- J.Vieaud, O.Merchiers, Rajaoarivelo, M., Warenghem, M., Borensztein, Y., Ponsinet, V., & Aradian, A. (2016). *Thin solid films*, **603**, 452–464. [51](#)
- Kawabata, A. & Kubo, R. (1966). *Journal of the Physical Society of Japan*, **21**, 1765–1772. [43](#)
- Kelly, K. L., Coronado, E., Zhao, L. L., & Schatz, G. C. (2003). *The Journal of Physical Chemistry B*, **107** (668). [47](#)
- Kittel, C. (1971). *Annalen der Physik*, . [41](#)
- Kreibig, U. (2008). *Applied Physics B*, **9**, 79–89. [43](#)
- Kreibig, U. & Genzel, L. (1985). *Surface Science*, **156**, 678. [42](#), [43](#)
- Kreibig, U. & Vollmer, M. (1995). *Springer Series in Materials Science*, **25**. [39](#), [43](#), [44](#), [45](#), [60](#)
- Maxwell-Garnett, J. (1906). *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, **237**. [54](#)
- Maxwell-Garnett, J. C. (1904). *Philosophical Transactions of the Royal Society*, **3**, 385–420. [51](#)
- Maxwell-Garnett, J. C. (1905). *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, **205** (237). [51](#)
- McMahon, J. M., Henry, A.-I., Wustholz, K. L., Natan, M. J., Freeman, R. G., Duyne, R. P. V., & Schatzanal, G. C. (2009). *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **394**, 1819–1825. [47](#)
- Meier, M. & Wokaun, A. (1983). *Optics Letters*, **8**, 581–583. [44](#), [46](#)
- Mie, G. (1908). *Speziell Kolloidaler Metallosugen-Ann. Phys.* **25**, 377445. [39](#), [44](#), [45](#), [47](#)
- Myroshnychenko, V., Rodriguez-Fernandez, J., Pastoriza-Santos, I., Funston, A. M., Novo, C., Mulvaney, P., Liz-Marzan, L. M., & de Abajo, F. J. G. (2008). *Chemical Society Reviews*, **37**, 1792–1805. [iv](#), [47](#), [48](#)
- Noguez, C. (2007). *The Journal of Physical Chemistry C*, **111**, 3806–3819. [iv](#), [44](#), [47](#), [48](#), [60](#)
- Oubre, C. & Nordlander, P. (2004). *The Journal of Physical Chemistry B*, **108**, 17740. [47](#)
- Palik, E. D. (1998). *Handbook of optical constants of solids*, . [iv](#), [1](#), [40](#), [41](#), [42](#), [44](#), [46](#), [59](#)
- Recio, F. J., Zabala, N., Rivacoba, A., Crespo, P., Ayuela, A., Echenique, P. M., & Hernando, A. (2015). *The Journal of Physical Chemistry C*, **119**, 7856. [54](#)
- Resano-Garcia, A., Battie, Y., Naciri, A. E., Akil, S., & Chaoui, N. (2015). *The Journal of Chemical Physics*, **142** (13), 134108. [44](#), [51](#)
- Resano-Garcia, A., Battie, Y., Naciri, A. E., & Chaoui, N. (2016). *Nanotechnology*, **27** (21), 215705–215717. [58](#)
- Rioux, D., Vallières, S., Besner, S., Munoz, P., Mazur, E., & Meunier, M. (2013). *Advanced Optical Materials*, **2** (2). [iii](#), [40](#)

- Salz, D., Wark, M., Baalman, A., Simon, U., & Jaeger, N. (2002). *The Journal of Physical Chemistry*, **4**, 2438–2442. [53](#)
- Sayah, R., Nadar, L., Vocanson, E., Battie, Y., Reynaud, S., Vera, R., Boukenter, A., & Destouches, N. (2011). *Microporous Mesoporous Mater*, **139** (45). [62](#)
- Smith, D. K., Miller, N. R., & Korgel, B. A. (2009). *Langmuir*, **25** (16), 9518–9524. [iv](#), [52](#)
- Sundararaman, R., Narang, P., Jermyn, A. S., Goddard, W. A., & Atwater, H. A. (2014). *Nature communications*, **5**, 5788. [iii](#), [40](#)
- Toudert, J., Simonot, L., Camelio, S., & Babonneau, D. (2012). *Physical Review B*, **86**, 045415. [51](#)
- Volakis, J., Chatterjee, A., & Kempel, L. (1998). *Finite element method for electromagnetic, antennas microwave circuits and scattering applications*, . [47](#)
- Ward, A. J. & Pendry, J. B. (2000). *Computer Physics Communications*, **128**, 590. [47](#)
- Wokaun, A., Gordon, J., & Liao, P. (1982). *Physical Review Letters*, **48**, 957–960. [46](#)
- Wriedt, T. & Comberg, U. (1998). *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **60** (3), 411–423. [49](#)
- Xu, N., Bai, B., Tan, Q., & Jin, G. (2013). *Optics Express*, **21**, 2987. [54](#)
- Yamaguchi, T., Yoshida, S., & Kinbara, A. (1974). *Thin Solid Films*, **21** (173). [51](#)
- Yang, W. H., Schatz, G. C., & Vanduyne, R. P. (1995). *The Journal of Chemical Physics*, **103**, 869. [47](#)
- Yurkin, M. A. & Hoekstra, A. G. (2007). *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **106**, 558–589. [49](#)

## Chapitre 3

# Détermination des caractéristiques optiques et morphologiques des nanoparticules d'or et d'argent par le modèle SDEM

### Sommaire

---

<b>3.1 Procédure de modélisation des données expérimentales</b> . . . . .	<b>73</b>
<b>3.2 Application du modèle SDEM aux solutions colloïdales contenant des nanoparticules métalliques</b> . . . . .	<b>75</b>
3.2.1 Présentation et élaboration des échantillons . . . . .	75
3.2.2 Étude des échantillons contenant des nanoparticules sphériques (Au1 et Ag1) . . . . .	76
3.2.3 Étude des échantillons contenant des distributions de forme complexes (Au2 et Au3) . . . . .	78
3.2.4 Etude des échantillons contenant des distributions bimodales de forme (Au2, Au4 et Au5) . . . . .	82
<b>3.3 Application du modèle SDEM aux couches contenant des nanoparticules métalliques</b> . . . . .	<b>86</b>
3.3.1 Application du modèle SDEM aux couches contenant des nanoparticules d'or . . . . .	86
3.3.2 Application du modèle SDEM aux couches contenant des nanoparticules d'argent . . . . .	97
<b>3.4 Références</b> . . . . .	<b>107</b>

---

## Introduction

Nous avons montré dans le chapitre 2 le potentiel du modèle SDEMT pour modéliser les réponses optiques d'un système composite formé d'une matrice contenant des nanoparticules de forme complexe. Dans ce qui suit, nous appliquons le modèle SDEMT pour la détermination des caractéristiques optiques et morphologiques des nanoparticules d'or et d'argent par l'analyse fine des spectres optiques expérimentaux. Dans ce troisième chapitre, nous donnons tout d'abord les procédures numériques d'exploitation des spectres expérimentaux d'extinction et d'ellipsométrie de ces échantillons (matrices liquide ou solide contenant des nanoparticules métalliques). En effet, une fois les mesures et l'acquisition des données expérimentales effectuées, soit par spectroscopie d'extinction, soit par ellipsométrie, une étape de modélisation est nécessaire pour extraire des informations quantitatives sur les propriétés optiques et morphologiques des nanoparticules. Nous montrons par l'utilisation d'algorithmes d'optimisation que le modèle SDEMT permet de reproduire correctement les spectres optiques expérimentaux et d'obtenir des paramètres physiques tels que les fonctions diélectriques effectives, le coefficient d'absorption ou encore des informations sur la morphologie des nanoparticules.

Dans un premier temps, la méthode est appliquée sur des colloïdes contenant des nanoparticules de forme sphérique et/ou ellipsoïdale. Nous montrons également la validité de ce modèle pour l'analyse des réponses optiques des solutions contenant une distribution de forme bimodale. Les distributions de formes obtenues par MET sont comparées à celles déterminées par le modèle SDEMT pour chaque échantillon. A la fin de ce chapitre, nous appliquons le modèle SDEMT pour une étude similaire concernant des nanoparticules d'or formées dans des films de polymère. Dans cette étude, les propriétés optiques et morphologiques sont déduites par l'exploitation de spectres ellipsométriques. Une comparaison entre les résultats obtenus par ellipsométrie et par micro-absorption est également détaillée.

### 3.1 Procédure de modélisation des données expérimentales

L'analyse des mesures expérimentales permet de déterminer les grandeurs physiques caractéristiques de l'échantillon étudié. Dans notre cas, les principales inconnues sont les propriétés morphologiques et la fraction volumique des nanoparticules d'or ou d'argent. Pour extraire ces dernières des mesures expérimentales, il faut mettre en place un modèle physique représentatif de l'échantillon à caractériser.

Les valeurs des paramètres du modèle relatifs à l'échantillon étudié sont déterminés par un ajustement basé sur la minimisation de l'erreur quadratique moyenne RMS entre les données mesurées et les données simulées selon l'équation suivante :

$$\text{RMS} = \sqrt{\frac{\sum_{k=0}^n (M_k - S_k)^2}{n - 1}}, \quad (3.1)$$

avec  $n$  le nombre de mesures,  $M_k$  les valeurs mesurées et  $S_k$  les valeurs simulées. La procédure de minimisation de la RMS utilisée est basée sur l'algorithme de Levenberg-Marquardt [Levenberg, 1944]. L'algorithme fournit les valeurs des paramètres ajustés et leur incertitude ainsi que la matrice de corrélation [Wheatley, 2004] [Seber & Wild, 2003] [DuMouchel & O'Brien, a] [Holland & Welsch, 1977] associée aux paramètres. Cette dernière peut être utilisée afin d'améliorer l'ajustement en fixant des conditions supplémentaires sur les paramètres corrélés.

L'initialisation des paramètres ajustables est primordiale [Levenberg, 1944]. Lorsque les valeurs initiales d'entrée sont éloignées des valeurs réelles, l'algorithme d'optimisation converge vers un minimum local, qui ne représente pas la solution recherchée. Dans le cas où la valeur initiale est inconnue un balayage dans l'espace des paramètres permet à l'algorithme de converger vers le minimum global recherché. Deux critères permettent de juger la qualité de l'ajustement :

- la valeur de la RMS obtenue après le balayage doit être la plus faible possible (les spectres simulés

coïncident avec ceux mesurés),

-la matrice de corrélation ne doit pas comporter de terme proche de 1 hormis ses éléments diagonaux.

La figure 3.1 résume la procédure numérique mise en place pour l'ajustement des spectres optiques permettant la détermination des inconnues recherchées telles que la fraction volumique des nanoparticules et les paramètres de la distribution de forme.

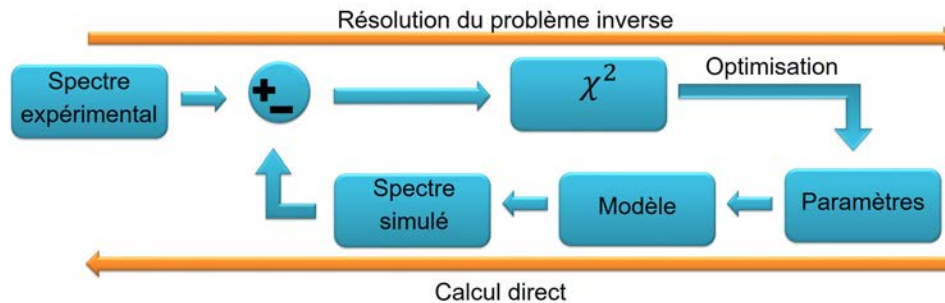


FIGURE 3.1 – Schéma de la procédure de simulation et d'ajustement des données. Dans un premier temps, la résolution du problème inverse est effectuée afin d'obtenir les valeurs des paramètres recherchés. Les spectres sont ensuite simulés par un calcul direct.

Celle-ci est constituée de 4 étapes :

Etape1 : Cette étape préliminaire concerne l'analyse du spectre d'extinction mesuré dans le cas des liquides ou des spectres ellipsométriques dans le cas des couches. Cela permet de révéler préalablement quelques propriétés spécifiques à l'échantillon telles que la présence d'une ou plusieurs bandes de résonance plasmon, leur position, leur amplitude, leur largeur à mi-hauteur ainsi que des valeurs représentatives de la fraction volumique et de la queue d'absorption.

Etape2 : Cette étape permet de construire le modèle optique utilisée pour décrire le plus finement possible les échantillons. Dans le cas des échantillons liquides, le modèle physique est constitué de nanoparticules orientées aléatoirement incluses dans une matrice dont l'indice de réfraction correspond à celui du solvant (figure 3.2). Le solvant utilisé dans ce travail étant de l'eau.

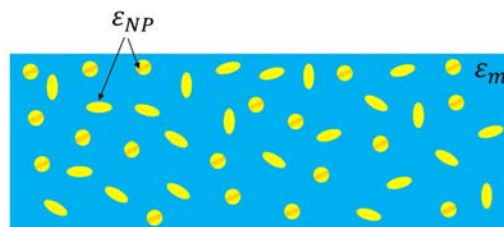


FIGURE 3.2 – Modèle optique dans le cas des échantillons liquides constitués de nanoparticules orientées aléatoirement dans le solvant.

Dans le cas des échantillons sous forme de couche, le modèle optique est déterminé au cas par cas. Il comprend les différentes couches, ainsi que le substrat utilisé.

Etape 3 : Les premiers ajustements sont réalisés dans cette étape. Il s'agit de tester différentes valeurs initiales des paramètres ajustés de manière à éviter la convergence de l'algorithme vers les minima locaux. En fonction des échantillons, une série de 8 à 10 points initiaux sont essayés. Cette étape se termine, lorsque la valeur du RMS est minimisée. L'accord n'est jamais parfait mais le résultat est jugé satisfaisant lorsque les mêmes tendances sont observées entre les spectres expérimentaux et les spectres simulés.

Etape 4 : Dans le cas où certains paramètres restent corrélées, des conditions physiques supplémentaires sur les paramètres sont nécessaires pour les décorrélérer. La matrice de corrélation ne doit pas présenter de valeurs proches de 1 hormis sur sa diagonale.

## 3.2 Application du modèle SDEMT aux solutions colloïdales contenant des nanoparticules métalliques

### 3.2.1 Présentation et élaboration des échantillons

Le modèle SDEMT est appliqué à la caractérisation de six solutions colloïdales de nanoparticules d'or et d'argent. Ces solutions ont des fractions volumiques, des distributions de taille et de forme de nanoparticules différentes. Nous avons choisi d'appliquer les techniques de caractérisation et de modélisation sur un panel de solutions élaborées par ablation laser mais aussi par voie chimique. Le tableau 3.1 présente les différentes caractéristiques des solutions utilisées.

Nom :	Matériau :	Méthode de synthèse :	Formes des nanoparticules
Au1	Or	Turkevich[Turkevich. <i>et al.</i> , 1951]	Sphériques
Ag1	Argent	Qin[Qin & al., 2010]	Sphériques
Au2	Or	El-Sayed[Nikoobakht & El-Sayed, 2003]	Bâtonnets et sphériques
Au3	Or	Ablation laser en milieu liquide	Polydisperses
Au4	Or	El-Sayed[Nikoobakht & El-Sayed, 2003]	Sphériques
Au5	Or	El-Sayed[Nikoobakht & El-Sayed, 2003]	Bâtonnets et sphériques

TABLEAU 3.1 – Présentation des méthodes de synthèse des solutions et des formes des nanoparticules des échantillons Au1, Ag1, Au2, Au3, Au4 et Au5.

Les échantillons Au1 et Ag1 sont des solutions commerciales fournies par Sigma Aldrich. La solution d'or est préparée par la méthode introduite par Turkevich [Turkevich. *et al.*, 1951] basée sur la réduction de  $\text{HAuCl}_4$  par l'ion citrate ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ ) dans de l'eau en ébullition. Cette technique permet d'obtenir des nanoparticules d'or sphériques de diamètre inférieur à 20 nm. Le citrate joue simultanément le rôle d'agent réducteur du sel d'or et d'agent stabilisant pour les nanoparticules.

La synthèse de nanoparticules d'argent (Ag1) est réalisée par la réduction dans l'eau du nitrate d'argent par l'acide ascorbique ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ) en présence de citrate de sodium [Qin & al., 2010]. L'acide ascorbique joue le rôle d'agent réducteur et le citrate de sodium celui d'agent stabilisant.

L'échantillon Au4 constitué de nanoparticules sphériques, est synthétisé au laboratoire en mélangeant 5 ml de  $\text{HAuCl}_4$  ( $5.10^{-4}$  M) avec 5 ml de solution aqueuse de CTAB (0.2 M) et 0.6 ml de solution de  $\text{NaBH}_4$  glacée et concentrée à 0.01 M.

Les échantillons Au2 et Au5 contiennent un mélange de nanoparticules d'or sphériques et de nano-bâtonnets. Ces solutions sont synthétisées au laboratoire selon la méthode d'El-Sayed [Nikoobakht & El-Sayed, 2003]. Cette méthode de synthèse utilise une solution de germes d'or sphériques stabilisés par du CTAB (solution Au4). Le rapport d'aspect des nano-bâtonnets d'or est contrôlé par ajout d' $\text{AgNO}_3$ . Ainsi, des nano-bâtonnets d'or sont obtenus. Ses solutions contiennent également des nanoparticules sphériques.

Les échantillons Au2 et Au5 sont synthétisés en mélangeant 5 ml de solution aqueuse de CTAB (0.2 M) avec respectivement 0.25 ml et 0.20 ml de solution  $\text{AgNO}_3$  ( $4.10^{-3}$  M). 5 ml de  $\text{HAuCl}_4$  (0.001 M) est ajoutée à



la solution. 70  $\mu\text{l}$  d'acide ascorbique concentrée (0.08 M) et 12  $\mu\text{l}$  de la solution Au4 sont également ajoutées pour obtenir les échantillons Au2 et Au5.

L'échantillon Au3, quant à lui, est synthétisé par ablation laser en milieu liquide. La technique est détaillée dans le chapitre 4 de ce manuscrit. Le laser utilisé est un laser Nd-YAG nanoseconde de longueur d'onde 532 nm. Il est focalisé sur une cible d'or émergée dans l'eau. La fluence est de  $2.3 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$  et la fréquence de tir est de 10 Hz. Plus de détails sur la technique d'ablation laser sont donnés dans le dernier chapitre.

### 3.2.2 Étude des échantillons contenant des nanoparticules sphériques (Au1 et Ag1)

#### Analyses MET

Les échantillons sont analysés par MET en utilisant un microscope électronique à transmission Phillips CM200, opérant à une tension de 200kV. Les grilles MET sont préparées en déposant une goutte de solution colloïdale sur une grille de cuivre recouverte d'une peau de carbone. La grille est ensuite séchée à l'air libre environ 20 min. Cette méthode est pratiquée pour l'ensemble des échantillons liquides présentés dans ce manuscrit.

La figure 3.3 montre les images de MET des échantillons Au1 et Ag1.

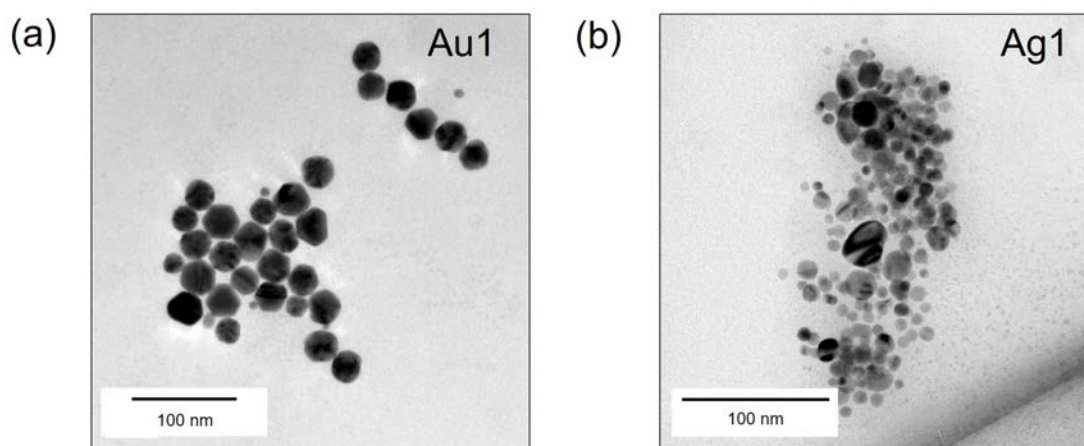


FIGURE 3.3 – Images MET des nanoparticules (a)d'or Au1 et (b)d'argent Ag1.

Toutes les nanoparticules ont une forme quasi sphérique avec la présence de nanoparticules facettées notamment dans l'échantillon Au1. Leurs distributions de taille donnée sur figure 3.4 sont obtenues par une analyse statistique des images MET en mesurant le diamètre de 250 nanoparticules.

Le rayon moyen des nanoparticules d'Ag1 est de 4.9 nm avec un écart-type de 1.2 tandis que celui des nanoparticules d'Au1 est de 15.5 nm avec un écart-type de 1.1. L'approche quasi-statique utilisée dans le modèle SDEMT est donc justifiée.

#### Analyses des propriétés optiques par le modèle SDEMT

Les solutions sont ensuite analysées par spectroscopie d'extinction à l'aide d'un spectromètre Libra S12 (Biochrom). Les mesures sont réalisées en transmission dans une cuve de silice fondue d'épaisseur 1 cm. L'erreur sur la mesure à la longueur d'onde de 546 nm est de l'ordre de 1%. Par ailleurs, la résolution du monochromateur est de 2 nm.

La figure 3.5 montre les spectres d'extinction d'Au1 et Ag1. Ils présentent une bande de résonance plasmon centrée respectivement à 2.36 eV et 3.13 eV.

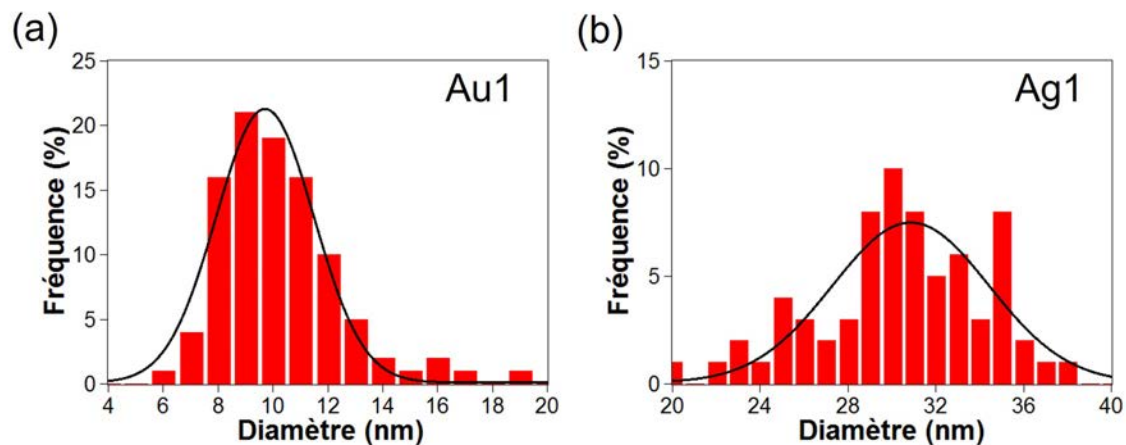


FIGURE 3.4 – Distribution de taille des nanoparticules (a) d'or Au1 et (b) d'argent Ag1. Les courbes noires représentent l'ajustement de la distribution de taille avec une loi Gaussienne.

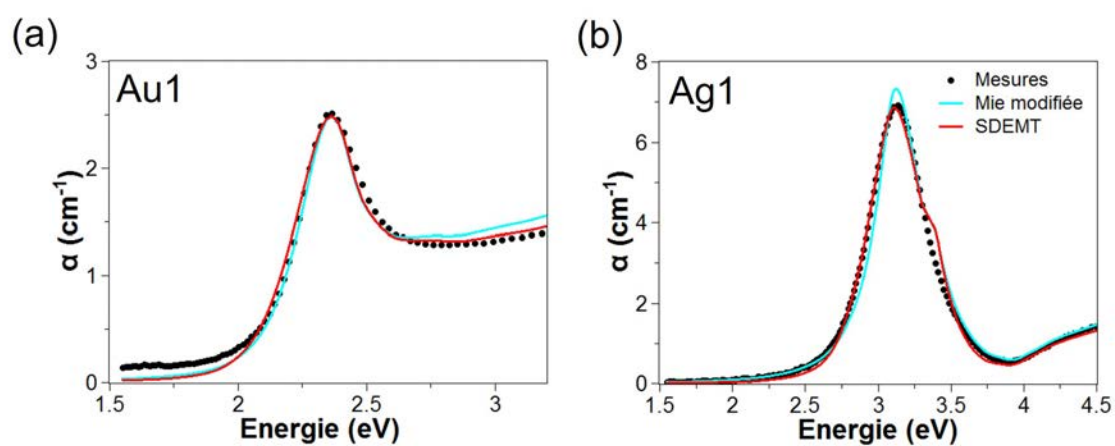


FIGURE 3.5 – Comparaison entre les coefficients d'extinction mesurés et calculés par le modèle SDEMT et la théorie de Mie modifiée pour les solutions (a) Au1 et (b) Ag1.

### Modélisation par la théorie de Mie modifiée

Pour obtenir une première estimation de la fraction volumique et pour confirmer la forme sphérique des nanoparticules, les spectres d'extinction mesurés sont comparés à ceux calculés par la théorie de Mie modifiée [Battie *et al.*, 2014].

Les sections efficaces d'extinction calculées par la théorie de Mie (équation 2.13) sont pondérées par la distribution en rayon obtenue par MET. Le seul paramètre libre est la fraction volumique des nanoparticules. La figure 3.5 révèle un bon accord entre les spectres expérimentaux et ceux calculés par la théorie de Mie modifiée. Ce résultat confirme la forme sphérique des nanoparticules dans les solutions Au1 et Ag1. Les fractions volumiques en nanoparticules d'Ag1 et Au1 sont respectivement estimées à  $2.0 \cdot 10^{-4}\%$  et à  $2.4 \cdot 10^{-4}\%$ .

### Modélisation par le modèle SDEMT

Les spectres expérimentaux en tenant compte de la distribution de forme sont également traités avec le modèle SDEMT.

Dans un premier temps, 6 paramètres intervenant dans l'équation de la distribution des facteurs de dépolarisation (équations 2.22 et 2.23) sont ajustés : la fraction volumique,  $f$ , les valeurs moyennes des paramètres de dépolarisation ( $\overline{L_1}, \overline{L_2}$ ) et les écart-types de la distribution ( $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ ). Lorsque plusieurs paramètres se révèlent être proches, comme  $\overline{L_1}$  et  $\overline{L_2}$  ou  $\sigma_1, \sigma_2$  et  $\sigma_3$ , la matrice de corrélation est analysée pour réduire ces paramètres itérativement. L'ajustement est ensuite effectué en considérant uniquement 4 paramètres libres non corrélés : la fraction volumique ( $f$ ), la valeur moyenne des facteurs de dépolarisations ( $\overline{L} = \overline{L_1} = \overline{L_2}$ ) et les écart-types ( $\sigma = \sigma_1 = \sigma_2, \sigma_3$ ).

Bien que les nanoparticules d'or et d'argent possèdent des diamètres moyens différents, les spectres d'extinction calculés par le modèle SDEMT sont très proches de ceux mesurés. L'approche quasistatique reste alors valable pour la gamme de taille mesurée sur la figure 3.4. Les fractions volumiques d'Ag1 et d'Au1 obtenues par le modèle SDEMT sont respectivement de  $2.1 \cdot 10^{-4}\%$  et de  $2.6 \cdot 10^{-4}\%$ . Elles sont similaires à celles déduites par la théorie de Mie modifiée. Les interactions inter-particules peuvent être considérées comme négligeables. Globalement les deux modèles reproduisent l'ensemble des spectres expérimentaux. Le faible écart entre ces spectres et ceux calculés à partir de la théorie de Mie modifiée peut être expliqué par la présence de nanoparticules facettées qui ne sont pas parfaitement sphériques.

### Détermination de la distribution de forme par le modèle SDEMT

La figure 3.6 représente la distribution dans l'espace ( $\overline{L_1}, \overline{L_2}$ ) des échantillons Au1 et Ag1 déterminée par le modèle SDEMT.

La distribution dans l'espace ( $\overline{L_1}, \overline{L_2}$ ) trouvée grâce au modèle SDEMT est en centrée (0.32, 0.32) pour Ag1 et en (0.34, 0.34) pour Au1. Ces valeurs sont proches de celles de nanoparticules sphériques (0.33, 0.33). Par ailleurs les paramètres de sphéricité d'Ag1 et Au1, respectivement estimés à 0.03 et 0.02, sont inférieures aux seuils de sphéricité définis dans le chapitre 2. En accord avec le MET, ce résultat montre que les nanoparticules sont principalement de forme sphérique. Le modèle SDEMT peut être donc utilisé pour évaluer la distribution de forme dans le cas des nanoparticules sphériques d'or et d'argent.

### 3.2.3 Étude des échantillons contenant des distributions de forme complexes (Au2 et Au3)

#### Analyses MET

La figure 3.7 représente les images MET des échantillons Au2 et Au3 obtenus respectivement par voie chimique et par ablation laser en milieu liquide. L'échantillon Au2 est composé de nano-bâtonnets d'or

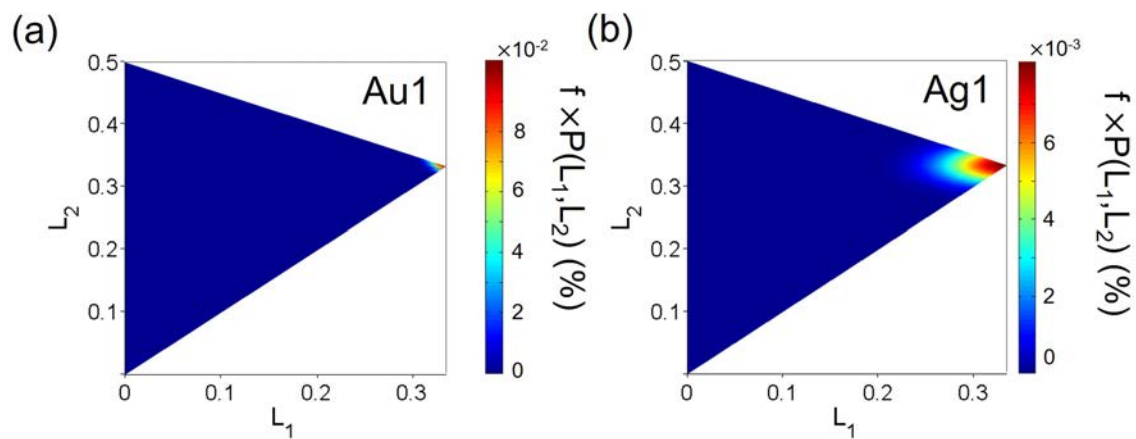


FIGURE 3.6 – Distributions de forme dans l'espace des paramètres de dépolarisation  $(\overline{L}_1, \overline{L}_2)$  des échantillons (a) Au1 et (b) Ag1 obtenues par le modèle SDEMT.

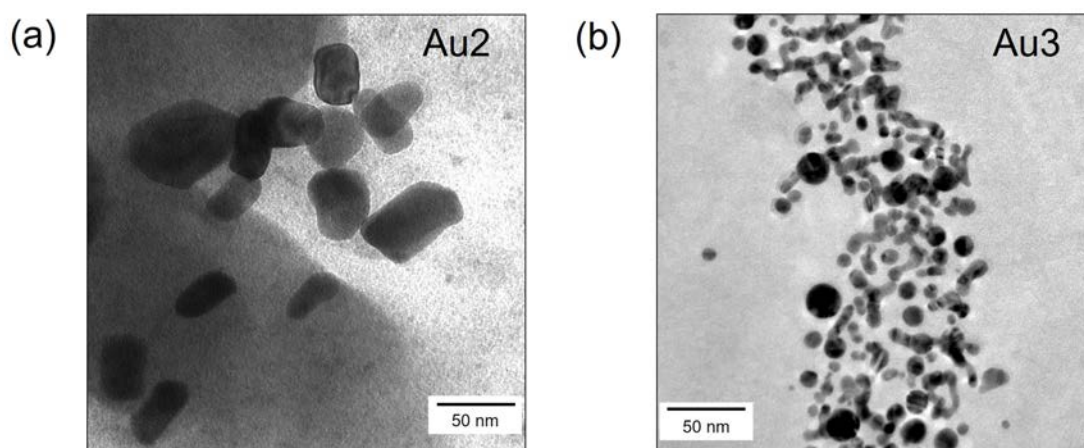


FIGURE 3.7 – Images MET des nanoparticules d'or (a) Au2 et (b) Au3.

pouvant être assimilés à des nanoparticules prolates. Une proportion importante de nanoparticules sphériques avec un rayon inférieur à 25 nm est aussi observée. La fraction volumique étant faible, les interactions inter-particules peuvent être négligées. Les nanoparticules présentes dans l'échantillon Au3 ont une forme plus complexe que celles de l'échantillon Au2. En effet, cet échantillon est constitué d'un mélange de nanoparticules sphériques avec un rayon moyen de 4 nm et de nanoparticules allongées mais de forme irrégulière. Ces dernières proviennent de la coalescence des nanoparticules pendant l'ablation laser [Black, 2011]. En première approximation, les nanoparticules qui ont une forme allongée sont considérées comme des nanoparticules prolates. L'analyse statistique des images MET effectuée sur 100 nanoparticules a permis de déterminer les distributions de longueur du petit et du grand axe des nanoparticules des deux échantillons.

La distribution en taille des nanoparticules d'or des échantillons Au2 et Au3 est présentée sur la figure 3.8. Les valeurs moyennes des demi-longueurs des petits et grands axes des nanoparticules d'Au2 mesu-

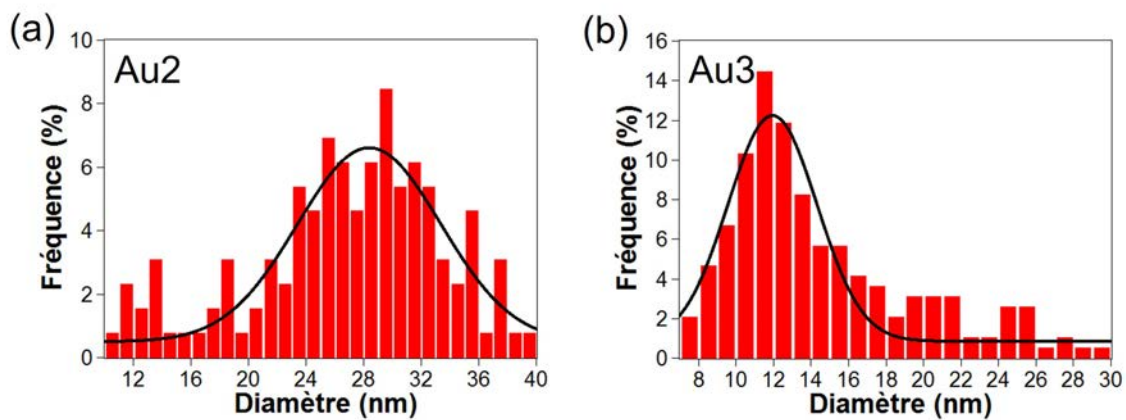


FIGURE 3.8 – Distribution de taille des nanoparticules (a) d'or Au2 et (b) d'argent Au3. Les courbes noires représentent l'ajustement de la distribution de taille avec une loi Gaussienne.

rées par le MET sont respectivement de  $28 \pm 6$  nm et  $47 \pm 7$  nm. Pour ces tailles, l'approche quasi-statique peut être utilisée. La figure 3.9 représente la distribution du rapport d'aspect des nanoparticules d'or des échantillons Au2 et Au3.

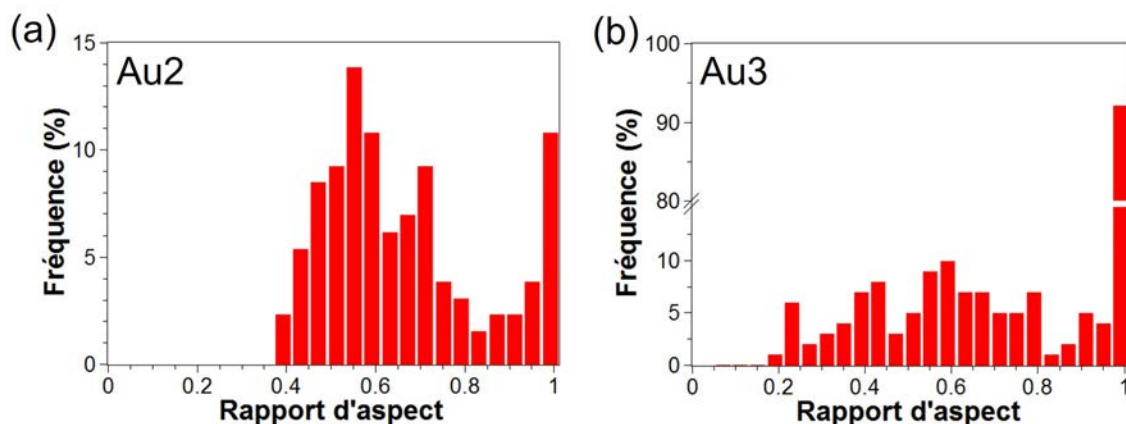


FIGURE 3.9 – Distribution de forme des nanoparticules d'or (a) Au2 et (b) Au3.

Les distributions du rapport d'aspect des deux échantillons montre une quantité importante de nanoparticules ayant un rapport d'aspect de 1, soit des nanoparticules de forme sphérique. Dans les échantillons Au2 et Au3, la quantité de nanoparticules sphériques est respectivement d'environ 10% et 90%. Cependant, une deuxième population de forme de nanoparticules est présente dans les deux échantillons. Le rapport

d'aspect moyen correspondant à ces nanoparticules est respectivement d'environ  $0.57 \pm 0.13$  et  $0.60 \pm 0.34$  pour les échantillons Au2 et Au3.

### Analyses des propriétés optiques par le modèle SDEM T

La figure 3.10 compare les coefficients d'extinction mesurés et calculés par le modèle SDEM T pour les échantillons (a) Au2 et (b) Au3. Le spectre Au2 (figure 3.10 (a)) possède deux bandes de résonance plasmon qui se recouvrent, centrées en 2.05 eV et en 2.32 eV. D'après l'équation 2.44, ces bandes sont respectivement attribuées aux paramètres de dépolarisation 0.15 et 0.3. Le mode de résonance longitudinal des nano-bâtonnets est à l'origine de la première bande de résonance plasmon à 2.05 eV. La seconde correspond au mode de résonance plasmon des nanoparticules sphériques mais également au mode de résonance transversal des nano-bâtonnets.

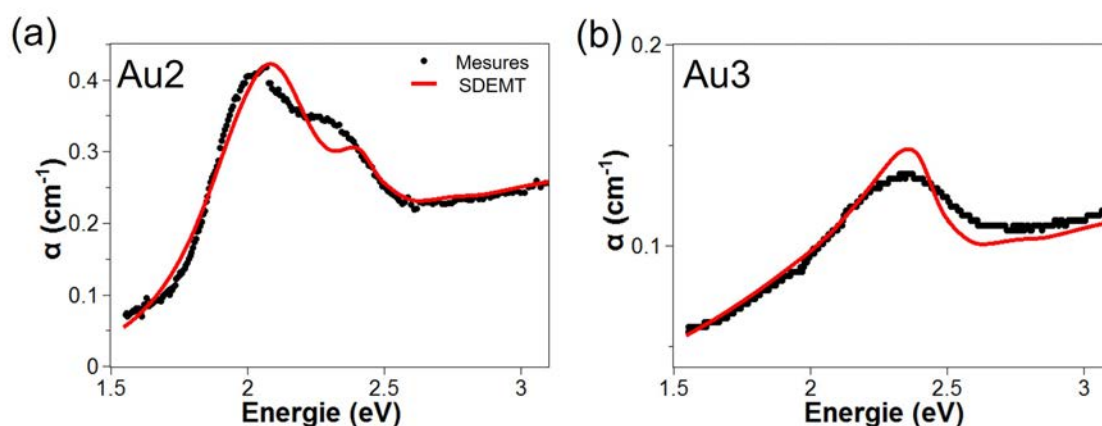


FIGURE 3.10 – Comparaison entre les coefficients d'extinction mesurés et calculés par le modèle SDEM T pour les échantillons (a) Au2 et (b) Au3.

Le spectre d'Au3 (figure 3.10 (b)) est caractérisé par une bande de résonance plasmon asymétrique centrée à 2.34 eV avec une queue d'absorption importante dans le visible. D'après les simulations effectuées dans le chapitre 2 (figure 2.19), ce comportement peut être expliqué par la présence d'une large distribution de forme.

La modélisation de ces deux spectres est effectuée par le modèle SDEM T en utilisant la même procédure que celle décrite pour les nanoparticules sphériques (Ag1 et Au1). Le modèle SDEM T reproduit correctement les spectres d'extinction mesurés. Pour l'échantillon Au2, un écart est observé entre 2.1 eV et 2.4 eV. Dans cette gamme spectrale, le spectre d'extinction est la somme deux contributions : celles des nanoparticules sphériques et celles des nano-bâtonnets. L'introduction d'une distribution bimodale pour prendre en compte simultanément ces deux contributions est discutée dans la section 4 .

### Détermination des distributions de forme par le modèle SDEM T

La figure 3.11 illustre les distributions des paramètres de dépolarisation des nanoparticules obtenues par le modèle SDEM T. Ces distributions sont centrées sur le lieu géométrique de nanoparticules prolates. En effet, les paramètres de proclité de Au2 et Au3, respectivement estimés à 0.001 et à 0.01, sont proches de 0. Cela confirme que les échantillons Au2 et Au3 sont principalement composés de nanoparticules allongées selon une direction. Cependant, bien que la distribution de l'échantillon Au3 soit centrée sur le lieu géométrique des prolates, l'orientation ne suit pas parfaitement l'axe des nanoparticules prolates (figure 3.11 (b)), indiquant ainsi la présence d'autres formes de nanoparticules. Au contraire, pour l'échantillon Au2 (figure 3.11 (a)), la distribution est à la fois centrée et orientée suivant l'axe des nanoparticules prolates. Pour montrer l'intérêt du modèle SDEM T, la distribution des rapports d'aspect ( $r_1, r_2$ ) déterminée par le modèle est

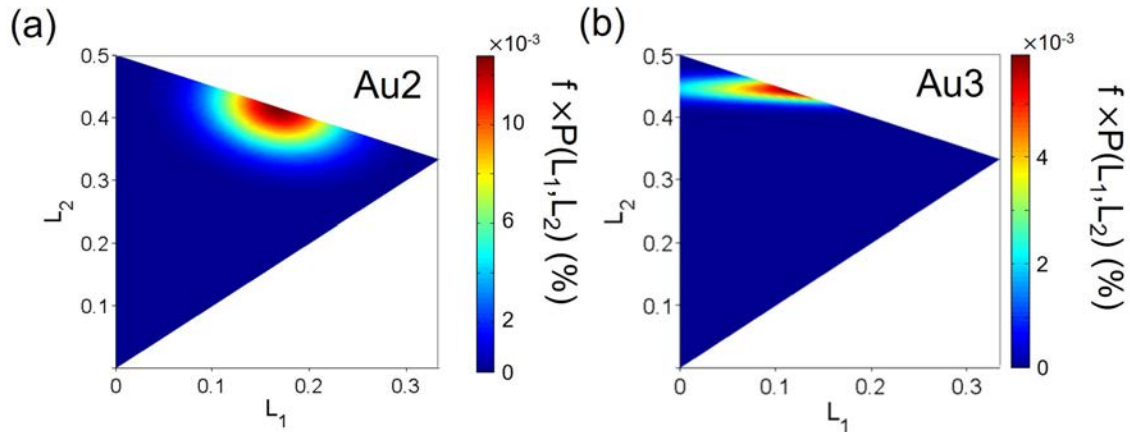


FIGURE 3.11 – Distributions de forme dans l'espace des paramètres de dépolarisation  $(\overline{L}_1, \overline{L}_2)$  des échantillons (a) Au2 et (b) Au3 obtenues par le modèle SDEMT.

donnée sur la figure 3.12. Les distributions des nano-bâtonnets d'or les échantillons sont cohérentes avec les images MET de la figure 3.7. En effet, Au3 est constitué de nanoparticules allongées de forme variées et irrégulières.

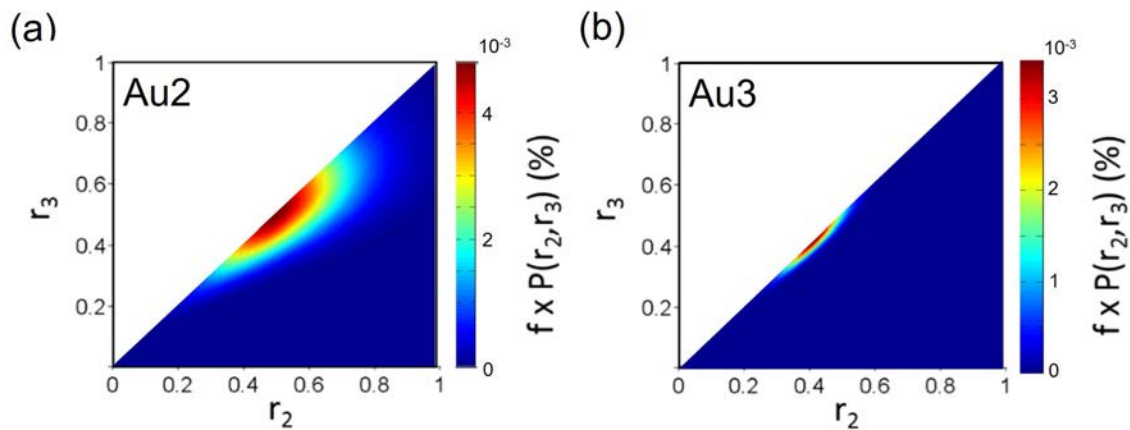


FIGURE 3.12 – Comparaison entre les distributions des facteurs de dépolarisation obtenue par MET et par le modèle SDEMT pour les échantillons (a) Au2 et (b) Au3.

La figure 3.12 montre que les distributions en rapport d'aspect obtenues par le modèle SDEMT sont comparables à celles extraites par le MET. Cela montre l'étendue de ce modèle pour la détermination de la morphologie des nanoparticules de forme ellipsoïdale.

### 3.2.4 Etude des échantillons contenant des distributions bimodales de forme (Au2, Au4 et Au5)

#### Analyses MET

La figure 3.13 représente les images de MET de nanoparticules d'or des échantillons Au2, Au4 et Au5. Les distributions en taille des échantillons Au2, Au4 et Au5 sont présentées dans la figure 3.14. L'échantillon Au4 contient des nanoparticules de forme sphérique de diamètre moyen  $8.2 \pm 2.2$  nm. Les échantillons Au2 et Au5 sont composés, quant à eux, d'un mélange de nano-bâtonnets et de nanoparticules sphériques. Les valeurs moyennes du grand axe des nano-bâtonnets de Au2 et Au5 sont respectivement de  $48 \pm 6$  nm et de  $26 \pm 8$  nm. Les valeurs moyennes du petit axe des nano-bâtonnets sont respectivement évaluées à  $28 \pm 5$  nm

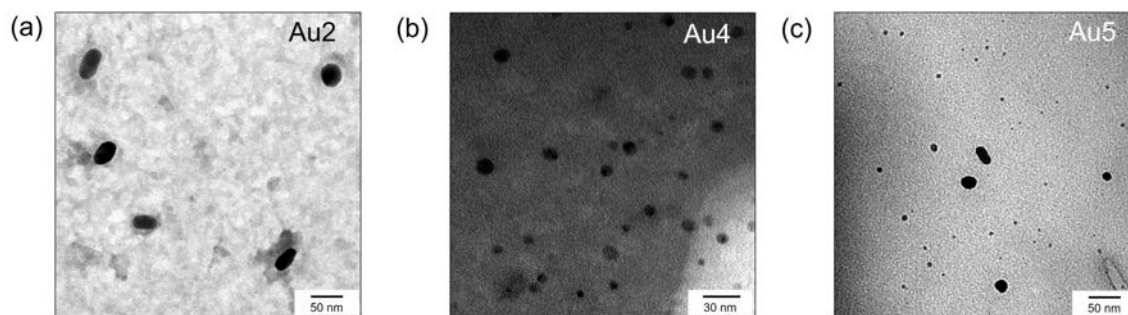


FIGURE 3.13 – Images MET des échantillons (a) Au2, (b) Au4 et (c) Au5.

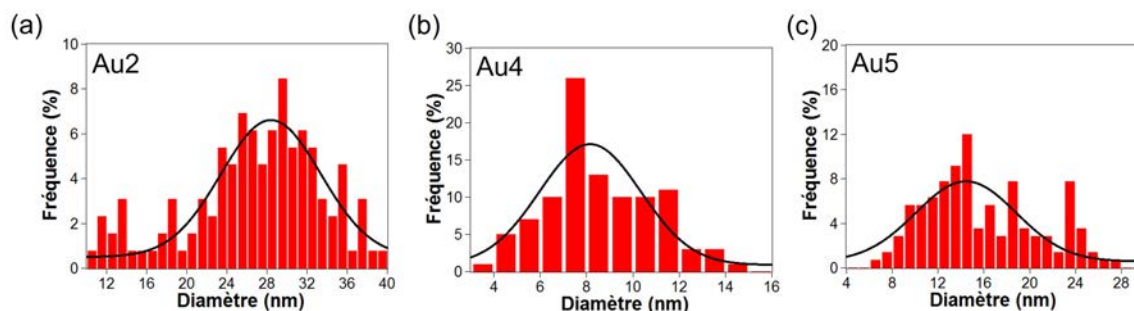


FIGURE 3.14 – Distributions en taille estimées par MET des nanoparticules (a) Au2 et (b) Au5. La courbe correspond à la modélisation des distributions obtenues par MET par une Gaussienne.

et  $14 \pm 4$  nm. Comme la taille des nanoparticules est largement inférieure à la longueur d'onde, l'approche quasi-statique est toujours valable.

La distribution du rapport d'aspect des nano-bâtonnets déterminée par l'analyse des images MET est rapportée dans la figure 3.15. Contrairement aux études précédentes, seuls les rapports d'aspects des nanobâtonnets sont mesurés. Les rapports d'aspects sont mesurés sur plus de 200 nanobâtonnets. Les distributions en rapport d'aspect suivent une distribution gaussienne. Les rapports d'aspect moyen des nanobâtonnets de Au2 et Au5 sont respectivement de  $0.47 \pm 0.07$  et  $0.36 \pm 0.05$ . La discussion sur la comparaison entre ces distributions des rapports d'aspect des nanobâtonnets mesurées par MET avec celles obtenues par la modélisation est donnée par la suite.

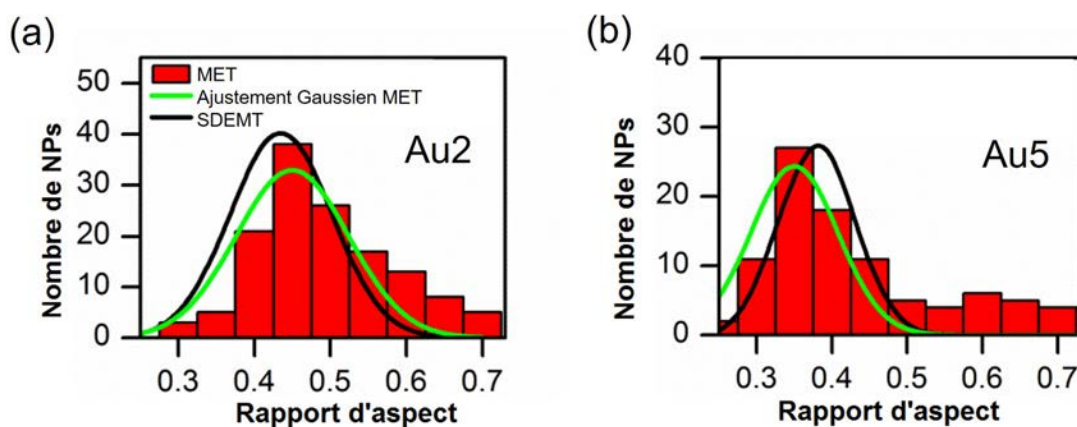


FIGURE 3.15 – Distributions de rapport d'aspect des nanobâtonnets estimées par MET des nanoparticules (a) Au2 et (b) Au5. La courbe verte correspond à la modélisation des distributions des rapports d'aspect des nanobâtonnets obtenues par MET par une gaussienne. La courbe noire correspond aux distributions des rapport d'aspect des nanobâtonnets obtenues par le modèle SDEMT.



### Analyses des propriétés optiques par le modèle SDEMT

La figure 3.16 montre la comparaison entre les spectres expérimentaux et ceux calculés à partir de l'équation 2.23 en tenant compte de la distribution bimodale des échantillons. On note que l'analyse de ces échantillons présente une étape supplémentaire dans la modélisation qui nécessite la prise en compte de cette double distribution dans le modèle SDEMT. La modification du modèle SDEMT pour cette étude est décrite dans le chapitre 2. Comme le montre la figure 3.16, un très bon accord est obtenu entre les mesures et le modèle SDEMT.

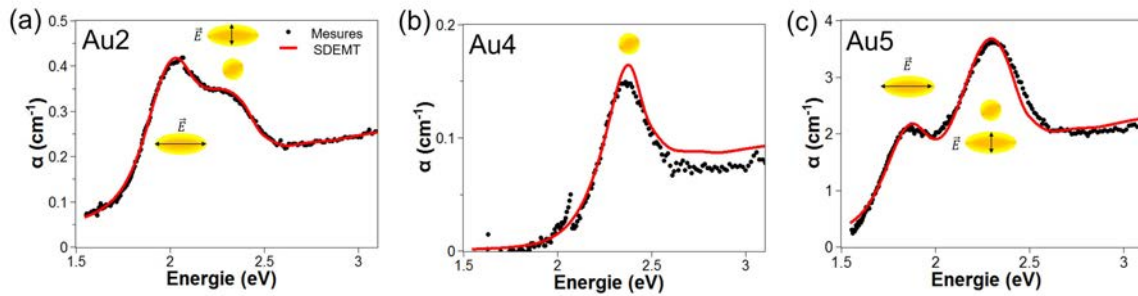


FIGURE 3.16 – Comparaison entre les spectres d'extinction mesurés et calculés les par le modèle SDEMT des échantillons (a) Au2, (b) Au4 et (c) Au5.

Pour des énergies supérieures à 2.5 eV, une absorption correspondant aux transitions interbandes est observée pour les trois solutions.

L'échantillon Au4 présente une seule bande de résonance plasmon située à 2.36 eV, associée aux nanoparticules sphériques d'or. Pour l'échantillon Au2, le spectre d'extinction d'extinction montre deux bandes de résonance plasmon centrées en 2.05 eV et 2.32 eV qui se chevauchent. Ces deux bandes révèlent la présence de particules non sphériques.

En considérant la condition de Frölich 2.44, la bande située à 2.05 eV est associée au mode de résonance plasmon longitudinal des nanobâtonnets. Celle située à 2.32 eV résulte du mode de résonance plasmon transversal des nanobâtonnets combiné à celui des nanoparticules sphériques. La même remarque est valable pour l'échantillon Au5. Les deux bandes sont localisées respectivement à 1.9 eV et 2.3 eV. La différence entre les deux spectres est essentiellement due à la variation du rapport d'amplitude de ces deux bandes. Pour l'échantillon Au2, l'amplitude de la bande de résonance plasmon du mode longitudinal des nanobâtonnets est plus importante que celle située à 2.32 eV à cause de la présence d'une concentration plus forte en nanobâtonnets. Par contre, pour Au5 un comportement inverse est observé.

### Détermination des distributions par le modèle SDEMT

Les trois distributions des paramètres de dépolarisation déterminées par le modèle sont reportées dans la figure 3.17. Pour rendre l'interprétation plus simple, le lieu géométrique des nanoparticules prolates et oblates sont représentés respectivement en lignes bleues et rouges.

Conformément aux mesures MET (figure 3.13), Au4 présente une distribution étroite et centrée (1/3, 1/3), confirmant que l'échantillon est principalement composé de nanoparticules sphériques. Au contraire, les distributions des échantillons Au2 et Au5 révèlent la présence de nanoparticules prolates (nanobâtonnets) et oblates distribuées en rapport d'aspect. Les distributions des nanoparticules oblates sont centrées à proximité du lieu géométrique des nanoparticules sphériques. La valeur moyenne du facteur de dépolarisation ( $\overline{L_1}$ ) des nanoparticules oblates des échantillons Au2 et Au5 est évaluée à 0.27, ce qui correspond à un rapport d'aspect moyen de l'ordre de 0.7. Nous sommes donc en présence de nanoparticules oblates mais dont les caractéristiques restent proches de celles des sphères

D'ailleurs sur les images de MET, ces nanoparticules sont assimilées à des nanoparticules sphériques.

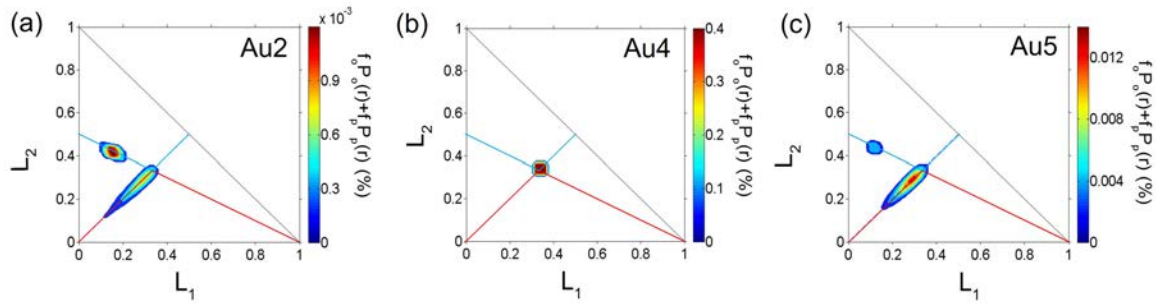


FIGURE 3.17 – Représentation des distributions en forme dans l'espace des paramètres de dépolariation ( $L_1, L_2$ ) des nanoparticules d'or avec le modèle SDEMT à double distribution pour les échantillons (a) Au2, (b) Au4 et (c) Au5. L'axe rouge correspond à l'axe des prolates et l'axe bleu l'axe des oblates.

En effet, le MET conventionnel donne uniquement une image projetée des nanoparticules, il est alors très difficile de différencier les nanoparticules sphériques des nanoparticules oblates [Brown *et al.*, 2000]. D'où l'intérêt du modèle SDEMT qui permet de révéler ces informations complémentaires.

En revanche, les nanobâtonnets sont clairement identifiés à la fois sur les images MET et sur les distributions des paramètres de dépolariation (figure 3.17 (a,c)). Pour une comparaison directe avec le MET, ces distributions sont alors transformées en distributions de rapports d'aspect. La comparaison est donnée sur la figure 3.15.

Les distributions obtenues par le modèle SDEMT sont en accord avec celles déterminées par MET. Le modèle reproduit correctement la largeur de la distribution. Par ailleurs, l'écart relatif entre la valeur moyenne du rapport d'aspect obtenue par MET et par le modèle est inférieur à 7%.

### Discussion sur les fractions volumiques obtenues par le modèle SDEMT

Les fractions volumiques en nanobâtonnets et en nanoparticules sphériques peuvent également être estimées par le modèle SDEMT. La modélisation montre que Au2 contient une proportion de nanoparticules oblates et prolates similaire. Leurs fractions volumiques sont respectivement évaluées à  $f_o = 2.7 \cdot 10^{-5} \pm 10^{-6}\%$  et à  $f_p = 2.0 \cdot 10^{-5} \pm 10^{-6}\%$ . Ce résultat est en accord avec le spectre d'extinction mesuré (figure 3.16 (a)) qui montre que les amplitudes des bandes de résonance plasmon des oblates et des prolates sont comparables. Pour Au5, la fraction volumique des nanoparticules oblates ( $f_o = 3.4 \cdot 10^{-4} \pm 10^{-5}\%$ ) est 5 fois plus grande que celle des nanoparticules prolates ( $f_p = 6.2 \cdot 10^{-5} \pm 10^{-5}\%$ ). Ce résultat est en accord avec le spectre d'extinction de Au5 qui est dominé par la bande de résonance plasmon des nanoparticules sphériques (figure 3.16 (c)). Par ailleurs le MET met en évidence une forte proportion de nanoparticules sphérique dans cet échantillon. Par conséquent le modèle peut ainsi déterminer les fractions volumiques des nanoparticules selon leur géométrie.

En résumé nous avons montré que le modèle SDEMT permet de déterminer la morphologie des nanoparticules dans un milieu liquide en analysant les mesures de spectroscopie d'extinction. Bien que certains échantillons contiennent des formes complexes, le modèle SDEMT peut être utilisé pour extraire des informations pertinentes sur la distribution de forme des nanoparticules. Contrairement aux mesures MET, cette procédure de caractérisation est basée sur une technique non locale, non destructive permettant une analyse statistique rapide et sur un grand nombre de nanoparticules. Les fractions volumiques des nanoparticules sont aussi déterminées par le modèle. De plus le volume de solution sondée par la spectroscopie d'extinction est l'ordre de  $20 \text{ mm}^3$ . En considérant les fractions volumiques obtenues par la modélisation, nous estimons que l'étude optique est réalisée sur une population de  $10^{10}$  à  $10^{11}$  particules. Le nombre de nanoparticules sondées par la spectroscopie d'extinction est donc largement supérieur au nombre de nanoparticules visualisées par la microscopie MET.

En outre, le modèle SDEMT prend en compte la distribution du rapport d'aspect des nanoparticules

ellipsoïdales telles que des nanoparticules oblates et prolates. Ce modèle a été utilisé pour interpréter les spectres du coefficient d'absorption de nanoparticules d'or et d'argent. Cette approche peut aussi être utilisée pour d'autres types de nanoparticules métalliques présentant une ou plusieurs bandes de résonance plasmon. Ce modèle est limité aux nanoparticules de taille comprise entre 4 et 80 nm, et dont la concentration ne doit pas dépasser 30 % [Salz *et al.*, 2002] [Ung *et al.*, 2001]. Nous allons maintenant voir que le modèle SDEMT peut être appliqué à l'analyse morphologique et optique des nanoparticules formées dans des films minces.

### 3.3 Application du modèle SDEMT aux couches contenant des nanoparticules métalliques

#### 3.3.1 Application du modèle SDEMT aux couches contenant des nanoparticules d'or

##### Présentation et synthèse des films minces

Les échantillons utilisés pour ce travail ont été fournis par l'équipe plasmonique moléculaire et nanophotochimie du laboratoire LNIO de l'Université Technologique de Troyes. Ces échantillons sont composés de films de résine photosensible commerciale contenant des nanoparticules d'or et déposés sur un substrat de silicium. La concentration massique en précurseur d'or varie d'un échantillon à l'autre dans une gamme de 5% à 60%.

Ces films nanocomposites formés de résine photosensible contenant des nanoparticules d'or sont élaborés grâce à un protocole de synthèse similaire à celui proposé par Marques-Huesco [Marques-Huesco & al, 2010]. Les nanoparticules d'or sont produites « in situ » en réduisant le sel d' $\text{HAuCl}_4$  par le Crésol Novolac présent dans la résine commerciale AZ9260. Pour obtenir des films de différentes fractions volumiques en nanoparticule d'or, la concentration de  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  dans l'acétate d'éther de mono-méthyle propylène glycol (PGMEA) a été ajustée. Le mélange est homogénéisé grâce à un traitement ultrason pendant quelques minutes à température ambiante. La solution est ensuite déposée sur un substrat de silicium par spin-coating à 5000 tours/min pendant 60s.

Les échantillons sont recuits à  $80^\circ$  pendant 8 min puis 2 min à  $120^\circ$  pour permettre l'évaporation des solvants et la formation des nanoparticules d'or. L'épaisseur de la couche est définie par la proportion de PGMEA. Selon ses conditions, l'épaisseur des couches est comprise entre 150 nm et 250 nm.

Dans le tableau 3.2, sont résumées les différentes concentrations utilisées en sel d'or et les fractions volumiques des nanoparticules formées dans les couches.

Nom :	Concentration massique d' $\text{AuHCl}_4$ (%) :	Fraction volumique nominale en NPs (%)
CAu5	5	$0.6 \pm 0.1$
CAu10	10	$1.0 \pm 0.2$
CAu20	20	$2.2 \pm 0.4$
CAu40	40	$6 \pm 1$
CAu60	60	$12 \pm 2$

TABLEAU 3.2 – Concentration massique et fraction volumique nominale des échantillons CAu5, CAu10, CAu20, CAu40 et CAu60.

##### Étude morphologique des nanoparticules d'or

La figure 3.18 montre les images MET de nanoparticules d'or formées dans les films de résine photosensible. La taille et la forme des nanoparticules dépendent fortement de la concentration massique d' $\text{AuHCl}_4$ . Pour les concentrations massiques inférieures à 40 %, les nanoparticules ont une forme sphérique. Au-delà de cette concentration les nanoparticules tendent vers une forme allongée.

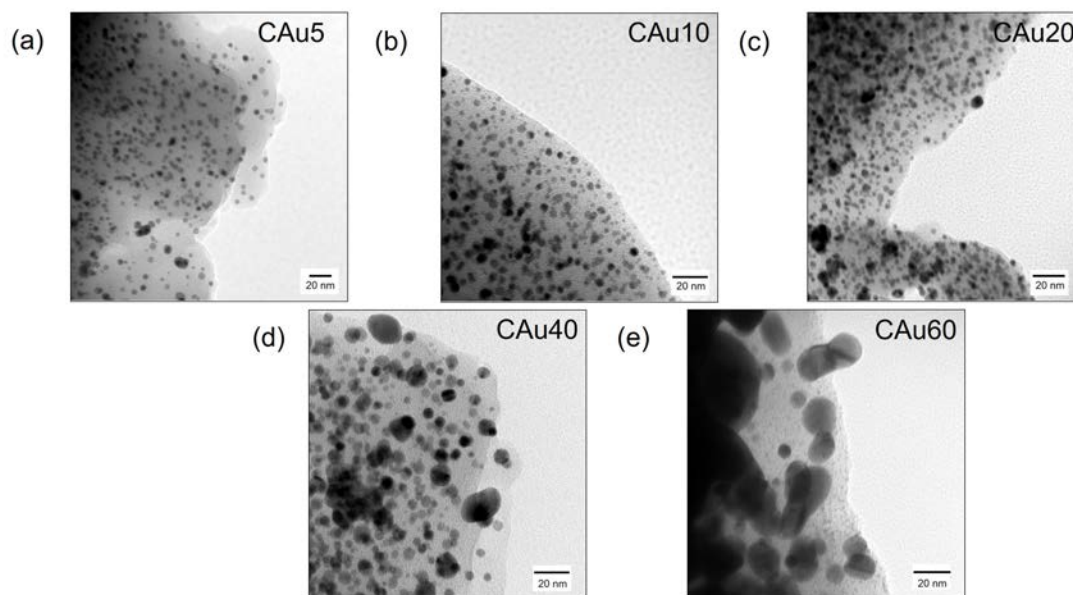


FIGURE 3.18 – Images MET dans les nanoparticules d'or des échantillons (a) CAu5, (b) CAu10, (c) CAu20, (d) CAu40 et (e) CAu60.

La figure 3.19 représente les distributions en diamètre des nanoparticules d'or formées dans les films polymères. Elles sont obtenues en mesurant le diamètre moyen d'au moins 300 nanoparticules.

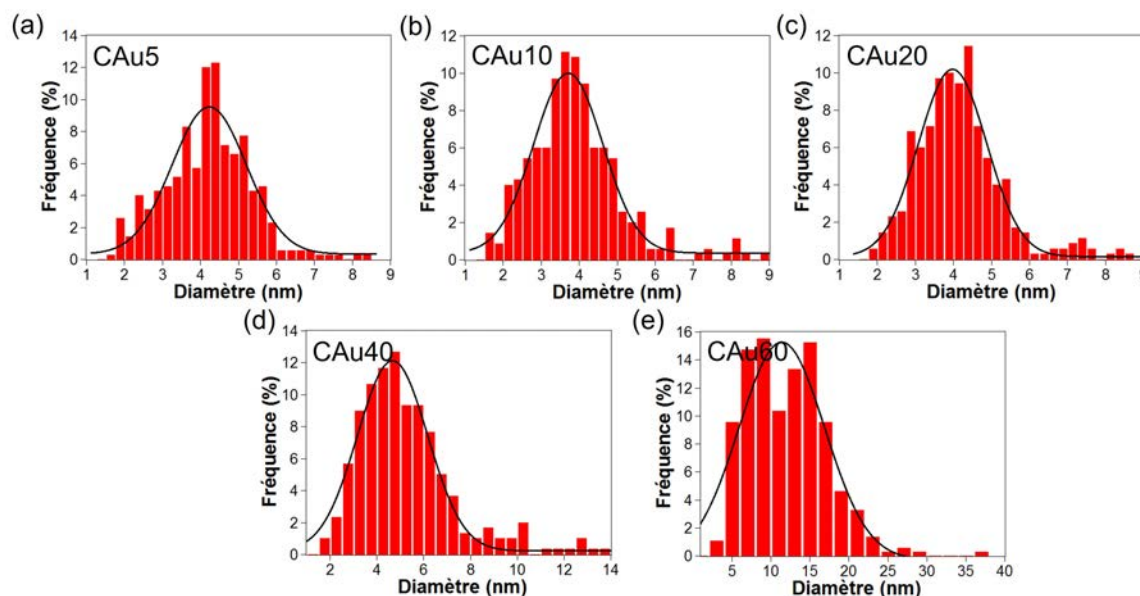


FIGURE 3.19 – Distributions en diamètre des nanoparticules d'or dans les échantillons (a) CAu5, (b) CAu10, (c) CAu20, (d) CAu40 et (e) CAu60. Les courbes noires représentent l'ajustement Gaussien de ces distributions.

Le diamètre est défini comme la valeur moyenne entre le petit et grand diamètre apparent de chaque nanoparticule. Les échantillons CAu5, CAu10 et CAu20 ont des distributions similaires centrées autour de 4 nm avec un écart-types de 1 nm. La distribution en diamètre de l'échantillon CAu40 est légèrement plus large. Son écart-type est estimé à 1.5 nm. L'échantillon CAu60 présente une distribution en diamètre plus large dont l'écart-type est de l'ordre 5.5 nm. Quant à la taille moyenne des nanoparticules dans cet échantillon, elle est estimée à 11.4 nm. Elle est deux fois plus grande que celle des nanoparticules de l'échantillon CAu5 (4.7 nm).

Les distributions des rapports d'aspect des nanoparticules, reportées dans la figure 3.20, permettent de

quantifier l'évolution de la distribution de forme des nanoparticules avec la concentration en précurseur d'or.

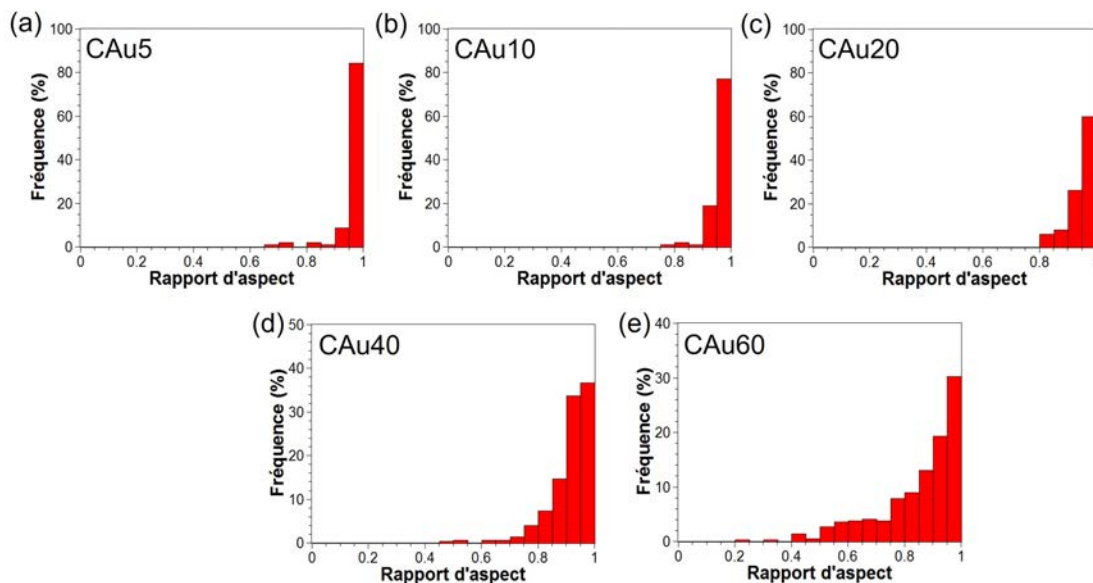


FIGURE 3.20 – Distributions des rapport d'aspect des nanoparticules d'or des échantillons (a) CAu5, (b) CAu10, (c) CAu20, (d) CAu40 et (e) CAu60.

Les distributions des rapports d'aspect des nanoparticules des échantillons CAu5, CAu10 et CAu20 sont étroites et centrées autour de 1 montrant que ces nanoparticules sont mono-disperses et de forme sphérique. La quantité de nanoparticules sphériques diminue de 86 % à 30 % lorsque la concentration en  $\text{HAuCl}_4$  augmente de 5 % à 60 %. En effet, CAu60 est principalement composé de nanoparticules allongées issues de la coalescence de nanoparticules sphériques.

Les variations de la distribution de forme des nanoparticules avec la concentration en  $\text{HAuCl}_4$  peuvent être expliquées en considérant la compétition entre deux mécanismes : la nucléation et la coalescence des nanoparticules. Dans un régime de faible concentration, le mécanisme de croissance des nanoparticules est dirigé par la réduction du complexe d'or et la nucléation des nanoparticules sphériques isolées. Une hausse de concentration de ce complexe augmente le nombre de centres de nucléation. La coalescence des nanoparticules entre elles apparait pour des concentrations massiques en  $\text{HAuCl}_4$  supérieures à 40 %. La distance inter-particules devient très faible et les particules ont tendance à coalescer entre elles pour donner naissance à des nanoparticules non sphériques.

### Caractérisation des films nanocomposites par ellipsométrie spectroscopique

Pour le cas des nanoparticules formées dans des couches, nous avons choisi d'utiliser l'ellipsométrie spectroscopique qui est une technique plus adaptée aux mesures en couche. Son principe est basé sur la mesure du changement de l'état de polarisation de lumière après réflexion sur la surface. Les mesures sont effectuées avec un ellipsomètre à modulation de phase (UVISEL, Horiba Scientific) dans le domaine spectral 0.6 à 4.5 eV et aux angles d'incidences  $50^\circ$ ,  $60^\circ$  et  $70^\circ$ . Plus de détails sur la technique et l'instrument utilisés sont donnés dans l'annexe 2.

L'ellipsomètre UVISEL mesure deux paramètres ellipsométriques  $I_s$  et  $I_c$  qui dépendent de la structure et les propriétés optiques de l'échantillon. Les spectres ellipsométriques mesurés pour chaque échantillon à trois angles d'incidence sont donnés sur la figure 3.22 et 3.21.

Les paramètres  $I_s$  et  $I_c$  dépendent fortement de l'angle d'incidence. Les oscillations observées sur les spectres ellipsométriques sont attribuées aux interférences dans le film montrant ainsi la sensibilité de la technique à la mesure de l'épaisseur. Un épaulement dû à la résonance plasmon des nanoparticules est

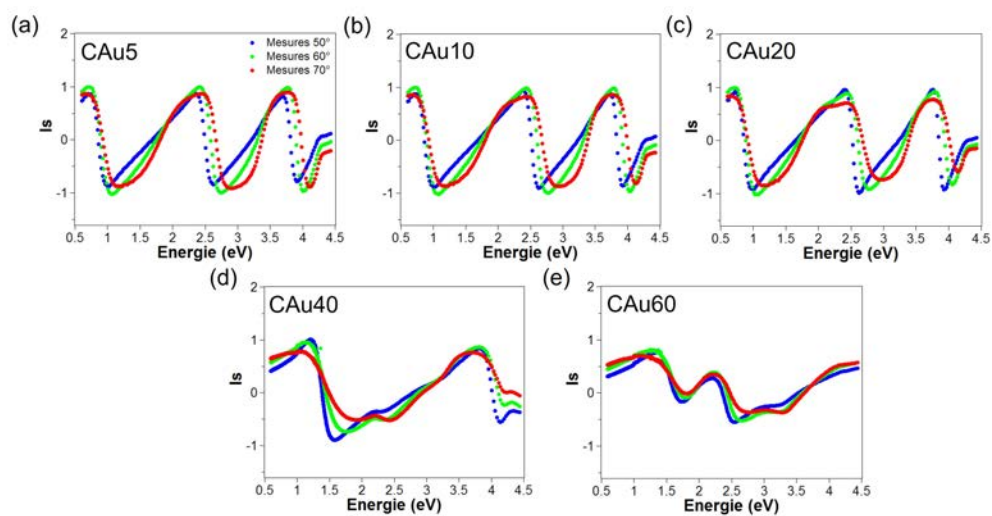


FIGURE 3.21 – Spectres ellipsométriques  $I_s$  mesurés aux angles d'incidence de  $50^\circ$ ,  $60^\circ$  et  $70^\circ$  pour les échantillons (a) CAu5, (b) CAu10, (c) CAu20, (d) CAu40 et (e) CAu60.

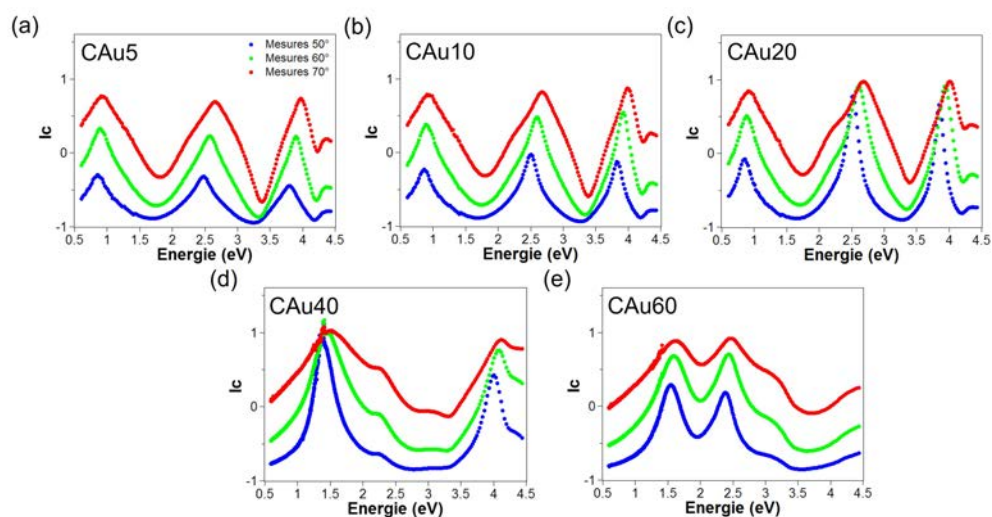


FIGURE 3.22 – Spectres ellipsométriques  $I_c$  mesurés aux angles d'incidence de  $50^\circ$ ,  $60^\circ$  et  $70^\circ$  pour les échantillons (a) CAu5, (b) CAu10, (c) CAu20, (d) CAu40 et (e) CAu60.

également observé autour de 2.25 eV. Les spectres de la figure 3.22 et 3.21, traduisent les réponses de l'ensemble de la structure de l'échantillon, à savoir, le substrat de silicium et le film nanocomposite (résine et nanoparticules d'or).

Un modèle physique doit être introduit afin d'extraire les propriétés physiques (épaisseurs des couches, fraction volumique des nanoparticules, distributions de forme, fonction diélectrique effective) à partir des paramètres ellipsométriques mesurés  $I_s$  et  $I_c$ . Ce modèle est composé d'un substrat de silicium recouvert d'une couche de résine photosensible contenant les nanoparticules d'or.

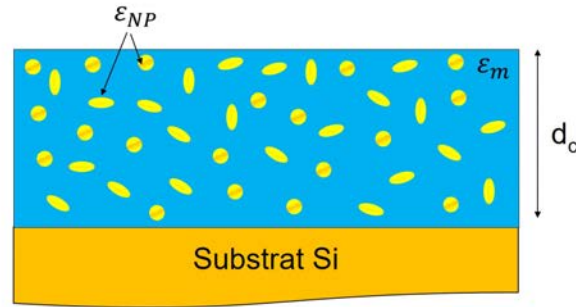


FIGURE 3.23 – Modèle physique utilisé pour exploiter les mesures ellipsométriques.

L'exploitation des données ellipsométriques est obtenue en ajustant les paramètres suivants : la fraction volumique  $f$ ,  $\overline{L}_1$ ,  $\overline{L}_2$ ,  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$ ,  $\sigma_3$ ,  $\frac{A}{R}$  et l'épaisseur de la couche  $d_c$ . Le formalisme matriciel d'Abelès [Azzam & Bashara, 1977] permet le calcul des paramètres ellipsométriques ( $I_s$  et  $I_c$ ). La fonction diélectrique effective de la couche contenant les nanoparticules d'or est décrite par le modèle SDEMT. Quant à la fonction diélectrique de la matrice (film polymère), elle est mesurée au préalable sur des films minces identiques sans  $\text{HAuCl}_4$ . La fonction diélectrique des nanoparticules d'or est calculée à partir du modèle de Drude modifié (équation 2.6). Nous n'avons pas utilisé les constantes optiques de l'or massif pour ces échantillons. En effet, le diamètre moyen des nanoparticules obtenu par MET, est bien inférieur au libre parcours moyen des électrons de conduction de l'or. Les propriétés optiques d'une nanoparticule métallique sont susceptibles d'être affectées par des effets de confinement intrinsèque lorsque leur diamètre est inférieur à 10 nm [Kreibig & Genzel, 1985][Battie et al., 2014]. La fonction diélectrique l'or massif est par conséquent corrigée d'un facteur  $A/R$  comme montré dans l'équation 2.7.

La comparaison entre les spectres calculés ( $I_{c_{th}}$ ,  $I_{s_{th}}$ ) à partir du modèle et mesurés ( $I_{c_{exp}}$ ,  $I_{s_{exp}}$ ) est contrôlée par la minimisation de l'erreur quadratique moyenne (RMS) donnée par :

$$\text{RMS} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (I_{c_{i_{th}}} - I_{c_{i_{exp}}})^2 + (I_{s_{i_{th}}} - I_{s_{i_{exp}}})^2}{n-1}}, \quad (3.2)$$

où  $N$  est le nombre de mesures. Les paramètres recherchés dans le modèle sont : l'épaisseur du film, la fraction volumique des nanoparticules, le paramètre  $A/R$ , les valeurs moyennes des facteurs de dépolarisation ( $\overline{L}_1, \overline{L}_2$ ) et les écarts-types ( $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ ) de la distribution de forme.

Les figures 3.24 et 3.25 montrent un bon accord entre le modèle et les mesures. La valeur de l'erreur quadratique moyenne entre les données expérimentales et simulées n'excède pas 0.06 pour tous les échantillons. De plus, la matrice de corrélation suggère que tous les paramètres libres sont indépendants. Les résultats de la modélisation sont discutés pour chaque paramètre du modèle.

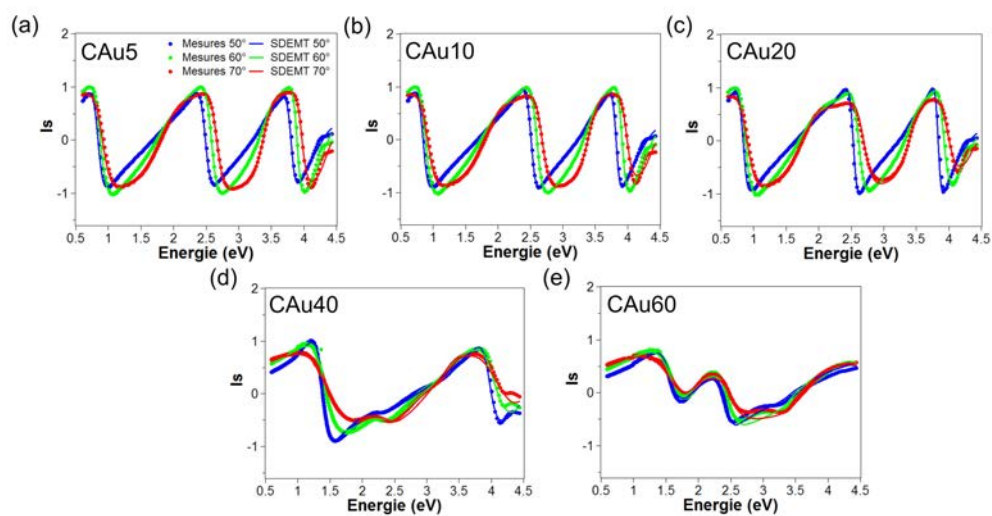


FIGURE 3.24 – Comparaison entre les spectres mesurés et calculés par le modèle SDEMT du paramètre ellipsométrique  $I_s$  pour les échantillons (a) CAu5, (b) CAu10, (c) CAu20, (d) CAu40 et (e) CAu60 aux angles d'incidence de  $50^\circ$ ,  $60^\circ$  et  $70^\circ$ .

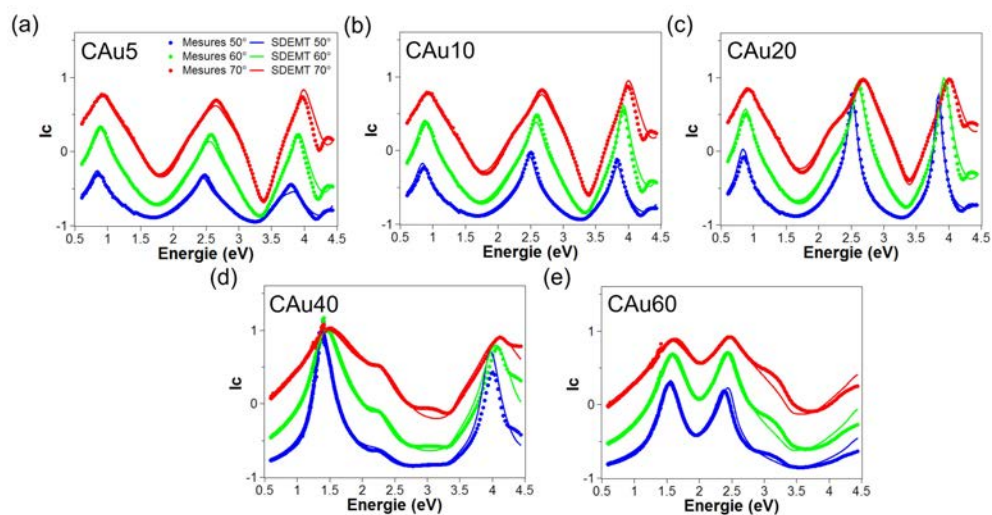


FIGURE 3.25 – Comparaison entre les spectres mesurés et calculés par le modèle SDEMT du paramètre ellipsométrique  $I_c$  pour les échantillons (a) CAu5, (b) CAu10, (c) CAu20, (d) CAu40 et (e) CAu60 aux angles d'incidence de  $50^\circ$ ,  $60^\circ$  et  $70^\circ$ .



### Fraction volumique

La figure 3.26 présente les fractions volumiques en nanoparticules déduites des mesures ellipsométriques en fonction des fractions volumiques nominales. Les valeurs obtenues sont cohérentes avec celles calculées à partir des concentrations massiques, suggérant que le sel d'or est complètement réduit pendant le traitement thermique.

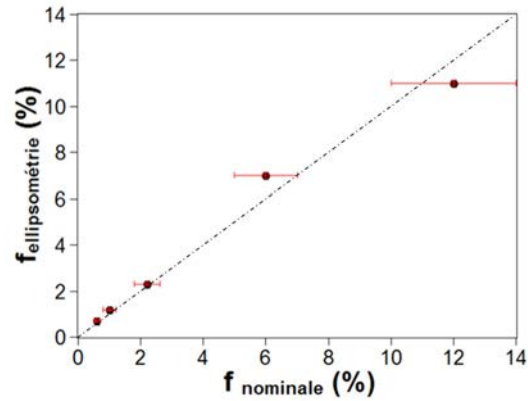


FIGURE 3.26 – Fraction volumiques en nanoparticules déduites des mesures ellipsométriques en fonction des fraction volumique nominales.

Les fractions volumiques des nanoparticules étant inférieures à 11%, l'interaction inter-particule peut alors être négligée justifiant ainsi l'utilisation du modèle SDEMT. D'autre part, Kreibig et al. [Kreibig & Vollmer, 1995], négligent l'interaction dipolaire pour des fractions volumiques inférieures à 5%. Myroshnychenko et al. [Myroshnychenko et al., 2008] quand eux ont suggéré que la fraction volumique doit être inférieure 30%. Dans notre cas seuls les échantillons CAu40 et CAu60 présentent une fraction volumique supérieure à 5%. Cependant l'accord entre les mesures et le modèle révèle que les interactions dipolaires peuvent être négligées.

### Épaisseur des couches

La figure 3.27 présente l'épaisseur du films contenant les nanoparticules d'or déduites des mesures ellipsométriques en fonction des fractions volumiques nominales.

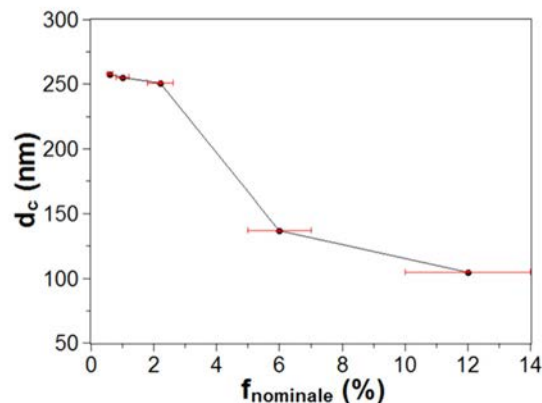


FIGURE 3.27 – Épaisseur du films contenant les nanoparticules d'or déduites des mesures ellipsométriques en fonction des fractions volumiques nominales.

L'épaisseur de la couche est comprise entre 150 et 250 nm et diminue avec la fraction volumique no-

minale. En effet, lors de la synthèse des films, la quantité de PGMEA varie en fonction de la concentration massique d'AuHCl<sub>4</sub>. L'épaisseur du film est donc définie par la proportion de PGMEA présente dans la solution.

### Les distributions des facteurs de dépolariation

Les distributions des facteurs de dépolariation des nanoparticules déduites de la modélisation des spectres ellipsométriques sont reportées dans la figure 3.28.

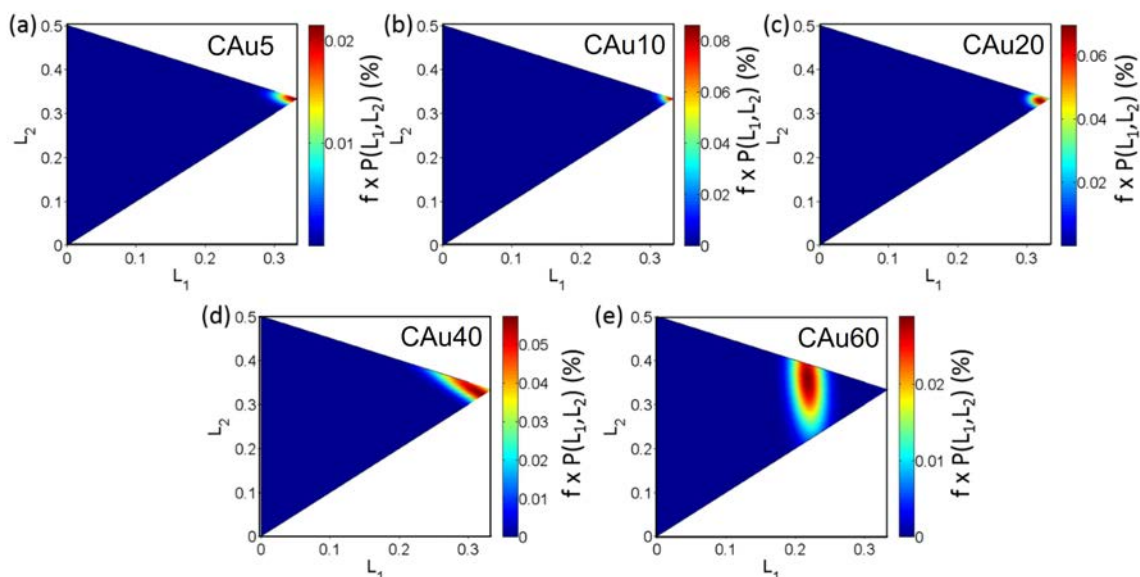


FIGURE 3.28 – Distributions en forme des nanoparticules d'or dans l'espace des paramètres de dépolariation ( $L_1$ ,  $L_2$ ) pour les échantillons (a) CAu5, (b) CAu10, (c) CAu20, (d) CAu40 et (e) CAu60.

Les échantillons CAu5, CAu10 et CAu20 ont des distributions de facteurs de dépolariation étroites centrées à proximité de (1/3,1/3). Les nanoparticules d'or sont donc sphériques pour des concentrations massiques en HAuCl<sub>4</sub> inférieures à 20 %. Ce résultat de modélisation est en accord avec les images MET. Les distributions de facteurs de dépolariation s'élargissent lorsque les concentrations massiques en HAuCl<sub>4</sub> deviennent supérieures à 40 %. Dans le cas de l'échantillon CAu40, la distribution est toujours centrée à proximité de (1/3,1/3). Bien que les nanoparticules dans cet échantillon soient majoritairement sphériques, la distribution montre une forte polydispersité. La distribution de l'échantillon CAu60 se décale du lieu géométrique des nanoparticules sphériques vers celui des nanoparticules prolates ( $L_2=0.5(1-L_1)$ ), suggérant la formation de nanoparticules allongées.

### Les distributions des rapports d'aspect

Les distributions de facteur de dépolariation  $P(L_1, L_2)$  sont converties en distributions des rapports d'aspect  $P(r_2, r_3)$ , afin de les comparer avec celles mesurées par MET (figure 3.20). Les distributions des rapports d'aspect  $P(r_2, r_3)$  des différents échantillons sont représentées dans la figure 3.29.

Les rapports d'aspect  $r_2$  et  $r_3$  des échantillons CAu5, CAu10 et CAu20 sont proches de 1, confirmant encore la forme sphériques de ces nanoparticules. Cela montre la validité du modèle SDEMT pour caractériser la morphologie de ce type de nanoparticules en couche.

Les distributions de rapports d'aspect s'élargissent pour les échantillons Au40 et Au60. De plus, le centre de la distribution en rapports d'aspect de l'échantillon Au60 se situe en (0.68, 0.57), ce qui confirme le caractère non sphérique des nanoparticules. Sachant que les valeurs moyennes des rapports d'aspects ( $r_2, r_3$ ) sont proches, la forme des nanoparticules tend vers celle des prolates. Tout comme la distribution obtenue

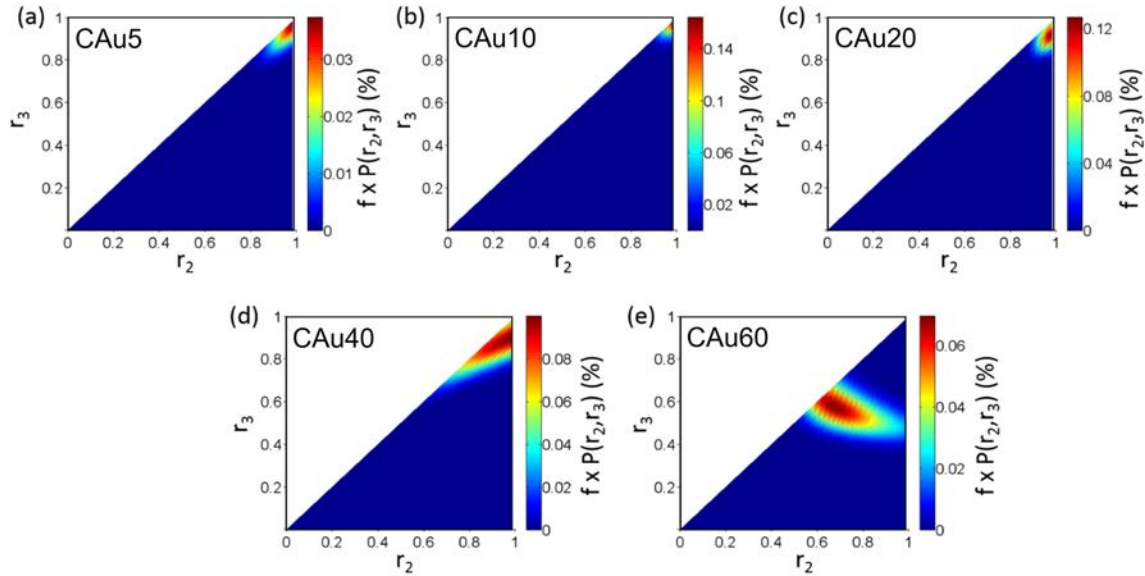


FIGURE 3.29 – Distributions en forme des nanoparticules d'or dans l'espace des paramètres de dépolarisation ( $r_2$ ,  $r_3$ ) pour les échantillons (a) CAu5, (b) CAu10, (c) CAu20, (d) CAu40 et (e) CAu60.

nue par MET (figure 3.20), cette distribution varie dans la gamme 0.4 à 1. Contrairement au MET, le modèle présente l'avantage de nous renseigner sur les deux rapports d'aspects des nanoparticules. Par ailleurs, les MET conventionnels donnent uniquement des projections bidimensionnelles des nanoparticules pouvant induire une surestimation de leur rapport d'aspect. Par exemple, vue d'un certain angle, une nanoparticule de forme oblate ou prolata peut apparaître sphériques sur des images MET.

### Facteurs de sphéricité et de dispersité

Dans l'espace des paramètres de dépolarisation ( $L_1, L_2$ ), nous avons introduit deux paramètres physiques pour chaque échantillon appelés sphéricité  $P_s$  et dispersité  $D$  permettant de quantifier la nature sphérique et la largeur de la distribution de forme des nanoparticules. Lorsque la valeur de  $P_s$  est inférieure à 0.03, les nanoparticules d'or sont considérées comme sphériques. Les nanoparticules sont monodisperses quand  $D$  est proche de 0. Les équations définissant ces paramètres sont explicitées dans le chapitre 2 (équations 2.39 et 2.40). La figure 3.30 représente les variations de  $D$  en fonction de  $P_s$ .

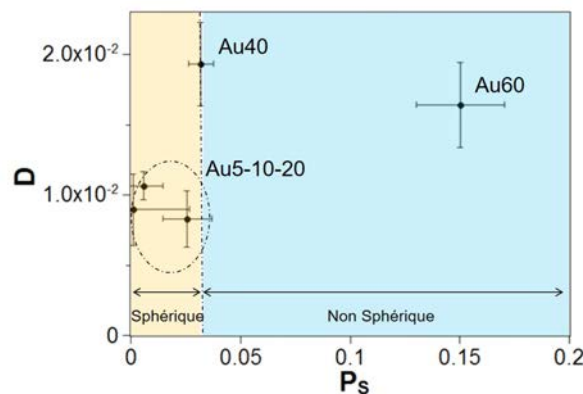


FIGURE 3.30 – Paramètres de dispersité des échantillons Au5, Au10, Au20, Au40 et Au50 en fonction des paramètres de sphéricité.

Le paramètre de dispersité ( $D$ ) reste approximativement constant (0.009) pour des concentrations mas-

siques en  $\text{HAuCl}_4$  inférieures à 20 % tandis qu'il double pour les plus fortes concentrations (40% et 60%). Cela signifie que leurs distributions de forme sont larges.

Le paramètre de sphéricité de CAu5, CAu10 et CAu20 est inférieur à 0.03 confirmant que ces films sont principalement composés de nanoparticules sphériques. Celui de CAu40 (0.03) est proche du seuil de sphéricité. Le paramètre de sphéricité de CAu60 est de 0.15. Il dépasse largement la valeur du seuil de sphéricité en accord avec le MET. En effet, les images MET suggèrent que ce film est composé d'un mélange de nanoparticules sphériques et allongées.

### Constante de confinement A

La valeur de la constante de confinement A dans l'équation 2.7 est toujours matière à débat car elle dépend de la forme [Coronado & Schatz, 2003] [Kreibig & Vollmer, 1995] et de l'environnement chimique [Charlé *et al.*, a] [Hövel *et al.*, 1993] [Kreibig, 2008] des nanoparticules. Dans le cas de nanoparticules sphériques dans le vide, la valeur de A est estimée théoriquement entre 0.75 à 1 [Coronado & Schatz, 2003].

La figure 3.31 représente le paramètre A en fonction du paramètre de sphéricité et du paramètre de dispersité des nanoparticules pour chaque échantillon.

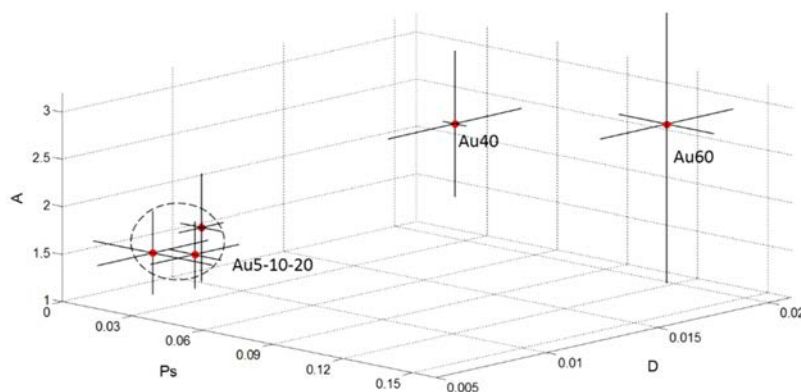


FIGURE 3.31 – Coefficient A en fonction du paramètre de sphéricité et du paramètre de dispersité de chaque échantillon.

Les paramètres A et R étant corrélés, seul le rapport A/R est déterminé par ellipsométrie. La constante de confinement A est ensuite estimée en utilisant les valeurs de R mesurées par MET.

Pour un paramètre de sphéricité inférieur à 0.03, c'est-à-dire pour des nanoparticules sphériques, le paramètre A est proche de  $1.42 \pm 0.26$ . Cette valeur est identique à celle rapportée par Kreibig *et al.* [Hövel *et al.*, 1993] pour des nanoparticules d'or incorporées dans une matrice de silice. Cependant, plusieurs auteurs ont démontré [Coronado & Schatz, 2003] [Hövel *et al.*, 1993] [Kreibig, 2008] [Charlé *et al.*, a] que la constante A d'une nanoparticule sphérique dans le vide ou dans l'air est inférieure 1. L'influence prépondérante de la matrice sur la constante A est expliquée par un effet d'amortissement chimique d'interface dont l'origine est liée à un transfert d'énergie entre les électrons de conduction de la nanoparticule et la matrice. Ce transfert d'énergie, qui a lieu lorsque de l'énergie des électrons de conduction de la nanoparticule est proche des niveaux d'énergie de la matrice, augmente artificiellement le taux d'amortissement des électrons de conduction et par conséquent la constante de confinement A.

La valeur du paramètre A pour les échantillons CAu40 et CAu60 est respectivement de  $2.27 \pm 0.77$  à  $3.03 \pm 1.67$ . Ces valeurs élevées de la constante A peuvent être corrélées aux larges distributions de forme et de taille des nanoparticules dans ces échantillons. En effet, Coronado *et al.* ont démontré théoriquement que la constante A dépend de la forme et du rapport d'aspect des nanoparticules [Coronado & Schatz, 2003]. Par exemple, le paramètre A de nanoparticules oblates dans le vide varie dans la gamme de 0.7-1.4 tandis que celui de tétraèdre tronquée varie entre 0.5 et 3.3.

### Propriétés optiques des films nanocomposites

La figure 3.32 montre les fonctions diélectriques effectives des films nanocomposites obtenues par modélisation des spectres ellipsométriques en tenant compte de la distribution de forme dans le modèle SDEMT. Pour comparaison, la fonction diélectrique de la matrice de résine est également représentée.

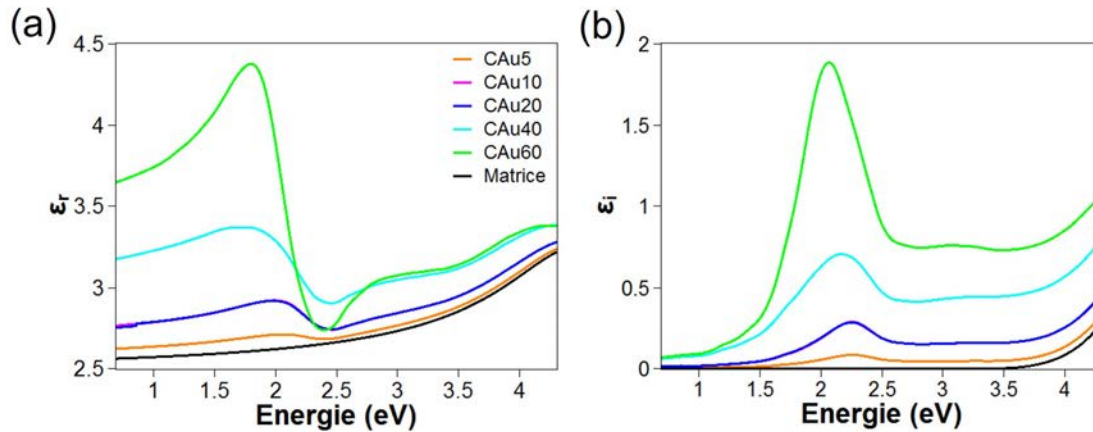


FIGURE 3.32 – (a)Partie réelle et (b) partie imaginaire des fonctions diélectriques effectives des films calculées par le modèle SDEMT pour les échantillons CAu5, CAu10, CAu20, CAu40 et CAu60. La fonction diélectrique de la matrice est également représentée.

Le film polymère (sans nanoparticules) est transparent dans une large gamme spectrale, il commence à absorber légèrement à partir de 3.6 eV.

Entre 2.5 eV et 4 eV, la partie imaginaire de la fonction diélectrique des films nanocomposites contenant les nanoparticules d'or est quasiment constante. Celle-ci évolue uniquement en fonction de la fraction volumique en nanoparticules d'or. Dans cette gamme d'énergie, la partie imaginaire de la fonction diélectrique est dominée par les transitions interbandes. Dans cette gamme spectrale, l'augmentation de la fraction volumique en nanoparticules induit une augmentation de l'amplitude de la partie réelle de la fonction diélectrique et par conséquent de l'indice effectif du film.

Entre 2 eV à 2.5 eV, la partie imaginaire de la fonction diélectrique présente une bande de résonance plasmon asymétrique et intense. Conformément aux relations de Kramers-Kronig [Kronig, 1926], une grande variation de la partie réelle de la fonction diélectrique effective est observée autour de la bande de résonance plasmon.

Bien que les fractions volumiques soient différentes, les fonctions diélectriques de CAu10 et CAu20 sont proches. L'énergie de la bande de résonance plasmon de CAu5, CAu10 et CAu20 est de 2.25 eV. Conformément à la relation de Fröhlich (équation 2.44), cette bande est assimilée à la bande de résonance plasmon des nanoparticules sphériques. Pour les deux échantillons de plus forte concentration en HAuCl<sub>4</sub>, la bande de résonance plasmon se décale vers le rouge jusqu'à 2 eV. Le décalage s'explique par la forme non-sphérique des nanoparticules présentes dans les échantillons CAu40 et CAu60. L'énergie et la largeur de la bande de résonance plasmon sont respectivement influencées, par la valeur moyenne et la largeur de la distribution des facteurs de dépolarisation [Resano-Garcia & al., 2015]. La forte dispersion en forme des échantillons CAu40 ou CAu60 induit un élargissement inhomogène de la bande plasmon.

Les coefficients d'absorption effectifs des films nanocomposites sont également déterminés à partir de la modélisation des spectres ellipsométriques. Ces coefficients normalisés sont donnés sur la figure 3.33 en comparaison avec ceux mesurés par la technique de micro-absorption. Il s'agit d'un spectromètre d'extinction dont les mesures sont effectuées en transmission. La lumière est collectée à l'aide d'un objectif de microscope (x10) d'ouverture numérique 0.3 (mesures réalisées par le laboratoire LNIO de l'UTT).

La détermination du coefficient absorption par micro-absorption exige la connaissance de l'épaisseur du film ainsi que des pertes par réflexion à l'interface air/film et film/substrat. Les coefficients d'absorp-

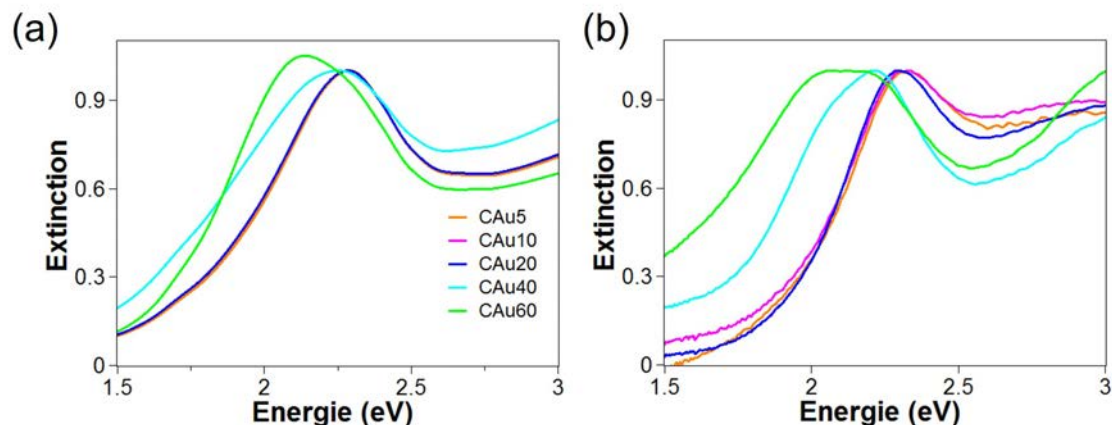


FIGURE 3.33 – Coefficients d'absorption normalisés (a) de la constante diélectrique donnée par le modèle SDEMT appliqué au traitement des mesures ellipsométriques et (b) mesurés par la micro-absorption.

tion ont donc été normalisés. Le coefficient d'absorption normalisé obtenu par ellipsométrie est en accord avec celui mesuré par micro-absorption. Ces résultats très proches pour deux techniques différentes, confirment encore l'efficacité du modèle SDEMT. La mesure par micro-absorption est une mesure très locale contrairement à l'ellipsométrie. Les légères différences qui persistent entre les deux méthodes peuvent être expliquées par l'utilisation de deux séries d'échantillons différentes. La première consiste en des films déposés sur silicium pour les mesures ellipsométriques et la seconde consiste en des couches déposées sur verre pour les mesures en transmission par micro-absorption. Après avoir appliqué le modèle SDEMT sur les nanoparticules d'or dans l'eau et dans une couche de polymère, nous l'appliquons à la caractérisation des nanoparticules d'argent formées dans une couche de silice par implantation ionique.

### 3.3.2 Application du modèle SDEMT aux couches contenant des nanoparticules d'argent

#### Présentation des films minces

Les échantillons utilisés pour ce travail ont été fournis par le laboratoire ICube de l'université de Strasbourg. Ces échantillons sont composés d'un substrat de silicium recouvert d'un film d'oxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) d'une épaisseur de 250 nm contenant des nanoparticules d'argent obtenues par implantation ionique. Quatre doses d'ions argent sont considérées :  $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ,  $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ,  $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  et  $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . Les échantillons sont recuits à  $300^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$  ou à  $500^\circ\text{C}$ . La figure 3.34 schématise et résume les conditions d'élaboration des échantillons non recuits et recuits ainsi que le nom des différents échantillons.

#### Étude morphologique des nanoparticules d'argent

La figure 3.35 montre les images MET de nanoparticules d'argent formées dans les films d'oxyde de silicium. La surface des films est complètement dépourvue de nanoparticules.

La répartition et la distribution de taille des nanoparticules dans le film dépendent de la dose d'implantation. Les images MET montrent que les films sont principalement composés de nanoparticules de forme sphérique. Pour des doses supérieures à  $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  (échantillons 1a et 1b), deux populations de nanoparticules sont observées. La première qui forme une couche située à 70 nm sous la surface du film, est constituée de particules de 10 nm de diamètre moyen. La seconde population, située de part et d'autre de cette couche, est composée de plus petites nanoparticules de diamètre moyen 4 nm.

L'échantillon 1a-0 est légèrement différent. En effet, certaines particules, ayant une taille d'environ 30 nm, ont migré vers le substrat. Cette observation est probablement un artefact introduit lors de la prépa-

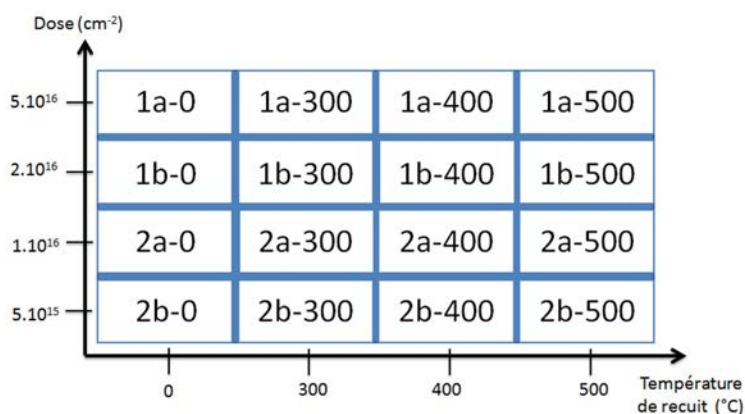


FIGURE 3.34 – Présentation des doses et des températures de recuit utilisées pour chaque échantillon.

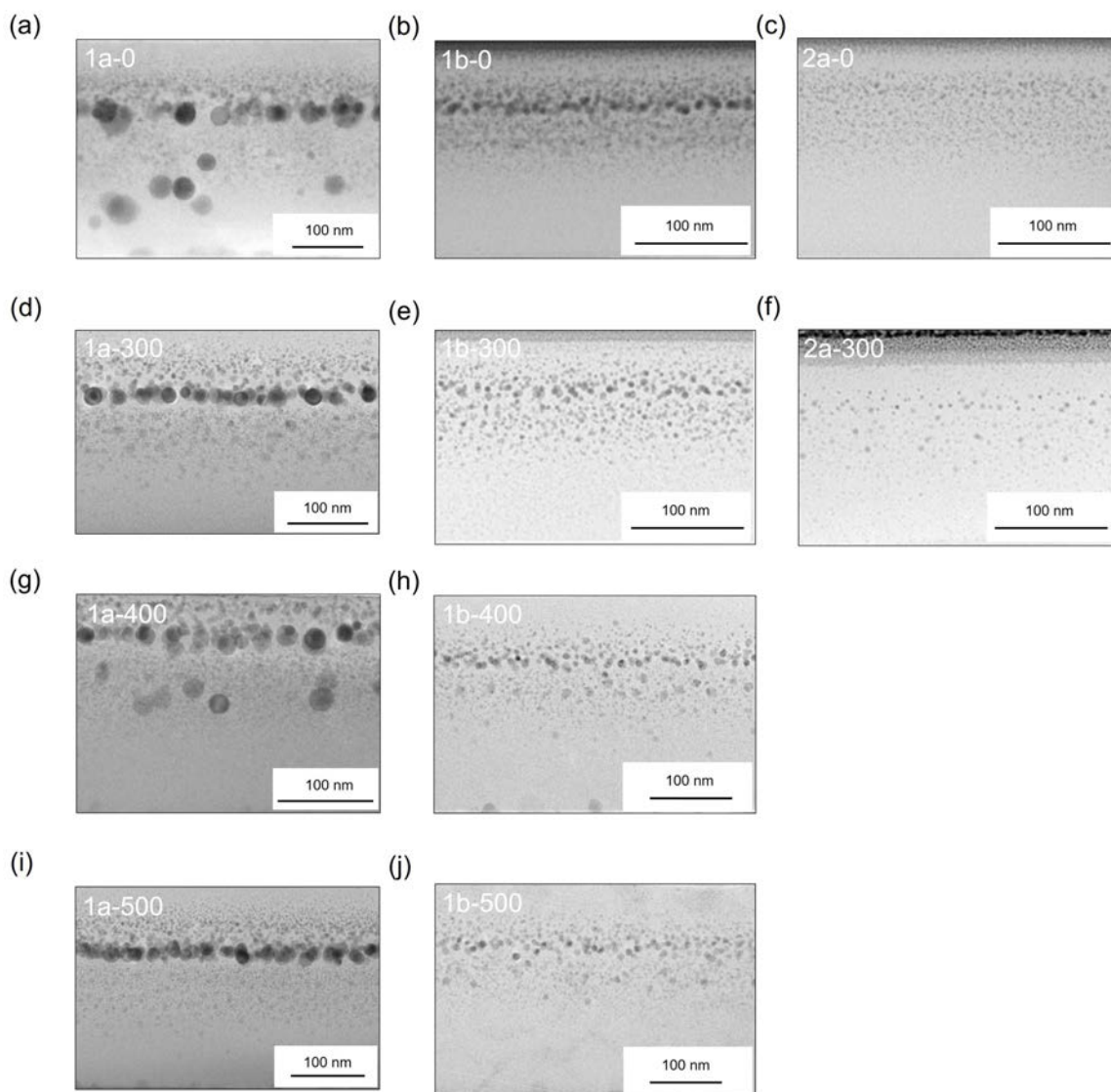


FIGURE 3.35 – Images MET des nanoparticules d'or des échantillons (a) 1a-0, (b) 1b-0, (c) 2a-0, (d) 1a-300 (e) 1b-300 et (f) 2a-300, (g) 1a-400, (h) 1b-400, (i) 1a-500 et (j) 1b-500.

ration des échantillons MET par amincissement ionique. Dans l'échantillon 2a-0, les nanoparticules présentent une taille moyenne de 4 nm et sont réparties à une profondeur de 40nm et sur une longueur de 100 nm dans le films mince. Contrairement à l'échantillon précédent, l'échantillon 2a-300 montre une couche de petite nanoparticules d'épaisseur 40 nm située à 30 nm sous la surface du film. Les nanoparticules qui la composent ont un diamètre moyen de 5.5 nm.

L'effet de la température de recuit sur l'évolution de la taille des nanoparticules n'est pas très accentué dans le cas des nanoparticules d'argent obtenues par implantation ionique. C'est la dose d'implantation qui est plutôt responsable de la variation de la taille. Cependant pour les nanoparticules formées dans couches par voies chimiques, il a été montré que la taille des nanoparticules dépend de la température et également de la durée de recuit. M. Voué et al. [Voué *et al.*, 2011] ont montré que la taille des nanoparticules d'argent dans un couche de polymère diminue et leur concentration augmente lorsque le temps de recuit varie de 10 à 60 min à la température de recuit de 90 °C.

### Caractérisation des films nanocomposites par ellipsométrie spectroscopique

Comme pour les films nanocomposites précédemment présentés, nous avons choisi d'utiliser l'ellipsométrie spectroscopique. Les mesures sont effectuées à trois angles d'incidences (50°, 60° et 70°) dans le domaine spectral 1.5 à 4.5 eV grâce à un ellipsomètre à modulation de phase (UVISSEL, Horiba Scientific). La figure 3.36 montre l'influence de la température de recuit sur les spectres ellipsométriques mesurés à 60°.

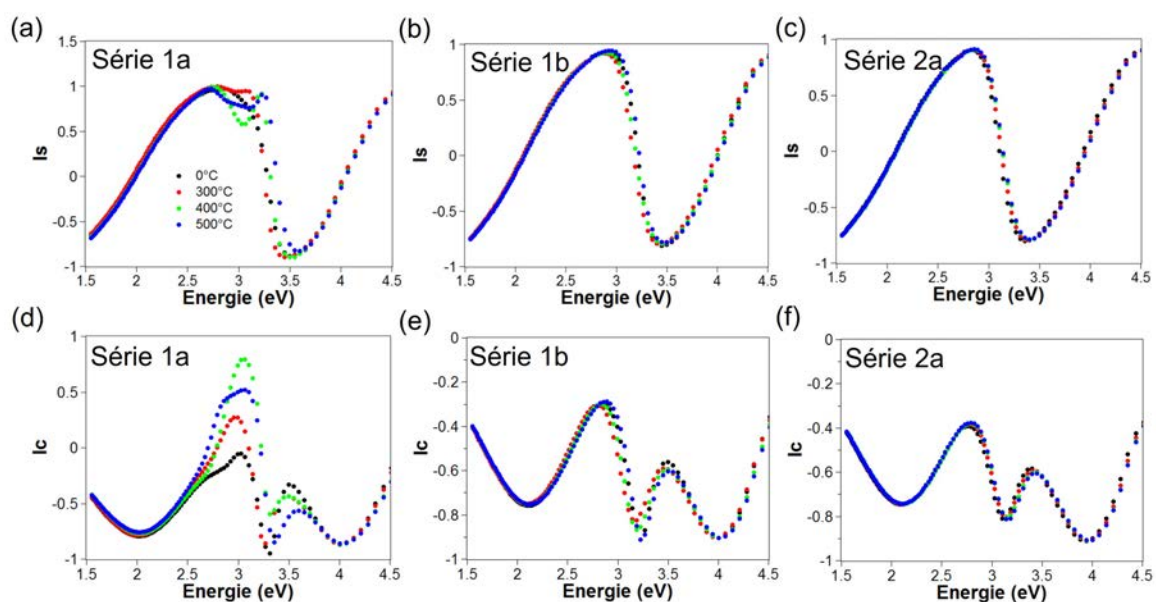


FIGURE 3.36 – Spectres mesurés des paramètres ellipsométriques  $\Delta$  et  $\Psi$  à un angle d'incidence de 60° pour les échantillons de la série (a) 1a, (b) 1b et (c) 2a.

Les échantillons 2b ne présentent aucun effet observable sur les spectres ellipsométriques de la température de recuit. Ces échantillons ne seront donc pas développés dans ce chapitre. En revanche, pour les trois autres doses, les spectres ellipsométriques varient avec la température de recuit. Ces variations sont plus accentuées lorsque la dose augmente. Par ailleurs, l'effet de la température sur les spectres ellipsométriques est principalement observées dans la gamme spectrale 2.8 eV-3.5 eV c'est-à-dire à proximité de la résonance plasmon des nanoparticules d'argent. Ce résultat suggère que la température de recuit a un effet plus marqué sur les nanoparticules d'argent lorsque la dose est élevée. Afin d'analyser les spectres ellipsométriques, un modèle est introduit pour prendre en compte les gradients de concentration observés par MET. Ce modèle physique est constitué d'un substrat de silicium recouvert d'une couche de silice contenant des nanoparticules d'argent. La figure 3.35 représente les modèles optiques utilisés dans cette étude.



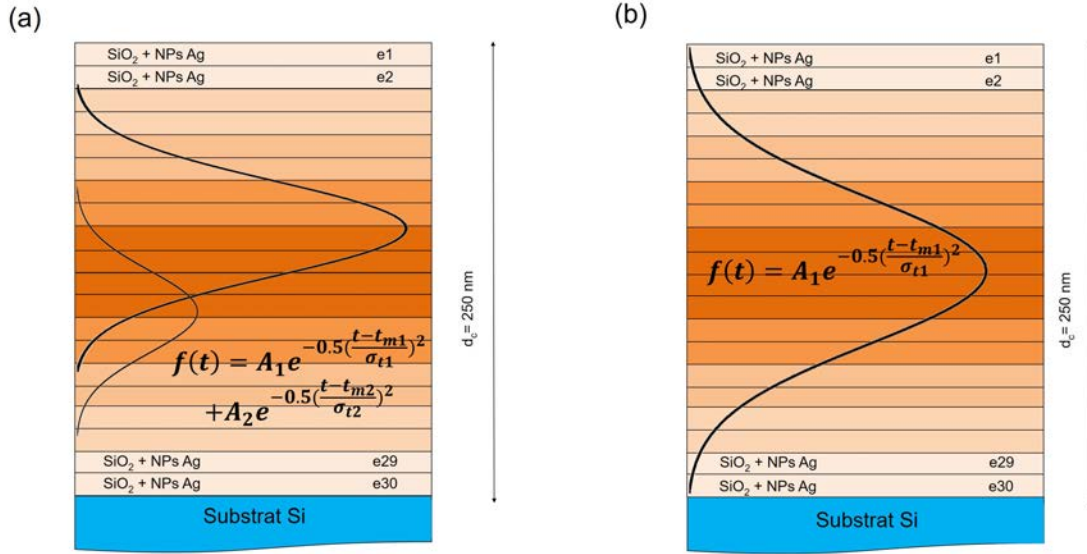


FIGURE 3.37 – Modèle optique pour les échantillons (a) de la série 1a et 1b et (b) la série 2a.

La couche de SiO<sub>2</sub> est alors décomposée en 30 sous couches de même épaisseur. La fraction volumique en nanoparticules ( $f$ ) varie d'une sous couche à l'autre en suivant un gradient Gaussien ou bi-Gaussien [Nastasi *et al.*, 1996] [Stepanov *et al.*, 1999] :

$$f(t) = A_1 e^{-0.5(\frac{t-t_{m1}}{\sigma_{t1}})^2} + A_2 e^{-0.5(\frac{t-t_{m2}}{\sigma_{t2}})^2}, \quad (3.3)$$

pour les échantillons 1a et 1b.

$$f(t) = A_1 e^{-0.5(\frac{t-t_{m1}}{\sigma_{t1}})^2}, \quad (3.4)$$

pour les échantillons 2a. Avec  $t$  la profondeur dans le film.  $t_{mi}$ ,  $\sigma_{ti}$  et  $A_i$  sont respectivement la position où se situe la fraction volumique maximale, l'écart type et l'amplitude de la gaussienne  $i$ . La fonction diélectrique de chaque sous couche est décrite par le modèle SDEMT. L'exploitation des données ellipsométriques est obtenue en ajustant les paramètres suivants :

-  $A_1, A_2, t_{m1}, t_{m2}, \sigma_{t1}, \sigma_{t2}, \overline{L_1}, \overline{L_2}, \sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3$  et l'épaisseur totale de la couche (échantillons 1a et 1b).

-  $A_1, t_{m1}, \sigma_{t1}, \overline{L_1}, \overline{L_2}, \sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3$  et l'épaisseur totale de la couche (échantillons 2a). Dans le cas de la série des échantillons 2b, une simple couche de silice de 250 nm d'épaisseur, sur un substrat de silicium suffit à modéliser correctement les paramètres ellipsométriques  $I_s$  et  $I_c$ . Ces échantillons ne seront donc pas discutés dans cette étude mais ils permettent de démontrer que l'ellipsométrie n'est plus sensible à la présence des nanoparticules pour une dose en ions Ag<sup>+</sup> inférieure à 10<sup>15</sup> cm<sup>2</sup>. Les figures 3.38 et 3.39 comparent les spectres ellipsométriques mesurés à ceux calculés par le modèle. Seuls les spectres des échantillons 1a-0, 1b-0 et 2a-0 sont présentés. L'épaisseur totale obtenue est proche de la valeur nominale (250nm) à 5 nm près.

Les spectres des échantillons 2a et 1b sont correctement reproduits par le modèle. En ce qui concerne les échantillons de la série 1a, bien que de légères différences entre les spectres mesurés et calculés soient visibles autour de 3.1 eV, les spectres calculés sont proches de ceux mesurés. Le modèle proposé permet donc de reproduire les spectres ellipsométriques de l'ensemble des échantillons. Les résultats de la modélisation sont discutés dans la suite pour chaque paramètre du modèle.

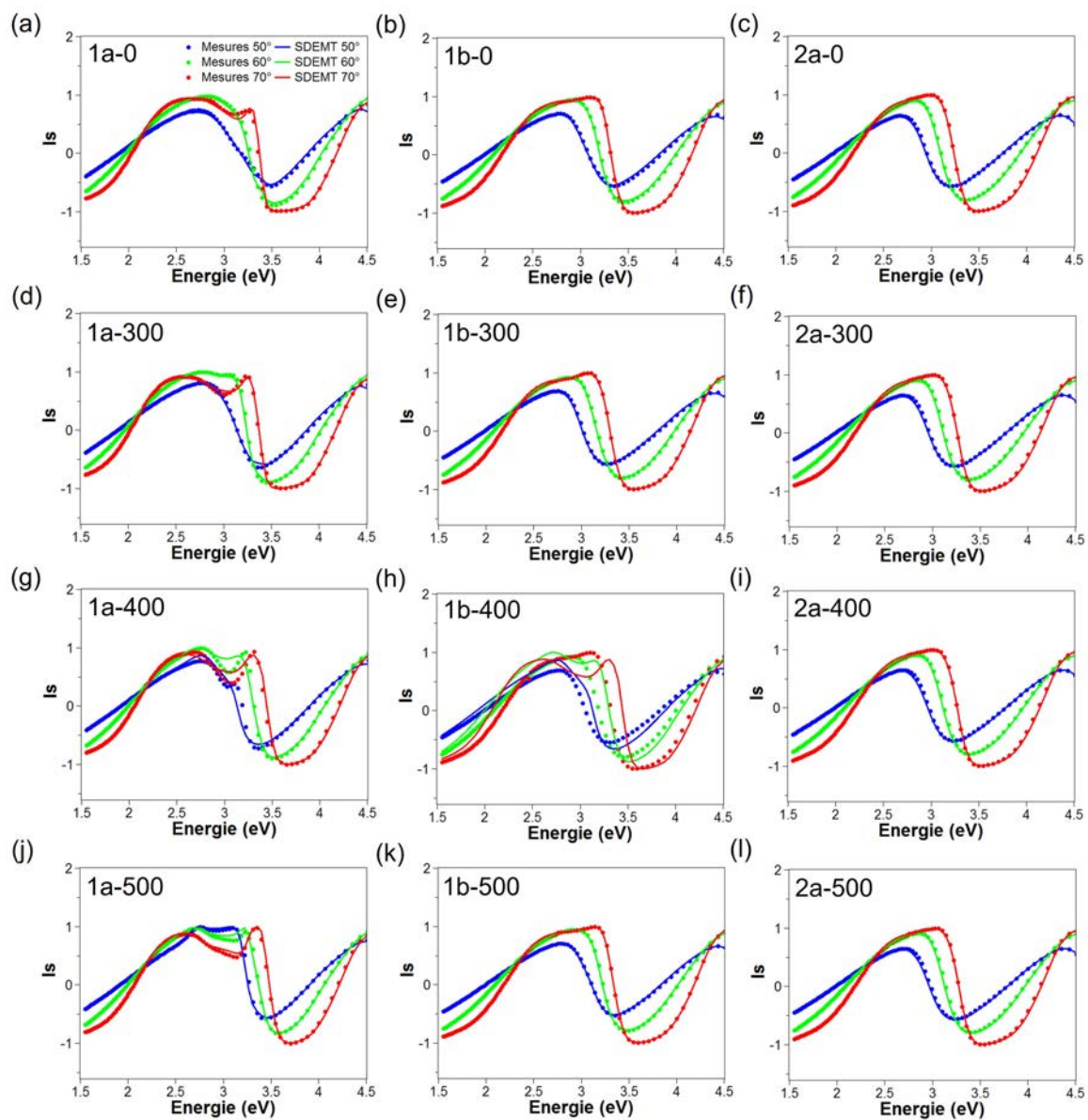


FIGURE 3.38 – Comparaison entre les spectres mesurés et calculés par le modèle SDEMT du paramètre ellipsométrique  $Is$  pour l'échantillon (a) 1a-0, (b) 1b-0, (c) 2a-0, (d) 1a-300 (e) 1b-300 et (f) 2a-300 (g) 1a-400, (h) 1b-400, (i) 2a-400, (j) 1a-500, (k) 1b-500 et (l) 2a-500. Les angles d'incidence sont 50°, 60° et 70°.

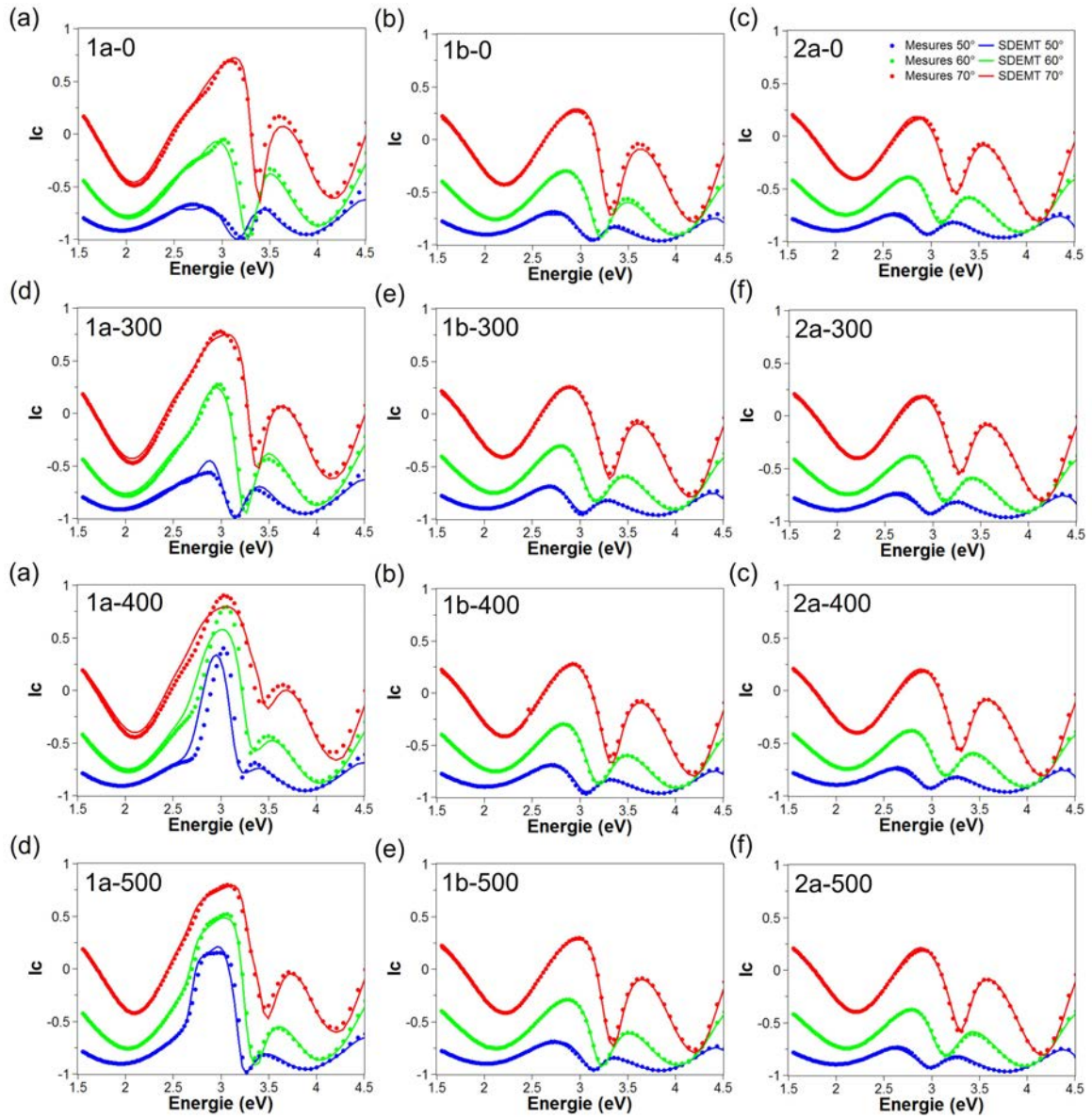


FIGURE 3.39 – Comparaison entre les spectres mesurés et calculés par le modèle SDEMT du paramètre ellipsométrique  $I_c$  pour l'échantillon (a) 1a-0, (b) 1b-0, (c) 2a-0, (d) 1a-300, (e) 1b-300 et (f) 2a-300 (g) 1a-400, (h) 1b-400, (i) 2a-400, (j) 1a-500, (k) 1b-500 et (l) 2a-500. Les angles d'incidence sont  $50^\circ$ ,  $60^\circ$  et  $70^\circ$ .

### Fraction volumique

La figure 3.40 montre les fractions volumiques en nanoparticules présent dans toute l'épaisseur du film en fonction de la dose d'implantation. Elles sont obtenues par la modélisation des mesures ellipsométriques. La fraction volumique en nanoparticules d'argent augmente avec la dose. Tous les échan-

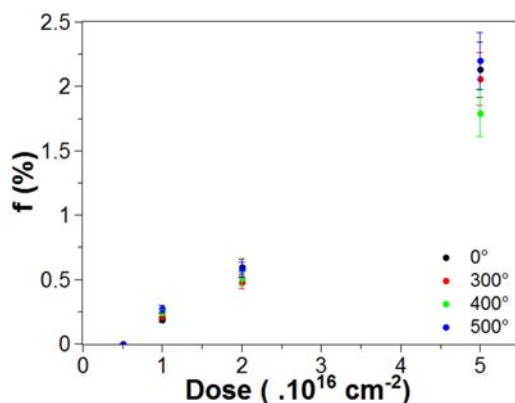


FIGURE 3.40 – Fractions volumiques en nanoparticules sur toute l'épaisseur du film en fonction de la dose d'implantation.

tillons présentent une fraction volumique inférieure à 2 %. Par conséquent les interactions inter-particules peuvent être négligées [Kreibig & Vollmer, 1995]. D'autre part, pour une dose donnée la fraction volumique varie peu avec la température de recuit. La figure 3.41 représente les distributions de la fraction volumique des nanoparticules dans l'épaisseur du film. Ces distributions de fraction volumique sont comparées aux images MET montrant les variations de la concentration des nanoparticules en fonction de la profondeur de la couche.

Pour tous les échantillons, nous observons que les distributions obtenues par le modèle SDEMT reproduisent bien les répartitions des nanoparticules en fonction de la profondeur de la couche montrées sur les images MET. La comparaison donnée sur la figure 3.41 montre que l'exploitation des spectres ellipsométriques des couches contenant des nanoparticules, par le modèle SDEMT, peut être un moyen utile pour obtenir la répartition de ces nanoparticules en fonction de la profondeur de la couche.

### Les distributions des facteurs de dépolarisation

Les distributions des facteurs de dépolarisations des nanoparticules déduites de la modélisation des spectres ellipsométriques sont reportées sur la figure 3.42.

Les distributions de facteurs de dépolarisation de l'ensemble des échantillons sont centrées à proximité de (1/3,1/3). Elles sont globalement étroites notamment pour les échantillons de faibles doses. La présence de nanoparticules de petites tailles dans la série d'échantillon 2a (faible dose) induisant des effets de confinement peut expliquer le décalage de la distribution du lieu géométrique des nanoparticules sphériques vers celui des oblates ( $L_2=L_1$ ).

### Facteurs de sphéricité

La figure 3.43 représente les variations du paramètre de sphéricité  $P_s$  en fonction de la dose d'implantation.

L'équation définissant ce paramètre est donné dans le chapitre 2 (2.39). Rappelons que les nanoparticules sont considérées comme sphériques lorsque le paramètre de sphéricité est inférieur à 0.09. A l'exception des échantillons 2a-0 et 2a-300 (faible dose), le paramètre de sphéricité est inférieur à 0.09 confirmant

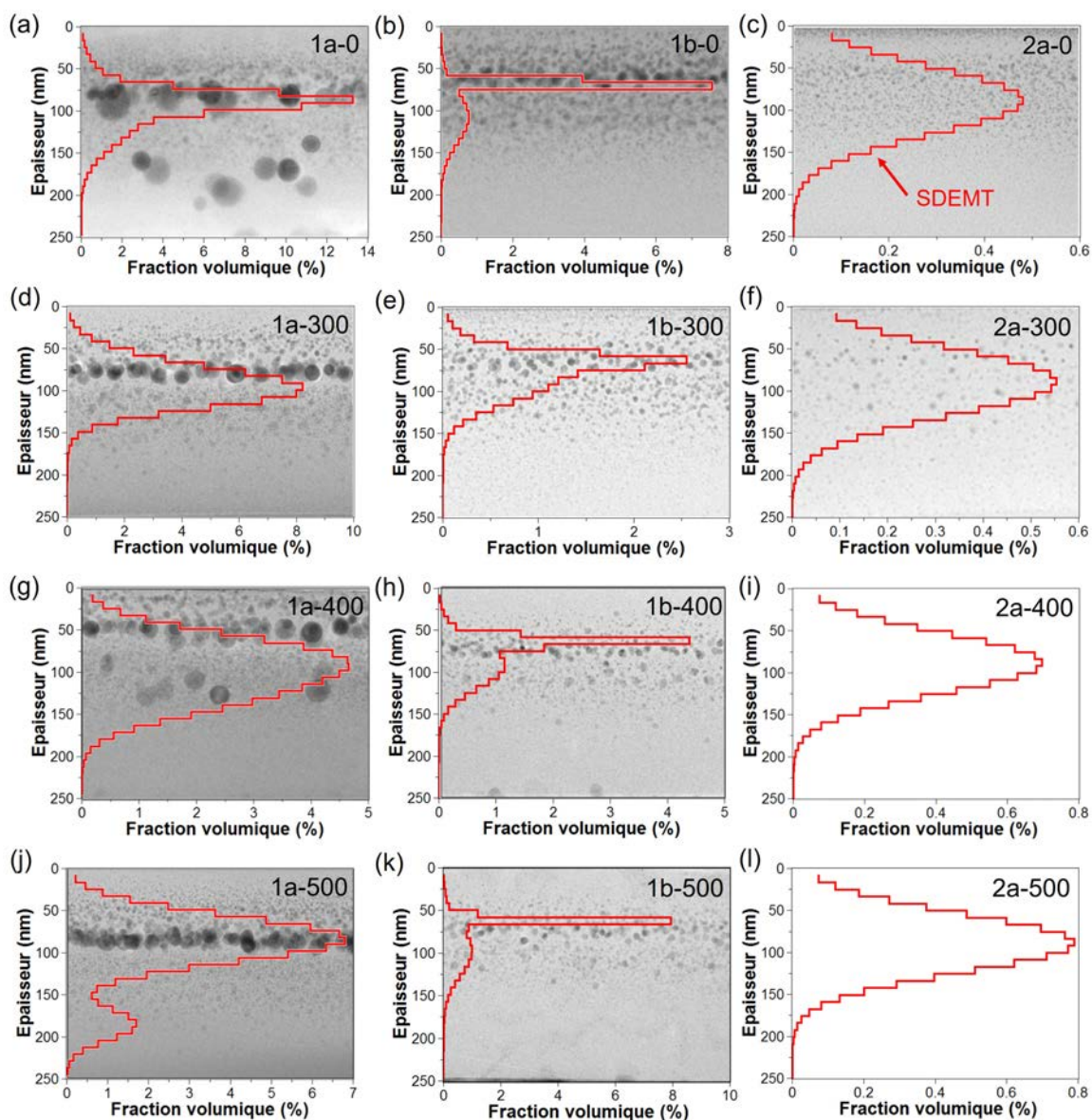


FIGURE 3.41 – Représentation sur les images MET des distributions de fraction volumique en nanoparticules dans l'épaisseur.

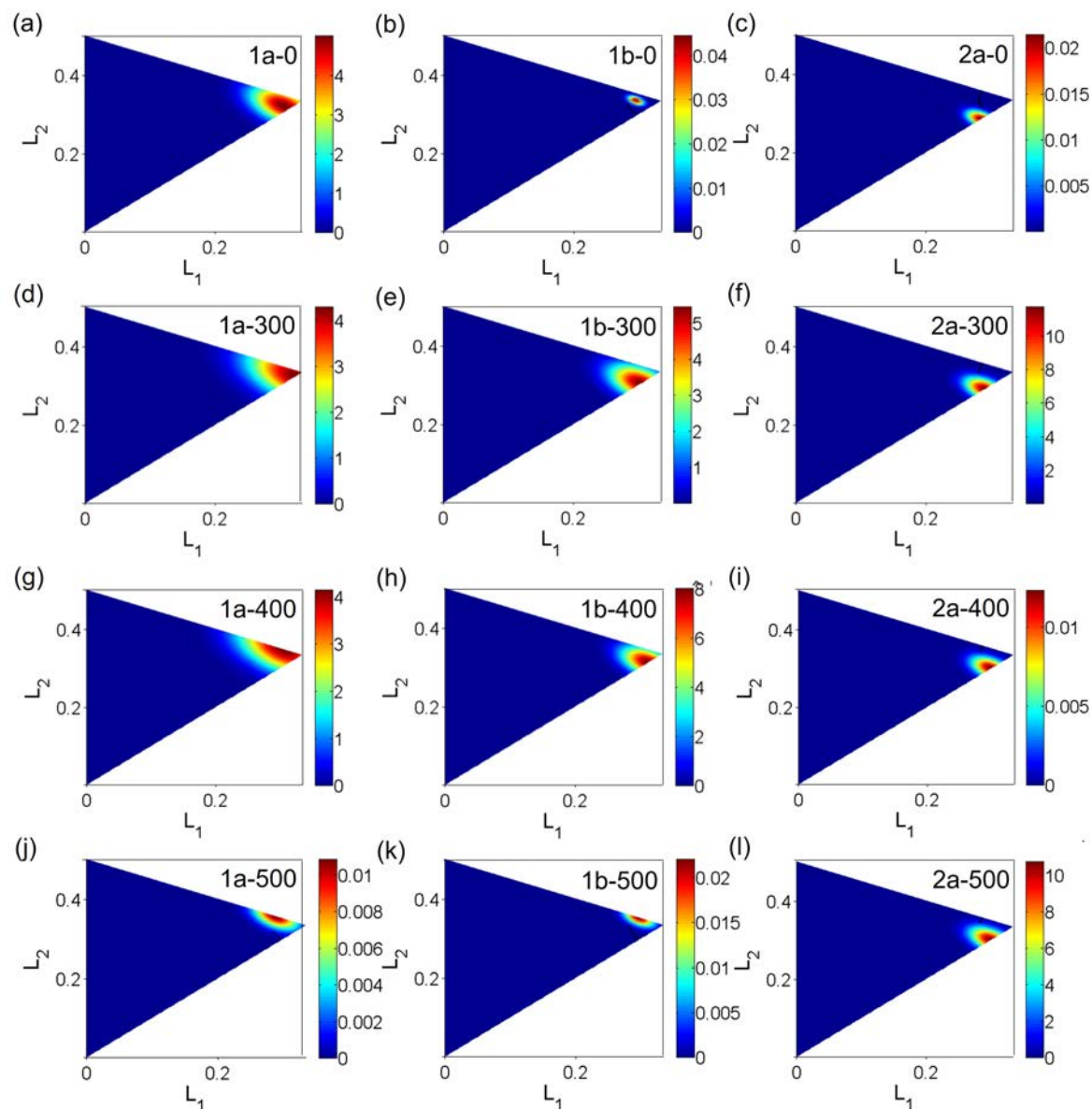


FIGURE 3.42 – Distributions en forme dans l'espace des paramètres de dépolarisation ( $L_1, L_2$ ) des nanoparticules d'argent pour les échantillons (a) 1a-0, (b) 1b-0, (c) 2a-0, (d) 1a-300 (e) 1b-300 et (f) 2a-300 (g) 1a-400, (h) 1b-400, (i) 2a-400, (j) 1a-500, (k) 1b-500 et (l) 2a-500.

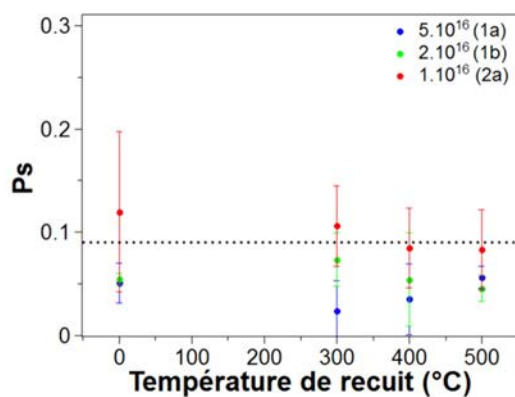


FIGURE 3.43 – Paramètre de sphéricité en fonction de la température de recuit des échantillons.

que ces films sont principalement composés de nanoparticules sphériques. Le paramètre de sphéricité des échantillons 2a-0 et 2a-300 sont respectivement de 0.12 et 0.11. Il dépasse la valeur du seuil de sphéricité. Les effets de confinement non pris en compte dans le modèle peuvent expliquer cet écart. D'ailleurs l'amplitude des barres d'erreurs pour ces échantillons suggère que la modélisation des spectres ellipsométriques nécessite une amélioration en tenant compte de la présence de nanoparticules de petites tailles. En résumé, les figures 3.41 et 3.42 indiquent les nanoparticules d'argent formées dans les couches de SiO<sub>2</sub> sont sphériques en accord avec les images MET.

### Propriétés optiques des films nanocomposites

La figure 3.44 montre trois exemples de coefficients d'absorption des films nanocomposites calculés par le modèle SDEMT.

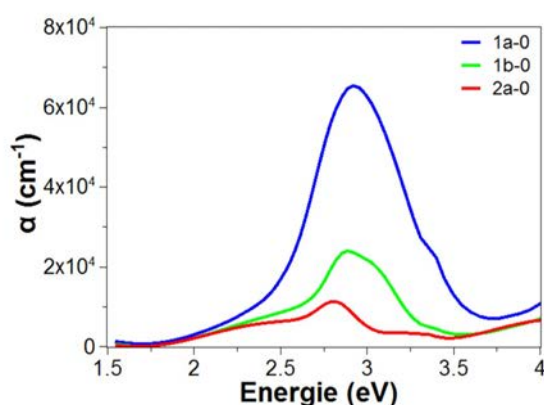


FIGURE 3.44 – Coefficient d'absorption des films calculés par le modèle SDEMT pour les échantillons 1a-0, 1b-0 et 2a-0.

L'amplitude du coefficient d'absorption augmente avec la dose, c'est-à-dire, avec la fraction volumique des nanoparticules d'argent. La bande de résonance plasmon est clairement identifiée autour de 3 eV. Cette bande est large et asymétrique pour l'échantillon 2a-0. La présence d'une double distribution en taille dans l'échantillon 1b-0 explique l'épaulement visible à 3.1 eV à côté de la bande de résonance à 2.9 eV. Pour l'échantillon 1a-0, le coefficient d'absorption a un comportement plus classique avec la présence d'une seule bande de résonance plasmon des nanoparticules d'argent. En conclusion nous venons de montrer l'efficacité du modèle SDEMT pour déterminer simultanément les distributions de la fraction volumique et de forme ainsi que les réponses optiques pour des échantillons complexes présentant un gradient de concentration. La combinaison de l'ellipsométrie et de ce modèle peut être considérée comme un moyen intéressant pour extraire des informations sur la répartition, la morphologie et les propriétés optiques des nanoparticules.

## Conclusion

Nous avons étudié des échantillons de nanoparticules en suspension dans un liquide ou formées dans une couche diélectrique. La microscopie électronique à transmission a révélé la présence des distributions de taille et de forme des nanoparticules. L'étude optique par spectroscopie d'extinction ou ellipsométrie a permis de déterminer plusieurs paramètres physiques via une modélisation fine des spectres expérimentaux par le modèle SDEMT : fractions volumiques, distributions de facteurs de dépolarisation et de rapports d'aspect, paramètres de sphéricité et de dispersité, fonction diélectrique effective. Des informations pertinentes sur la distribution de forme des nanoparticules ont été ainsi obtenues par ce modèle. Le principal avantage de la méthode réside dans l'analyse d'un grand nombre de nanoparticules contrairement au

MET. Ce modèle est toutefois limité aux nanoparticules ellipsoïdales, de taille comprise entre 4 et 80 nm, et dont la fraction volumique est faible, inférieure à 30 %. De plus les techniques de spectroscopie optique présentent l'avantage d'être non locales, non destructives et compatibles avec un suivi in situ et en temps réelle. L'étude des propriétés optiques par le modèle SDEMT constitue donc un outil d'analyse efficace de la morphologie et des réponses plasmoniques des nanoparticules métalliques.

### 3.4 Références

- Azzam, R. & Bashara, N. (1977). *Ellipsometry and polarized light*, **69**, 2137. [90](#)
- Battie, Y., Resano-Garcia, A., Chaoui, N., Zhang, Y., & Naciri, A. E. (2014). *The Journal of Chemical Physics*, **140**, 044705. [78](#), [90](#)
- Black, S. E. (2011). *Laser Ablation : Effects and Applications*, . [80](#)
- Brown, K. R., Walter, D. G., & Natan, M. J. (2000). *Chemistry of Materials*, **12**, 306. [85](#)
- Charlé, K. P., Frank, F., & Schulze, W. (a). *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, **88**, 350. [95](#)
- Coronado, E. A. & Schatz, G. C. (2003). *The Journal of Chemical Physics*, **119**, 3926–3934. [95](#)
- DuMouchel, W. H. & O'Brien, F. L. (a). *Computer Science and Statistics : Proceedings of the 21st Symposium on the Interface*, . [73](#)
- Holland, P. W. & Welsch, R. E. (1977). *Communications in Statistics : Theory and Methods*, **A6**, 813–827. [73](#)
- Hövel, H., Fritz, S., Hilger, A., Kreibig, U., & Vollmer, M. (1993). *Physical Review B*, **48**, 18178. [95](#)
- Kreibig, U. (2008). *Applied Physics B*, **9**, 79–89. [95](#)
- Kreibig, U. & Genzel, L. (1985). *Surface Science*, **156**, 678. [90](#)
- Kreibig, U. & Vollmer, M. (1995). *Optical properties of metal clusters*, . [92](#), [95](#), [103](#)
- Kronig, R. (1926). *Journal of the Optical Society of America*, **12**, 547–557. [96](#)
- Levenberg, K. (1944). *Quarterly of Applied Mathematics*, **2**, 164–168. [73](#)
- Marques-Hueso, J. & al (2010). *Journal of Materials Chemistry*, **20** (35), 7436–7443. [86](#)
- Myroshnychenko, V., Rodriguez-Fernandez, J., Pastoriza-Santos, I., Funston, A. M., Novo, C., Mulvaney, P., Liz-Marzan, L. M., & de Abajo, F. J. G. (2008). *Chemical Society Reviews*, **37**, 1792–1805. [92](#)
- Nastasi, M., Mayer, J., & Hirvonen, J. (1996). *Ion solid Interactions : Fundamentals and Applications*, . [100](#)
- Nikoobakht, B. & El-Sayed, M. A. (2003). *Chemistry of Materials*, **15**, 1957. [75](#)
- Qin, Y. & al. (2010). *Colloids and surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects*, **372**, 172–176. [75](#)
- Resano-Garcia, A. & al. (2015). *The Journal of Chemical Physics*, **142** (13), 134108. [96](#)
- Salz, D., Wark, M., Baalman, A., Simon, U., & Jaeger, N. (2002). *The Journal of Physical Chemistry*, **4**, 2438–2442. [86](#)
- Seber, G. A. F. & Wild, C. J. (2003). *Nonlinear Regression*, . [73](#)
- Stepanov, A., Hole, D., & Townsend, P. (1999). *Journal of Non-Crystalline Solids*, **260**, 65–74. [100](#)



- Turkevich, J., Stevenson, P., & Hillier, J. A. (1951). *Discussions of the Faraday Society*, **11**, 55–75. [75](#)
- Ung, T., Liz-Marzan, L. M., & Mulvaney, P. (2001). *The Journal of Physical Chemistry B*, **105**, 3441. [86](#)
- Voué, M., Dahmouchène, N., & Coninck, J. D. (2011). *Thin Solid Films*, **519**, 2963–2967. [99](#)
- Wheatley, G. (2004). *Applied Numerical Analysis*, . [73](#)

## Chapitre 4

# Étude expérimental d'élaboration de nanoparticule d'argent par ablation laser dans de l'eau pure

### Sommaire

---

<b>4.1 Introduction</b> . . . . .	<b>110</b>
<b>4.2 Développement et optimisation d'un dispositif alternatif d'ablation laser en milieu liquide</b> . . . . .	<b>111</b>
4.2.1 Étude bibliographique concernant l'élaboration de nanoparticules d'argent par ablation laser dans l'eau ultra pure . . . . .	111
4.2.2 Dispositif d'ablation laser en milieu liquide . . . . .	114
4.2.3 Mode opératoire . . . . .	116
<b>4.3 Étude de l'influence de l'agitation sur le rendement de production et la répétabilité</b> . . . . .	<b>118</b>
4.3.1 Présentation des échantillons . . . . .	118
4.3.2 Études des échantillons produits à différente vitesse d'agitation . . . . .	118
4.3.3 Discussion . . . . .	122
<b>4.4 Étude de l'influence de l'absorption du faisceau laser par la solution colloïdale sur la distribution en taille et en forme des nanoparticules</b> . . . . .	<b>125</b>
4.4.1 Présentation des échantillons . . . . .	126
4.4.2 Étude des échantillons produits à différentes énergie . . . . .	126
4.4.3 Discussion . . . . .	133
<b>4.5 Développement et optimisation d'un dispositif basé sur l'irradiation horizontale d'une cible cylindrique en rotation à haute vitesse</b> . . . . .	<b>139</b>
4.5.1 Deuxième dispositif d'ablation laser en milieu liquide . . . . .	139
4.5.2 Dispositif d'ablation laser en milieu liquide . . . . .	139
4.5.3 Étude de l'influence de la vitesse de rotation sur les caractéristiques des solutions colloïdales . . . . .	141
<b>4.6 Références</b> . . . . .	<b>147</b>

---

## 4.1 Introduction

Un des principaux avantages de l'ablation laser en milieu liquide (ALML) par rapport aux méthodes de réduction chimiques (MRC) réside dans la possibilité de produire des nanoparticules dépourvues de ligands en irradiant une cible de métal pur dans de l'eau pure. Les principaux inconvénients de ce procédé sont, i) son faible rendement de production par rapport aux MRC ii) la difficulté de générer des solutions colloïdales de propriétés répétables/reproductibles, iii) le manque de contrôle de la distribution en taille des nanoparticules. La baisse du rendement de production est liée à l'atténuation progressive du faisceau laser par la solution colloïdale due à l'accumulation de nanoparticules devant la cible durant son irradiation. En effet, la concentration augmente en fonction du temps d'ablation [Compagnini *et al.*, 2009]. La figure 4.1 illustre les conséquences de cette atténuation sur le rendement de production. Dans le cas idéal où le faisceau n'est pas atténué par la solution colloïdale, l'évolution de la concentration  $C$  de la solution colloïdale en fonction du temps suit une loi linéaire ce qui correspond à un rendement de production  $dC/dt$  constant.

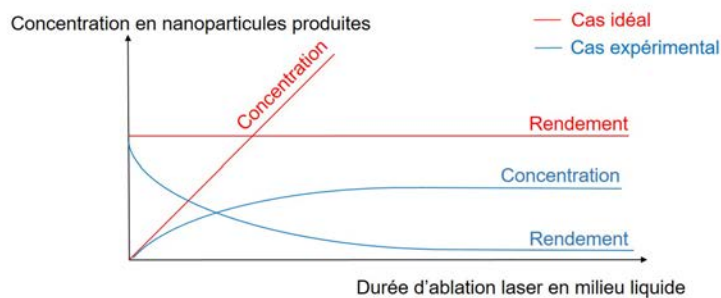


FIGURE 4.1 – Évolution du rendement de production et de la concentration en nanoparticules au cours de l'ablation laser dans le cas idéal et le cas expérimental.

Dans le cas réel, le rendement de production décroît en fonction du temps [Prochazka *et al.*, 1997] et ceci d'autant plus que la longueur d'onde du laser est proche de la bande de résonance plasmon [Tsuji *et al.*, 2001] [Pyatenko *et al.*, 2004]. Cette accumulation de particules s'explique en grande partie par le fait que la diffusion des particules dans le volume de la solution est un processus lent par rapport à leur taux de production qui est lié à l'énergie et la cadence de tir du laser [Prochazka *et al.*, 1997] [Prochazka *et al.*, 1997] [Tsuji *et al.*, 2001] [Pyatenko *et al.*, 2004]. Dans une certaine mesure, ce phénomène de diffusion est également à mettre en lien avec le manque de répétabilité et de reproductibilité des caractéristiques des solutions colloïdales. La diffusion étant par nature un phénomène stochastique, l'interaction du faisceau laser avec les particules devient difficilement maîtrisable. La figure 4.2 illustre l'interaction du faisceau laser avec les particules qui diffusent dans le volume de la solution. Bien que de nombreux auteurs aient relevé l'effet bénéfique de l'agitation de la solution durant l'irradiation de la cible sur la répétabilité [Prochazka *et al.*, 1997] [Tsuji *et al.*, 2001], la question du transport de masse au cours d'une expérience d'ALML reste peu abordée dans la littérature. Comme l'illustre la figure 4.2, l'interaction du faisceau laser avec les particules produites soulèvent également la question de l'influence conjointe du transport de particules de la cible où elles sont générées jusqu'au volume de la solution colloïdale et de la convergence du faisceau.

Ce quatrième chapitre a donc pour objet de présenter la conception, la réalisation et l'optimisation de dispositifs originaux d'ablation laser en milieu liquide destinés à répondre à la double problématique de répétabilité/reproductibilité et de rendement de production. La première partie de ce chapitre est consacrée au développement et à l'optimisation d'un premier dispositif original d'ALML basé sur l'irradiation hori-

zontale d'une cible cylindrique dans l'eau pure mise en mouvement par un agitateur disposé de manière coaxiale à la cible. Ce dispositif ainsi optimisé a été employé dans un premier temps à l'étude fine de l'influence de l'agitation de la solution colloïdale durant l'ablation laser sur les caractéristiques des colloïdes produits. Cette partie révèle en particulier l'influence de l'agitation sur l'atténuation du faisceau laser qui est quantifiée et mise en relation avec le rendement de production et la répétabilité des caractéristiques des colloïdes produits. La troisième partie de chapitre s'attarde sur les conséquences de l'interaction du faisceau laser avec la solution colloïdale sur la distribution en taille et en forme des nanoparticules. Cette étude prend en compte la convergence du faisceau laser dans la solution colloïdale (gradient de fluence) et s'appuie sur les résultats de la modélisation des spectres d'extinction des solutions colloïdales par le modèle SDEMT. Les conclusions tirées des expériences précédentes ont abouti à la mise au point d'un nouveau système d'ALML basé sur l'irradiation horizontale d'une cible cylindrique mise en rotation à grande vitesse (300 tours/min à 2400 tours/min) par analogie au principe de l'électrode à cylindre tournant [Gabe & Walsh, 1983]. Ce dispositif est présenté dans la dernière partie de ce chapitre ainsi que les résultats correspondants.

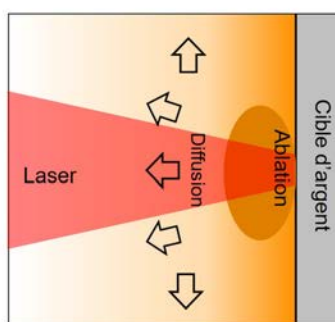


FIGURE 4.2 – Schéma de l'interaction entre le laser et les nanoparticules produites devant la cible sans agitation.

## 4.2 Développement et optimisation d'un dispositif alternatif d'ablation laser en milieu liquide

### 4.2.1 Étude bibliographique concernant l'élaboration de nanoparticules d'argent par ablation laser dans l'eau ultra pure

Le tableau 4.1 rassemble les conditions expérimentales de synthèses de nanoparticules d'argent par ALML.

Référence :	Longueur d'onde (nm) :	Energie (mJ) /Fluence (J/cm <sup>2</sup> ) :	Cible :	Épaisseur de liquide devant la cible (mm) :	Volume de liquide (mL) :	Configuration :	Taille des NPs (nm) :
[Al-Azawi, 2015]	1064	F=15	Carré	10-18	15	Verticale $f_{lens}=100$ mm	15 ± 3.5
[Giorgetti <i>et al.</i> , 2012]	1064	E=20		20	6	Verticale	Double distribution
[Hajiesmaeilbaigi, 2006]	1064	E=70	Rectangle			Verticale	8.5
[Messina, 2010]	1064					Verticale	
	532					$f_{lens}=250$ mm	
[Nikolov, 2011]	1064	E= 5.8	Cylindrique E= 15.5	5		Verticale $f_{lens}=200$ mm	
	532	E= 5.3 E= 19.9					
[Nikolov, 2012]	1064	E= 5.8	Cylindrique E= 15.5	5		Verticale $f_{lens}=200$ mm	12 ± 4 11 ± 7
	532	E= 5.3 E= 19.9					15 ± 8 21 ± 7
	355	E= 0.88 E= 12.4					30 ± 6 41 ± 19
	266	E= 0.87 E= 0.88					68 ± 70 62 ± 63
[Nikov, 2012]	1064	F=5-10	Cylindrique	5		Verticale $f_{lens}=200$ mm	33 ± 29
[Prochazka <i>et al.</i> , 1997]	1064	E= 30	Rectangle		7	Verticale $f_{lens}=50$ mm	Double distribution
[Rashidan, 2015]	1064	F=1 F= 2.5 F= 3				Verticale $f_{lens}=200$ mm	75.7 74
[Tilaki, 2006]	1064		Rectangle	10	50	Verticale	11 13 ± 6

Référence :	Longueur d'onde (nm) :	Energie (mJ) /Fluence (J/cm <sup>2</sup> ) :	Cible :	Épaisseur de liquide devant la cible (mm) :	Volume de liquide (mL) :	Configuration :	Taille des NPs (nm) :
[Solati & Dorranean, 2014]	1064	F= 3 F= 2.5 F= 2 F= 1.5 F= 1	Rectangle	12	20	Verticale <i>f<sub>lens</sub></i> =80 mm	2-26 6-33 7-47 6-29 6-41
[Tsuji <i>et al.</i> , 2001]	1064 532 355	F= 0.9	Carré		5	Verticale <i>f<sub>lens</sub></i> =100 mm	31 ± 11 12 ± 5
[Tsuji, 2002]	1064 532 355	E=12			5	Verticale <i>f<sub>lens</sub></i> =100 mm	29 ± 13 26 ± 11
[T.Tsuji, 2003]	800	E=4	Carré	15	5	Verticale <i>f<sub>lens</sub></i> =100 mm	27 ± 20 26 ± 11
[Tsuji <i>et al.</i> , 2008a]	1064	E=12	Carré		5	Verticale <i>f<sub>lens</sub></i> =100 mm	18 ± 9
[Mendivil, 2014]	532	E=230			10	Horizontale <i>f<sub>lens</sub></i> =200 mm	4.5 ± 0.8
[Srnova, 1998]	1064	E=40 F= 0.5	Rectangle		0.5	Verticale <i>f<sub>lens</sub></i> =50 mm	18 ± 10
[Siskova, 2011]	1064 532	F=5 F= 0.5	Rectangle		0.5	Horizontale <i>f<sub>lens</sub></i> =50 mm	10 15
[Talukder, 2010]	532	F=254	Rectangle		20	Horizontale <i>f<sub>lens</sub></i> =100 mm	
[Pyatenko <i>et al.</i> , 2004]	532	E=340	Rectangle		170	Horizontale <i>f<sub>lens</sub></i> =25 mm	Double distribution
[Oseguera-Galindo, 2012]	532	E=500	Cylindrique			Horizontale <i>f<sub>lens</sub></i> =25 mm	Double distribution
[Oseguera-Galindo, 2012]	532	E=120	Cylindrique		10	Horizontale	

TABLEAU 4.1 – Liste des publications concernant l'ablation laser en milieu liquide de nanoparticules d'argent en régime nanoseconde. Le tableau regroupe les paramètres géométriques de la cible et de la cellule ainsi que les paramètres laser.

Les configurations des systèmes cellule-cible utilisées dans ces travaux sont très hétérogènes. Nous pouvons cependant les regrouper en trois catégories en fonction de la géométrie d'irradiation et la manière dont le fluide est mis en mouvement. Nous distinguons ainsi des dispositifs avec agitation en configurations d'irradiation verticale ou horizontale ou même des dispositifs à flot continu. Il convient de noter qu'une grande majorité des dispositifs de la littérature sont en configuration verticale.

Les paramètres propres à la cellule les plus étudiés sont le volume de liquide, l'épaisseur de liquide traversée par le laser. Ces deux paramètres varient respectivement de 0.5 à 170 mL et de 5 à 20 mm. Dans la plupart des dispositifs, la cible se présente sous forme de plaque rectangulaire ou carrée d'épaisseur de l'ordre du mm. Quelques rares auteurs [Chen & Yeh, 2002], [Nikov, 2012], [Nikolov, 2011], [Nikolov, 2012] et [Oseguera-Galindo, 2012] utilisent une cible de forme cylindrique sans pour autant justifier ce choix. La manière dont est renouvelée la surface exposée au laser est un paramètre important. Le renouvellement de la surface permet d'éviter le creusement excessif de la cible et gouverne également le couplage du faisceau avec la cible du fait de la texturation de la surface. Il est fréquemment effectué par translation [Oseguera-Galindo, 2012] [Talukder, 2010] [Tilaki, 2006] et/ou rotation [Chen & Yeh, 2002] [Pyatenko *et al.*, 2004] de la cible durant l'ablation laser en milieu liquide et plus rarement par le déplacement de la cellule. Certains auteurs utilisent des miroirs mobiles pour balayer le faisceau laser sur la surface de la cible [Streubel *et al.*, 2016]. Les paramètres propres au laser à savoir la longueur d'onde, l'énergie, la cadence de tir, les conditions de focalisation (ouverture numérique, diamètre de du faisceau) sont également très hétérogènes. Le choix de la longueur et de la durée d'impulsion sont prioritairement dictés par la source et les accessoires associés disponibles dans le laboratoire. L'utilisation de sources laser Nd-YAG de durée d'impulsion de quelques ns est très fréquente compte tenu de leur coût, leur souplesse d'utilisation, de la possibilité d'accéder à plusieurs longueurs d'ondes dans l'UV, le visible et l'infrarouge et de la puissance. L'effet de la longueur d'onde sur la taille des nanoparticules produites dépend des conditions de focalisation. Nikolov *et al.* [Nikolov, 2012], ont montré qu'à haute et à basse fluence, plus la longueur d'onde est petite, plus la taille des nanoparticules produites augmente. En effet, à 1064 nm, la taille des nanoparticules est d'environ 11 nm à 12 nm tandis qu'à 266 nm, elle est d'environ 62 nm à 68 nm. D'après cette étude, pour produire de petites nanoparticules, il faudrait utiliser le laser nanoseconde à la longueur d'onde fondamentale. Cependant, Tsuji *et al.* [Tsuji *et al.*, 2001] [Tsuji, 2002] montrent des résultats dont la tendance est contraire. Ils obtiennent des particules d'environ 31 nm pour une longueur d'onde de 1064 nm et de 12 nm pour une longueur d'onde de 532 nm.

Les conditions expérimentales différentes d'un auteur à l'autre ainsi que l'interdépendance des paramètres d'élaboration soulèvent des problèmes de reproductibilité rendant souvent difficile l'optimisation des conditions d'élaboration à partir d'une étude bibliographique [Amendola & Meneghetti, 2009]. De plus, les efforts d'optimisation et de contrôle du procédé ont été jusqu'à présent essentiellement consacrés aux effets des paramètres laser sur le rendement de production et la distribution de taille des nanoparticules [Mafuné *et al.*, 2000] [Tsuji *et al.*, 2001] [Tsuji, 2002]. A l'heure actuelle, peu d'études se sont réalisées sur l'influence de la géométrie du système cellule-cible en milieu liquide.

## 4.2.2 Dispositif d'ablation laser en milieu liquide

Les nombreux paramètres expérimentaux mis en jeu dans l'ALML et leur interdépendance rendent souvent difficile l'étude de l'influence de l'un de ces paramètres, pris séparément, sur les caractéristiques des nanoparticules produites (distribution en taille/forme, stabilité, concentration). Il convient donc de concevoir un système d'ablation robuste qui permette d'effectuer des expériences répétables. Ceci nécessite donc :

- Un positionnement précis des différents éléments constitutifs du dispositif d'ALML (cellule, cible, lentille de focalisation).
- Une stabilité en énergie (impulsion-à-impulsion) et un profil spatial du faisceau laser bien contrôlé.

-Un choix de techniques de caractérisation des colloïdes produits qui soit adaptées à l'amplitude des changements mesurés.

La partie 3 du chapitre 1 développe chacune des configurations possibles pour le système cellule-cible. En s'appuyant sur cet état-de-l'art des configurations du système cellule-cible, notre choix s'est porté sur une configuration horizontale. Ce type de configuration est tout à fait adapté au positionnement et à la rotation de la cible dans la cellule. Ce déplacement engendre généralement des perturbations à l'interface air/liquide qui modifie le faisceau laser arrivant sur la cible. Le choix d'une forme cylindrique pour la cible présente l'avantage de pouvoir renouveler la surface irradiée en conservant un taux de recouvrement des taches laser. Un schéma de principe de l'ensemble du dispositif expérimental d'ablation laser en milieu liquide est présenté sur la figure 4.3.

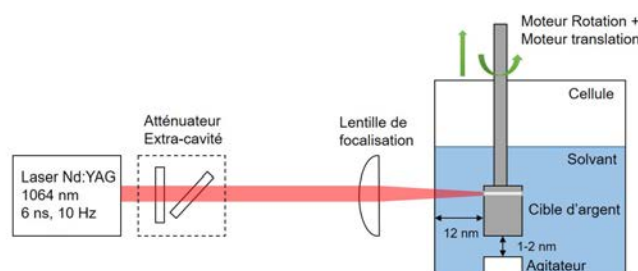


FIGURE 4.3 – Schéma du montage expérimental du système d'ablation laser en milieu liquide utilisé pour la fabrication de nanoparticules d'argent.

Le laser utilisé durant cette thèse est un laser Nd-YAG (Continuum, Surelite I). L'ablation laser est effectuée à la longueur d'onde fondamentale du laser d'énergie maximale 450 mJ/pulse. La durée d'une impulsion est de 6 ns (largeur à mi-hauteur). Le choix de la longueur d'onde fondamentale se justifie par son éloignement de la bande de résonance des nanoparticules d'argent (entre 390 nm et 400 nm) et par la stabilité impulsion-à-impulsion (< 2%). Cette stabilité est renforcée par l'utilisation d'un atténuateur d'énergie extracavité constitué d'une lame demi-onde (Altechna) en association avec un polariseur, qui permet au laser de fonctionner dans des conditions de stabilité optimale. Une attention particulière a été portée au profil du faisceau. Dans notre expérience, le profil spatial du faisceau laser a été refaçonné au moyen d'un apodiseur intra-cavité pour atténuer les points chauds dus à la configuration elliptique de la cavité. Le profil spatial du faisceau en champ proche révèle un profil plutôt uniforme à 85 % par rapport à la partie centrale de la tache (figure 4.4). Le diamètre du faisceau est de 3.5 mm. Il est focalisé sur la surface de la cible au moyen d'une lentille plano-convexe en borosilicate de 30 mm de longueur focale. La distance couverte par le faisceau laser dans l'eau est de 12 mm. Le diamètre de la tache laser sur la cible a été fixé à 500  $\mu$ m par un positionnement précis de la lentille de focalisation à l'aide d'une platine micrométrique. Le diamètre a été mesuré au moyen d'une galette de silicium placée dans les mêmes conditions que la cible mais sous air. Le dispositif est aussi constitué d'une cuve en verre borosilicaté de chemin optique 40 mm (6030-40-10, Hellma), d'un cylindre aimanté (couronne, Fisherband) et d'une cible d'argent de forme cylindrique (99.99 %, Aldrich). La cuve est de forme rectangulaire dont les dimensions extérieures sont 45 mm de profondeur, 42.5 mm de longueur et 12.5 mm de largeur. L'épaisseur des parois est de 1.5 mm. Les dimensions de la cible sont 7 mm de diamètre et 10 mm de longueur. Elle est immergée dans la cuve contenant 10 mL d'eau ultra pure (18 M $\Omega$ .cm). Elle est vissée sur un axe en laiton et mise en rotation à vitesse contrôlée à l'aide d'un moteur pas-à-pas (NMB minebea electronics). Un mouvement de translation verticale est superposé au mouvement de rotation si bien que la marque du faisceau laser sur la cible décrit une hélicoïde. Les deux



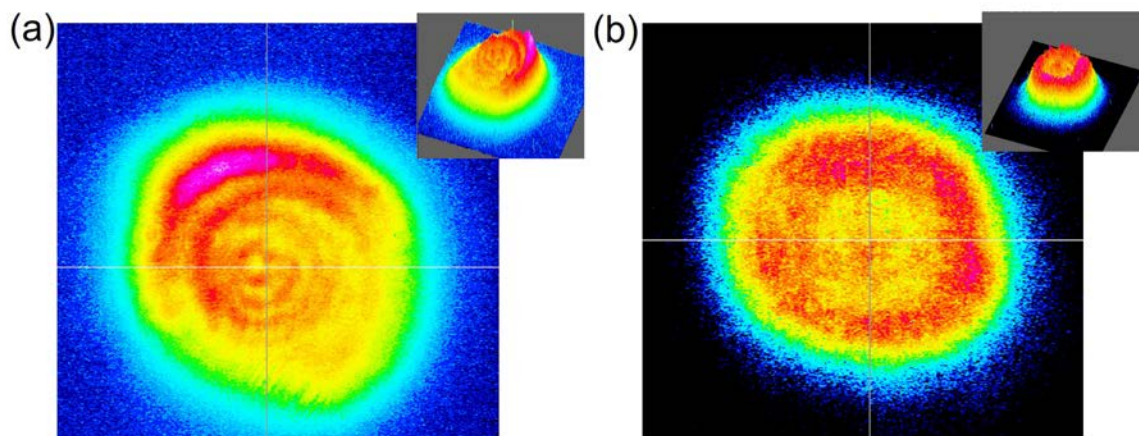


FIGURE 4.4 – Profil spatial du faisceau (a) sans et (b) avec apodiseur.

moteurs sont commandés par un programme C/C++ réalisé sur le compilateur Qt. Un circuit RC permet de faire varier la vitesse de rotation des moteurs. Les déplacements de la cible permettent le renouvellement de la surface de la cible durant le procédé d'ablation laser en milieu liquide. La solution colloïdale produite est agitée pendant toute la durée de l'ablation au moyen d'un cylindre aimanté disposé sous la cible. Cette configuration coaxiale de l'agitation permet l'homogénéisation plus facile du liquide devant la cible. Il est mis en mouvement par un agitateur magnétique (Variomag Compact, Thermo Scientific) de vitesse de rotation réglable dans une gamme 0 tours/min à 1000 tours/min. Des efforts sont réalisés pour maximiser l'exactitude de positions des différents éléments mécaniques et optiques (la cellule de quartz, la cible et la lentille) constitutifs du système d'ablation laser en milieu liquide. Ces efforts sont réalisés en minimisant les degrés de libertés et/ou en fixant, même de manière permanente, la position de plusieurs éléments constitutifs du système.

### 4.2.3 Mode opératoire

#### Préparation de la cible avant les séries de manipulations

Un soin particulier a été porté à la préparation des surfaces des cibles. Celles-ci ont été successivement polies avec du papier abrasif (carbure de silicium, Buehler) de grain P2500 et P4000. Entre chaque étape de polissage, la cible a été rincée à l'eau ultra pure (18 M $\Omega$ .cm) afin de supprimer d'éventuels résidus de polissage. Un polissage plus fin a été effectué avec une suspension colloïdale de silice de diamètre 100 nm afin d'obtenir une surface lisse. Les cibles et le porte-cible ont été finalement nettoyés successivement, 10 minutes chacun, dans des bains à ultrasons avec de l'acétone, de l'éthanol et de l'eau.

#### Préparation de la cuve avant les séries de manipulations

Avant chaque expérience, la cuve est plongée environ 20 min dans une solution contenant 1 % de SDS (HellmanexIII, Hellma), ceci afin d'éliminer les nanoparticules et/ou les impuretés des expériences précédentes. Elle est ensuite successivement rincée dans l'eau, l'éthanol, l'acétone et l'isopropanol, pour enfin être rincée avec le solvant utilisé pour la séance d'ablation laser.

#### Détermination des limites du dispositif et des conditions expérimentales d'élaboration

Les principales limites de notre dispositif alternatif d'ablation laser en milieu liquide concernent l'énergie du laser utilisé et l'épaisseur de la couche de liquide devant la cible. En raison de la proximité entre la cible et la paroi de la cellule, une énergie laser excessive peut endommager les parois de la cuve. En outre, au cours de nos expériences, l'augmentation de l'énergie laser, typiquement au-dessus de 25 mJ, aboutit à

la détérioration de la cellule. Ceci peut être dû à l'onde de choc résultant de l'expansion du plasma dans l'eau qui est accompagnée par un dégagement significatif d'énergie. Cette limitation d'énergie constitue peut-être l'un des inconvénients majeurs de la configuration de notre système. L'énergie maximale permise par notre système est donc de 20 mJ. De plus, lorsque l'épaisseur entre la surface de la cible et la face intérieure de la cellule est inférieure à 12 mm, la cellule présente des fissures importantes sur sa face avant. L'épaisseur de la couche de liquide devant la cible sera donc limitée à 12 mm. Pour conclure cette partie sur le développement et l'optimisation du dispositif alternatif d'ablation laser en milieu liquide, les conditions d'élaboration sont reportées dans le tableau 4.2.

Laser	
Longueur d'onde :	1064 nm
Diamètre du faisceau :	3.5 mm
Cadence de tir :	10 Hz
Profil spatial :	Top-hat
Energie :	20 mJ
Fluence	10 J/cm <sup>2</sup>
Diamètre de la tache :	500 µm
Durée de l'ablation :	300 s
Cible	
Nature :	Ag(99.99 %)
Diamètre :	7 mm
Hauteur :	10 mm
Traitement :	Polie miroir
Vitesse de rotation :	0.6 tours/min
Vitesse de translation :	0.6 mm/min
Liquide	
Nature :	Eau ultra-pure ( 18 MΩ.cm)
Volume :	10 mL
Épaisseur de liquide devant la cible :	12 mm
Agitation par un barreau aimanté	
Diamètre :	9.5 mm
Hauteur :	6 mm
Position :	Coaxiale
Vitesse :	600 tours/min

TABEAU 4.2 – Paramètres du système d'ablation laser en milieu liquide dans la « procédure standard ».

Ces conditions d'élaboration sont appelées « procédure standard ». Elles sont le fruit d'une étude bibliographique, présentée au début de la partie 1, et d'une série d'expériences visant à développer et à optimiser les conditions d'élaboration avec notre système cellule-cible. Les solutions sont systématiquement analysées par spectroscopie d'extinction à l'aide d'un spectromètre Libra S12 (Biochrom). Les mesures sont réalisées en transmission dans une cuve silice fondue d'épaisseur 1 cm. L'erreur sur la mesure à la longueur d'onde de 546 nm est de l'ordre de 1%. Par ailleurs, la résolution du monochromateur est de 2 nm. Les échantillons sont ensuite analysés par MET en utilisant un microscope électronique à transmission Phillips CM200, opérant à une tension de 200 kV. Les grilles MET sont préparées en déposant une goutte de solution colloïdale sur une grille de cuivre recouverte d'une peau de carbone. La grille est ensuite séchée à l'air libre environ 20 min. Dans la plupart des cas, le sillon laissé par le laser sur la cible est examiné au moyen d'un MEB (JEOL JSM-6390).

## 4.3 Étude de l'influence de l'agitation sur le rendement de production et la répétabilité

### 4.3.1 Présentation des échantillons

Deux séries de 4 solutions colloïdales d'argent ont été synthétisées, l'une selon la « procédure standard » (SAg1-SAg4) et l'autre dans les mêmes conditions mais sans agitation (SAg5-SAg8).

### 4.3.2 Études des échantillons produits à différente vitesse d'agitation

#### Caractérisation de la morphologie des nanoparticules par MET

Des échantillons représentatifs des deux séries, ont été observés par MET. La figure 4.5 présente les clichés obtenus pour chacune de ces solutions colloïdales.

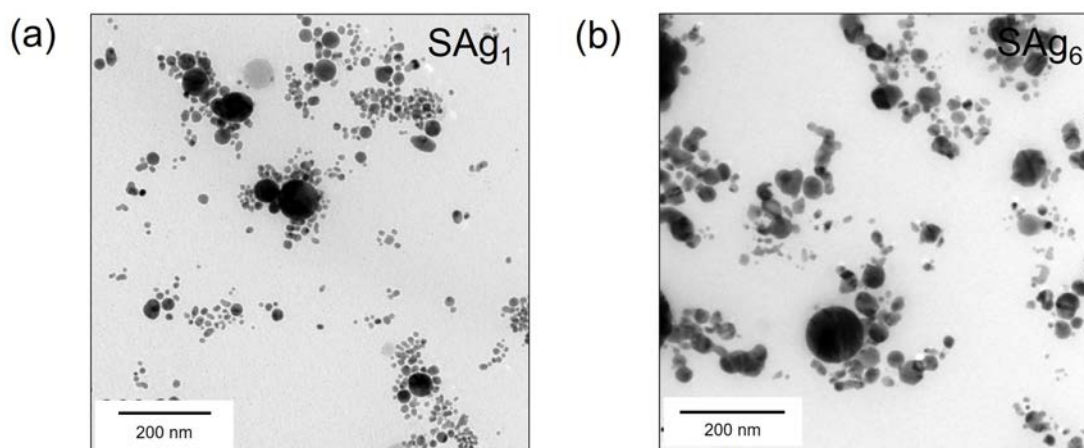


FIGURE 4.5 – Images représentatives MET des échantillons de colloïdes d'argent, SAg1 et SAg6, successivement préparés (a) avec une agitation à 600 tours/min et (b) sans agitation.

Les nanoparticules produites sous agitation sont bien séparées et principalement sphériques. Cependant, une part significative de la population apparaît légèrement allongée (figure 4.5 (a)). Sans agitation, des nanoparticules sphériques sont aussi observées, mais celles-ci ont un plus grand diamètre (jusqu'à 150 nm) que celles de la figure 4.5(a). Des structures de forme pseudodendritique composées d'un réseau de nanoparticules interconnectées sont également observées. La longueur de ces structures peut atteindre 100 à 200 nm. Les distributions de taille des nanoparticules représentées dans la figure 4.6 sont obtenues par une analyse statistique des images MET en mesurant le diamètre de 500 nanoparticules.

Le diamètre moyen des nanoparticules de l'échantillon SAg1 est de 16 nm avec un écart-type de 2 nm tandis que celui des nanoparticules de l'échantillon SAg6 est de 28 nm avec un écart-type de 4 nm. La taille moyenne des nanoparticules produites en milieu liquide non agité se révèle être presque deux fois plus grande que celles produites sous agitation. L'agitation permet de réduire considérablement la polydispersité en taille des nanoparticules. La figure 4.7 montre les distributions en rapport d'aspect de deux échantillons représentatifs des deux séries d'expériences.

Dans les deux cas, avec et sans agitation, la distribution de rapport d'aspect présente une grande proportion de nanoparticules sphériques, soit respectivement 26 % et 29 %. L'agitation contribue la diminution de la polydispersité en forme des nanoparticules. Les colloïdes produits sans agitation apparaissent plus hétérogènes en terme de taille et de forme (figure 4.6 et 4.7 (b)).

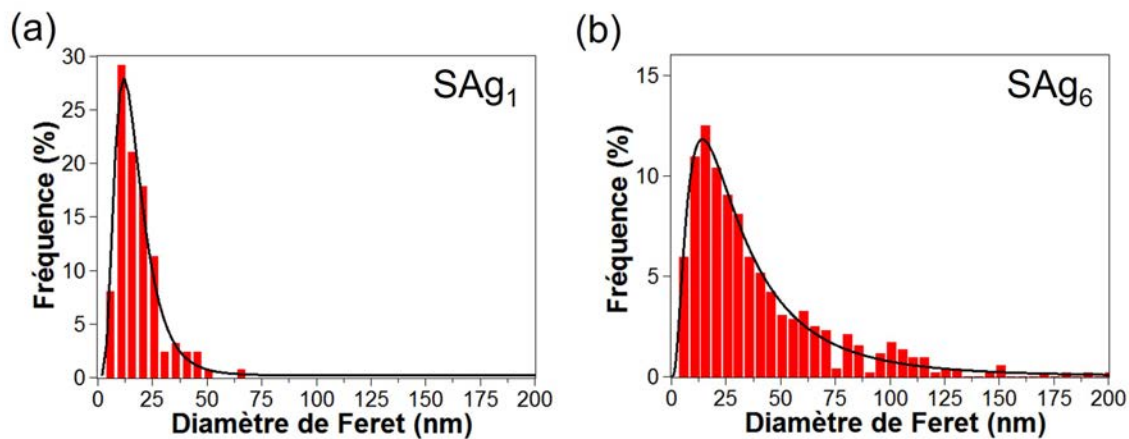


FIGURE 4.6 – Distribution de taille des échantillons de colloïdes d'argent, SAg<sub>1</sub> et SAg<sub>6</sub>, successivement préparés (a) avec une agitation à 600 tours/min et (b) sans agitation. Les courbes noirs représentent l'ajustement de la distribution de taille par une loi Lognormale.

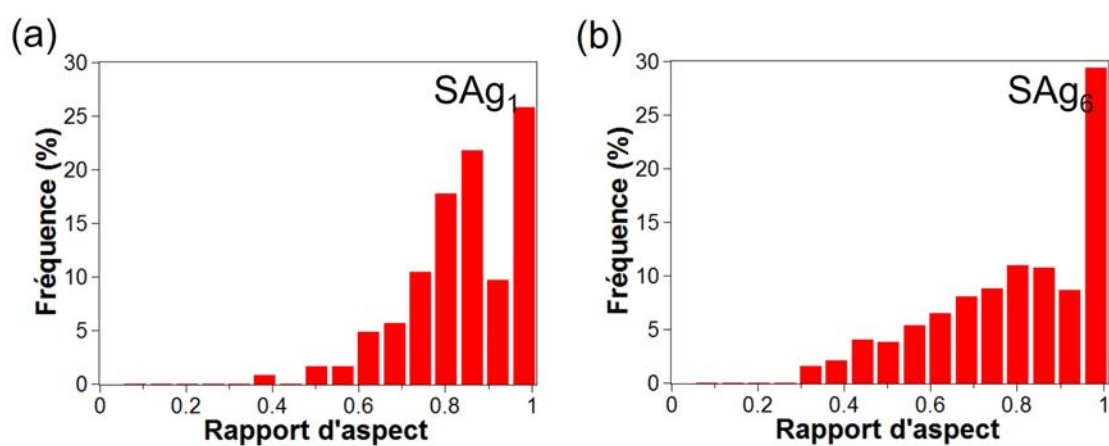


FIGURE 4.7 – Distribution de rapport d'aspect des échantillons de colloïdes d'argent, SAg<sub>1</sub> et SAg<sub>6</sub>, successivement préparés (a) avec une agitation à 600 tours/min et (b) sans agitation.

### Analyses des propriétés optiques des échantillons : influence de l'agitation sur la répétabilité des caractéristiques des colloïdes

La figure 4.8 compare un ensemble de quatre spectres d'extinction de solutions colloïdales préparées selon « la procédure standard » avec agitation (600 tours/min) (figure 4.8 (a)) et sans agitation du liquide (figure 4.8 (b)).

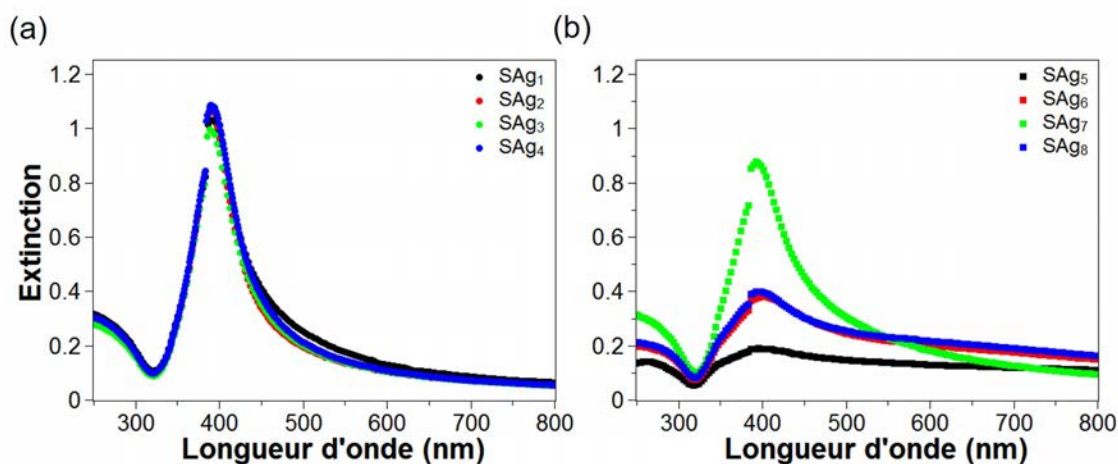


FIGURE 4.8 – Spectres UV-visible d'extinction de huit échantillons de colloïdes d'argent, SAG1, SAG2, SAG3, SAG4, SAG5, SAG6, SAG7 et SAG8 successivement préparés (a) avec une agitation à 600 tours/min et (b) sans agitation.

Visuellement, les solutions colloïdales produites en milieu liquide agité paraissent semblables et présentent une couleur jaune pâle. Cette observation est confirmée par les spectres d'extinction (figure 4.8 (a)) qui présentent une bande de résonance plasmon dont le maximum est localisé à 390 nm et qui présente une intensité de  $1.05 \pm 0.10$ . La valeur moyenne de la largeur à mi-hauteur est de  $55 \pm 7$  nm et celle de l'extinction à 250 nm associée à la concentration massique est de  $0.30 \pm 0.04$ . Ceci suggère que le taux d'ablation est répétable d'une expérience à l'autre. Les colloïdes produits sans agitation présentent quant à eux une couleur plus ou moins prononcée de jaune-gris. Après plusieurs heures, un dépôt argenté se formant au fond du pillulier trahit une stabilité médiocre des colloïdes produits. Comme indiqué dans la figure 4.8 (b), leurs caractéristiques spectrales se révèlent être imprévisibles. Sans agitation, la bande de résonance plasmon est en moyenne deux fois plus large et sa position est décalée vers le rouge. Ces résultats indiquent que la présence d'une distribution de taille et/ou de forme des nanoparticules. La quantité de matière ablatée ainsi que l'intensité de la bande de résonance sont réduites respectivement de 30 % et 60 %.

Pour compléter notre étude sur l'influence de l'agitation, des échantillons supplémentaires ont été synthétisés à 200 tours/min et 1000 tours/min. Chaque expérience a été répétée plusieurs fois afin d'estimer l'écart-type sur les mesures de l'intensité, de la position, la largeur à mi-hauteur de la bande de résonance plasmon ainsi que la valeur de l'extinction à 250 nm du spectre UV-visible d'extinction. La figure 4.9 présente l'influence de la vitesse d'agitation sur les propriétés optiques. Les valeurs de l'intensité de la bande de résonance et de l'extinction à 250 nm augmentent avec la vitesse de rotation de l'agitateur. Les caractéristiques spectrales à 600 tours/min et 1000 tours/min se révèlent être comparables. En outre, il est observé que dans des conditions stationnaires ou à faible vitesse d'agitation, les caractéristiques spectrales mesurées deviennent imprévisibles. Ces résultats montrent que la répétabilité ainsi que la qualité des colloïdes produits sont nettement améliorés quand le liquide est agité durant l'ablation de la cible.

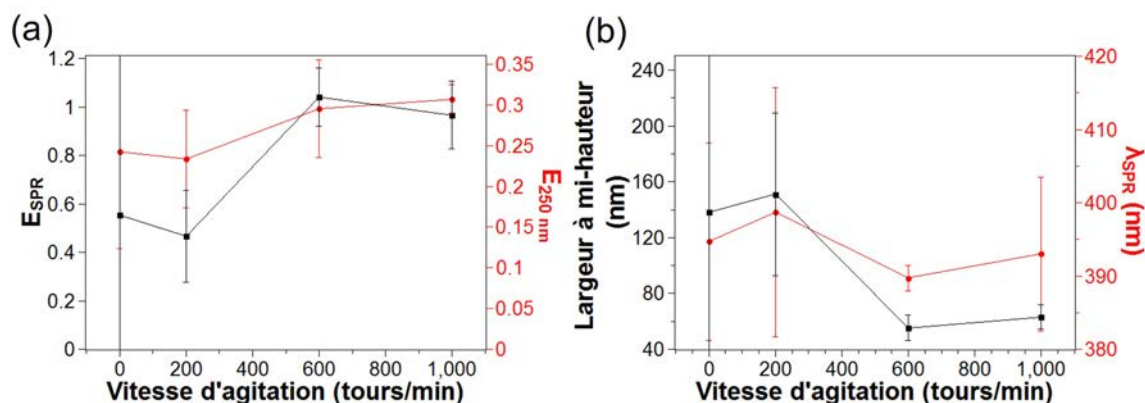


FIGURE 4.9 – Influence de la vitesse d'agitation sur (a) l'intensité de la bande de résonance et l'extinction à 250 nm et (b) la largeur à mi-hauteur et la position de la bande de résonance.

### Étude MEB des sillons laissés par le laser sur la cible

Pour approfondir la compréhension de l'influence de l'agitation sur les caractéristiques des colloïdes produits, les sillons laissés par le laser sur la surface de la cible ont été systématiquement examinés par MEB. La figure 4.10 présente des images MEB montrant le sillon laissé par le laser sur les cibles d'argent avec (figure 4.10 (a)) et sans (figure 4.10 (b)) agitation.

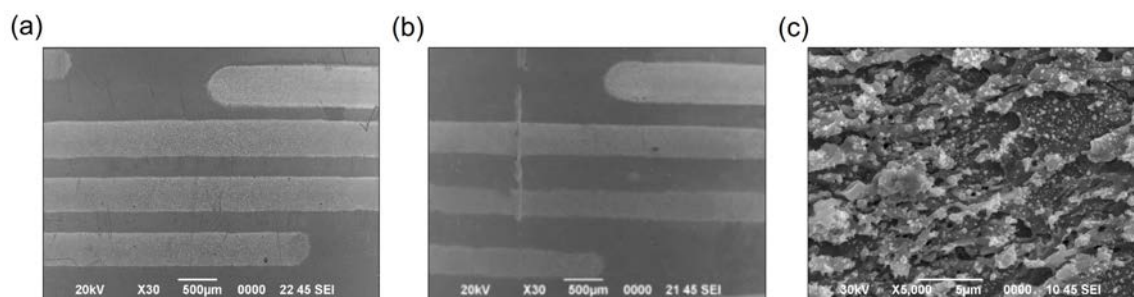


FIGURE 4.10 – Images de microscopie MEB représentant un sillon laissé par le laser sur une cible d'argent des échantillons, SAg1 et SAg6, successivement préparés (a) avec une agitation à 600 tours/min et (b) sans agitation. (c) Zoom de la figure 4.10 (a) au niveau du sillon laissé par le laser sur une cible d'argent.

En milieu liquide agité, les sillons présentent des bords nets et leur aspect visuel est très répétable d'une expérience à l'autre. Aucune trace d'éjection de matière de la cible, à l'échelle micrométrique, n'a été observée. Une observation du sillon à plus fort grossissement (figure 4.10 (c)) montre la présence de gouttelettes micrométriques et de particules sub-micrométriques. En milieu liquide stationnaire, le début du sillon est comparable à celui de la figure 4.10 (a) mais devient irrégulier et se rétrécit à partir de quelques dizaines de secondes. L'évolution normalisée de la largeur des sillons des 8 échantillons a été tracée en fonction du temps d'exposition au laser dans la figure 4.11. En milieu liquide agité (figure 4.11 (a)), la largeur des sillons décroît de manière identique et presque linéairement. À la fin de l'expérience (300 s), la largeur du sillon a été réduite de 23 % par rapport à sa valeur initiale. En milieu liquide stationnaire (figure 4.10 (b)), l'aspect du sillon n'est pas répétable d'une expérience à l'autre et sa largeur présente décroît de manière exponentielle. Après 300 s d'exposition laser, la largeur du sillon diminue de 30 à 35 % de sa valeur initiale. Il convient de relever également une corrélation claire entre l'évolution de la largeur du sillon et les spectres d'extinction (figure 4.8 (b)). Plus la largeur du sillon décroît rapidement, plus la concentration de la solution est faible. Ces résultats suggèrent fortement que l'énergie du laser atteignant la surface de la cible diminue en raison de l'atténuation du faisceau laser incident par les nanoparticules produites. Ces résultats révèlent aussi une corrélation entre la répétabilité des manipulations, la largeur du sillon et les propriétés des colloïdes.

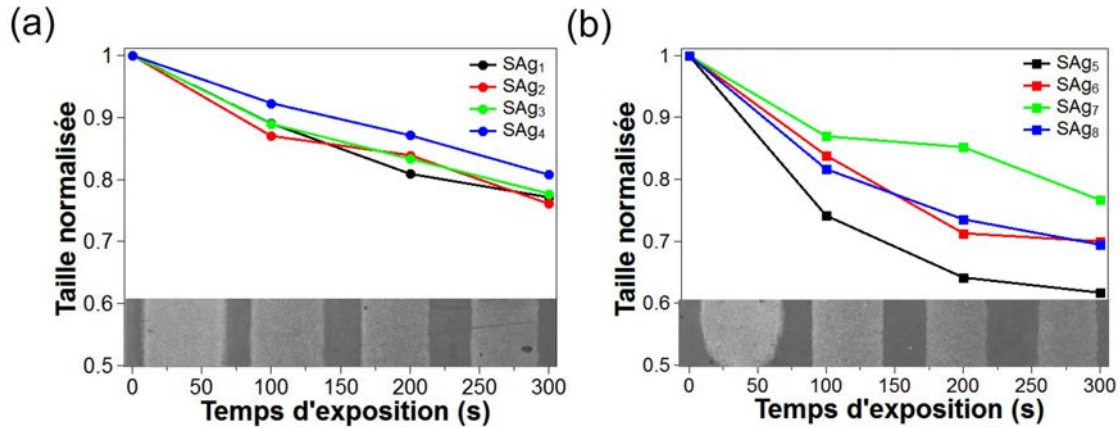


FIGURE 4.11 – Évolution de la largeur normalisée du sillon laissé par le laser en fonction du temps d'exposition des échantillons, SAg1, SAg2, SAg3, SAg4, SAg5, SAg6, SAg7 et SAg8 successivement préparés (a) avec une agitation à 600 tours/min et (b) sans agitation. Les largeurs des sillons ont été mesurées à partir des images de MEB de la figure 4.10.

### 4.3.3 Discussion

#### Quantification de l'énergie du faisceau laser absorbée par la solution durant l'ablation laser

L'atténuation graduelle du sillon est liée à l'énergie déposée sur la cible. Pour la quantifier et déterminer le facteur d'atténuation, une cible d'argent a été irradiée selon la procédure standard (tableau 4.2) pour plusieurs valeurs d'énergie du laser entre 1 mJ et 20 mJ. L'eau a été renouvelée entre chaque expérience. La figure 4.12 présente l'évolution de la largeur initiale du sillon en fonction de l'énergie du laser.

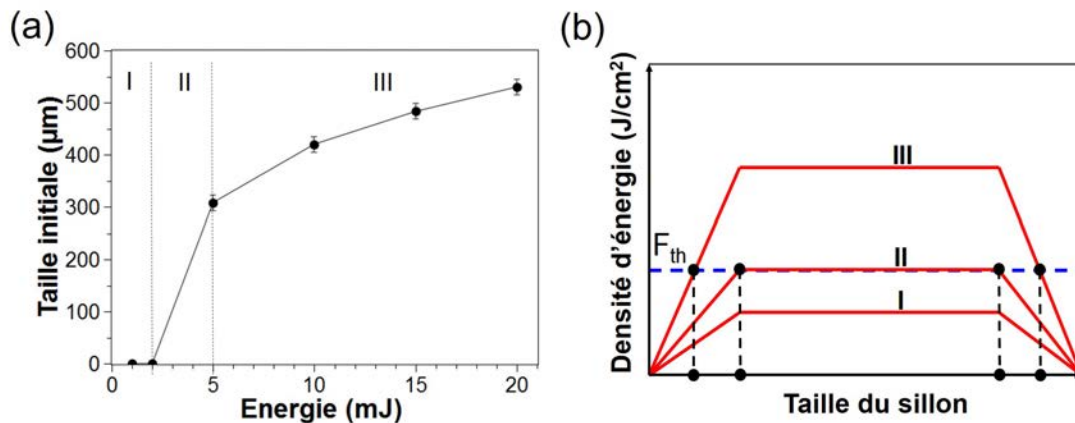


FIGURE 4.12 – (a) Largeur initiale du sillon obtenu des images MEB d'une cible d'argent ablatée à différentes énergies. Les irradiations ont été effectuées dans l'eau pendant un temps d'exposition de 300 secondes. (b) Représentation de la relation entre la largeur du sillon et la distribution d'intensité du laser (lignes rouges) pour les 3 régions indiquées dans la 4.12 (a). La ligne bleue horizontale représente le seuil d'ablation ( $F_{th}$ ) sur une cible d'argent.

La figure 4.12 (a) est déduite des mesures réalisées sur les images MEB des sillons qui sont étudiées dans la partie suivante (figure 4.13).

La figure 4.12 (a) est divisée en trois régions notées I, II et III. La région I correspond aux valeurs d'énergies pour lesquelles aucune trace n'est observée sur la cible, c'est-à-dire, les valeurs d'énergies au-dessous du seuil d'ablation. La région II, représente l'intervalle d'énergies proches du seuil d'ablation estimé à 2 mJ à 3 mJ. Dans ce dernier cas, des traces d'ablation sont observées sur les marques de polissage et les rayures présentes sur la surface vierge. Le bord du sillon n'est pas suffisamment marqué pour permettre la mesure de la largeur. Pour la région III, le sillon est clairement délimité et uniforme (figure 4.10 (a)). Il présente une largeur initiale variant de 300 à 520  $\mu\text{m}$  lorsque l'énergie augmente de 5 à 20 mJ. L'évolution de la largeur

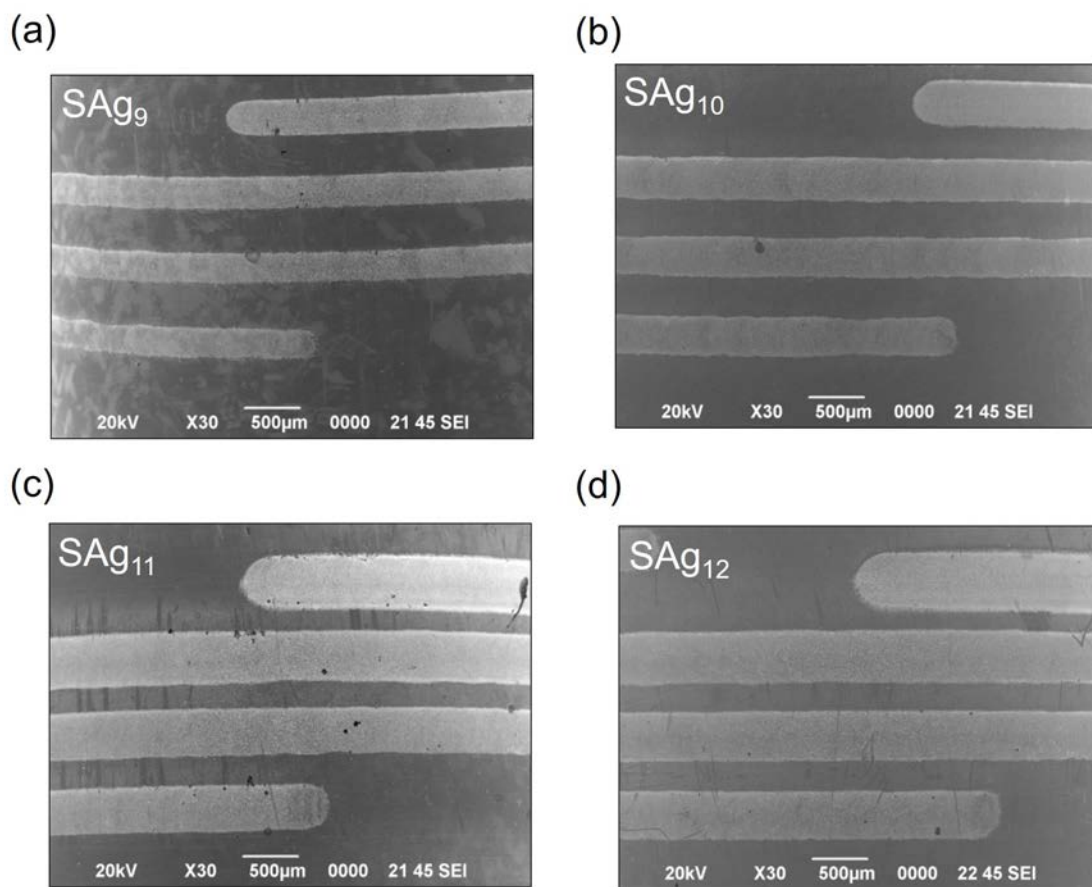


FIGURE 4.13 – Images de microscopie MEB représentant le sillon laissé par le laser sur une cible d'argent des échantillons, SAg<sub>9</sub> à SAg<sub>12</sub>, successivement préparés à une énergie de a) 5 mJ/pulse, b) 10 mJ/pulse, c) 15 mJ/pulse et d) 20 mJ/pulse.



du sillon en fonction de l'énergie du laser paraît cohérente avec le profil spatial du faisceau (figure 4.3 (b)). La figure 4.12 (b) indique schématiquement la relation entre le profil spatial du faisceau et la largeur du sillon. Ce dernier correspond à l'intersection des courbes de distribution d'intensité avec le seuil d'ablation de la cible ( $F_{th}$ ) qui est représenté par la ligne horizontale. Pour la région I, le maximum de la distribution d'intensité est clairement au-dessous du seuil d'ablation. Aucune modification de la surface de la cible n'est observée. Près du seuil d'ablation, la zone de matière enlevée résulte des fluctuations de la distribution d'intensité qui surpassent le seuil d'ablation et/ou des défauts superficiels présents au préalable sur la cible. Pour la région III, l'abscisse des points d'intersection entre la courbe de distribution d'intensité et le seuil d'ablation sur la cible détermine la largeur du sillon. En utilisant la figure 4.12 (a), il est possible de déterminer l'énergie du laser incident qui atteint effectivement la surface de la cible et ainsi l'atténuation de l'énergie du laser incident due à la présence des nanoparticules. Sous agitation, la largeur du sillon initiale, qui est de  $520 \mu\text{m}$  diminue de 23 % (figure 4.11 (a)) après 300 s d'ablation pour atteindre une valeur de  $400 \mu\text{m}$ . L'énergie laser atteignant en réalité la cible est alors d'environ 10 mJ ce qui correspond à une atténuation de 50 % de l'énergie laser incident. Sans agitation, après 300 s, la diminution de la largeur du sillon est de 30 % à 35 % après 300 s (figure 4.11 (b)). Ceci correspond à une énergie de 6 mJ, soit à une atténuation de 70 % de l'énergie laser incident.

#### Origine de l'atténuation du faisceau laser durant le procédé d'ablation laser en milieu liquide

Au premier abord, cette atténuation pourrait être simplement liée à l'augmentation de la concentration des nanoparticules et par conséquent à l'extinction de la solution en fonction du temps d'ablation. Cependant, la valeur de l'extinction de la solution colloïdale à 1064 nm mesurée après sa synthèse est de l'ordre de  $10^{-2}$  (figure 4.8 (a)) ce qui correspond à une atténuation de 2 % à 3 % pour un chemin optique de 10 mm. L'augmentation de la concentration dans le volume de la solution durant l'ablation ne contribue donc que très modestement à l'atténuation du laser. L'absorption du faisceau laser n'est pas, non plus, due à la bulle de cavitation puisque celle-ci a une durée de vie de l'ordre de la centaine de microseconde [Sajti *et al.*, 2010] [Barcikowski *et al.*, 2007]. Le temps s'écoulant entre deux impulsions consécutives (0.1 s) est de deux à trois ordres de grandeur plus élevée que la durée de vie de la bulle de cavitation. Puisque le temps caractéristique pour la diffusion des nanoparticules est beaucoup plus grand que le temps qui s'écoule entre deux impulsions consécutives ( $10^{-1}$  s), il est raisonnable de penser que le faisceau laser incident peut être atténué par l'accumulation de nanoparticules formées devant la cible. Ces nanoparticules forment une couche optiquement épaisse devant la cible [Tsuji *et al.*, 2001] [Tsuji, 2002] [Yan *et al.*, 2010] durant l'ablation laser en milieu liquide. Cette couche dense gagne en nanoparticules du fait de la répétition des tirs et de l'ablation résultante. Celle-ci perd des nanoparticules par i) diffusion des nanoparticules (mouvement brownien) dans la solution en raison des gradients de densité de nanoparticules ii) par transport lié à la convection thermique et iii) par convection mécanique (agitation magnétique). En conclusion, la diminution de la largeur du sillon (figure 4.11) reflète une augmentation graduelle de l'absorption du faisceau laser par la couche dense de nanoparticules créées devant la surface de la cible. Cette augmentation graduelle traduit une augmentation de l'épaisseur optique de la couche.

#### Relation entre les propriétés optiques des solutions, l'atténuation de l'énergie du faisceau laser et les conditions d'agitation de la solution

Pour comprendre le rapport entre l'évolution du sillon et les conditions d'agitation, un scénario basé sur le transfert de masse est proposé dans la figure 4.14.

Lorsque le liquide est agité (figure 4.14 (a)), les lignes de courant azimutales transportent les nanoparticules présentes devant la cible dans la direction de l'axe des x. La couche limite de diffusion est restreinte au domaine près de la surface cible, où la fluence du faisceau laser est assez élevée pour provoquer la fusion et la fragmentation/croissance des nanoparticules [Mafuné *et al.*, 2000] [Prochazka *et al.*, 1997] [Mafuné *et al.*,

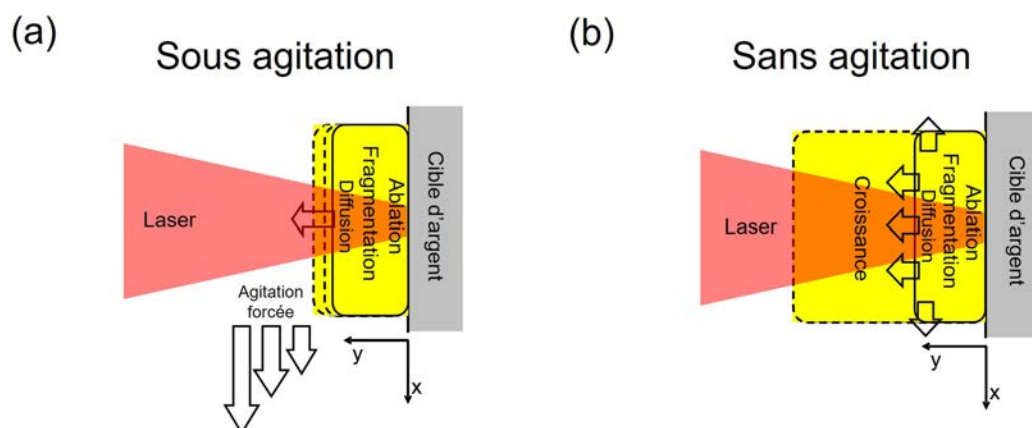


FIGURE 4.14 – Diagramme représentant le transfert de masse et l'interaction des nanoparticules aux alentours de la surface cible avec le faisceau laser (a) avec agitation et (b) sans agitation.

2002]. En milieu liquide stationnaire (figure 4.14 (b)), les nanoparticules produites diffusent principalement dans la direction radiale (direction de l'axe des y) du fait du gradient de concentration. et de la convection thermique [Compagnini *et al.*, 2009]. La partie des nanoparticules formées et fragmentées à proximité de la cible est transportée dans la direction y et atteint une zone du faisceau où la fluence du laser devient insuffisante pour provoquer la fragmentation des nanoparticules. Dans la partie de fluence plus modérée du faisceau laser, le scénario de diffusion/coalescence proposé par Boyer *et al.* [Boyer & Meunier, 2012] peut être invoqué. Les nanoparticules chauffées et/ou partiellement fondues, du fait de leur température, gagnent en énergie cinétique et augmentent leur fréquence de collision [Yan *et al.*, 2010]. Ce scénario offre une explication raisonnable de la formation de grandes nanoparticules et/ou de structures pseudodentritique (figure 4.5 (b)). Leur contribution à la réponse optique justifie le décalage vers le rouge de la bande de résonance plasmon. La queue d'absorption proche des 800 nm observable sur la figure 4.8 (b), est liée d'une part à la convolution des bandes associées aux modes longitudinaux présents sur certaines nanoparticules ellipsoïdales [Link & El-Sayed, 1999] et à la diffusion de la lumière par des nanoparticules sphériques de grandes tailles. Les résultats obtenus mettent en lumière les rôles respectifs du transfert des nanoparticules produites dans le volume de la solution et de l'interaction des nanoparticules avec le faisceau laser sur les caractéristiques de la solution colloïdale et la répétabilité de leurs propriétés optiques. Ces résultats soulèvent également la question de l'influence de l'interaction du faisceau laser avec la solution colloïdale sur la distribution de taille et de forme des nanoparticules.

#### 4.4 Étude de l'influence de l'absorption du faisceau laser par la solution colloïdale sur la distribution en taille et en forme des nanoparticules

De nombreuses études traitent de l'interaction de faisceaux collimatés avec des solutions colloïdales. Ces expériences ont en général pour objectif la fragmentation des nanoparticules préalablement synthétisées (par ALML ou d'autres et techniques) [Hatling *et al.*, 2008] [Zheng *et al.*, 2007] [Callegari *et al.*, 2003] [Tsuji *et al.*, 2008b] [Mafuné *et al.*, 2002] [Kabashin & Meunier, 2007] [Besner *et al.*, 2009] et/ou leur remodelage [Aguirre *et al.*, 2004] [Link *et al.*, 2000] [Pyatenko *et al.*, 2007]. Ces différents processus dépendent de la fluence du laser et du rapport entre le volume irradié et celui de la solution. Dans les expériences décrites dans la section précédente, durant l'ablation de la cible, la solution colloïdale est exposée à un faisceau laser convergent. Il convient de préciser l'impact de la convergence du faisceau et du gradient de fluence sur les caractéristiques des nanoparticules en solution.

#### 4.4.1 Présentation des échantillons

Des solutions colloïdales d'argent sont synthétisées selon la « procédure standard » pour plusieurs valeurs d'énergie incidente à 5 mJ, 10 mJ, 15 mJ et 20 mJ. En gardant les mêmes conditions de focalisation, la variation de fluence dans le volume de la solution colloïdale est donc modifiée d'une énergie à l'autre.

#### 4.4.2 Étude des échantillons produits à différentes énergie

##### Caractérisation de la morphologie des nanoparticules par MET

La figure 4.15 représente les images MET des échantillons SAg<sub>9</sub>, SAg<sub>10</sub>, SAg<sub>11</sub> et SAg<sub>12</sub> qui correspondent aux énergies de 5 mJ, 10 mJ, 15 mJ et 20 mJ, respectivement.

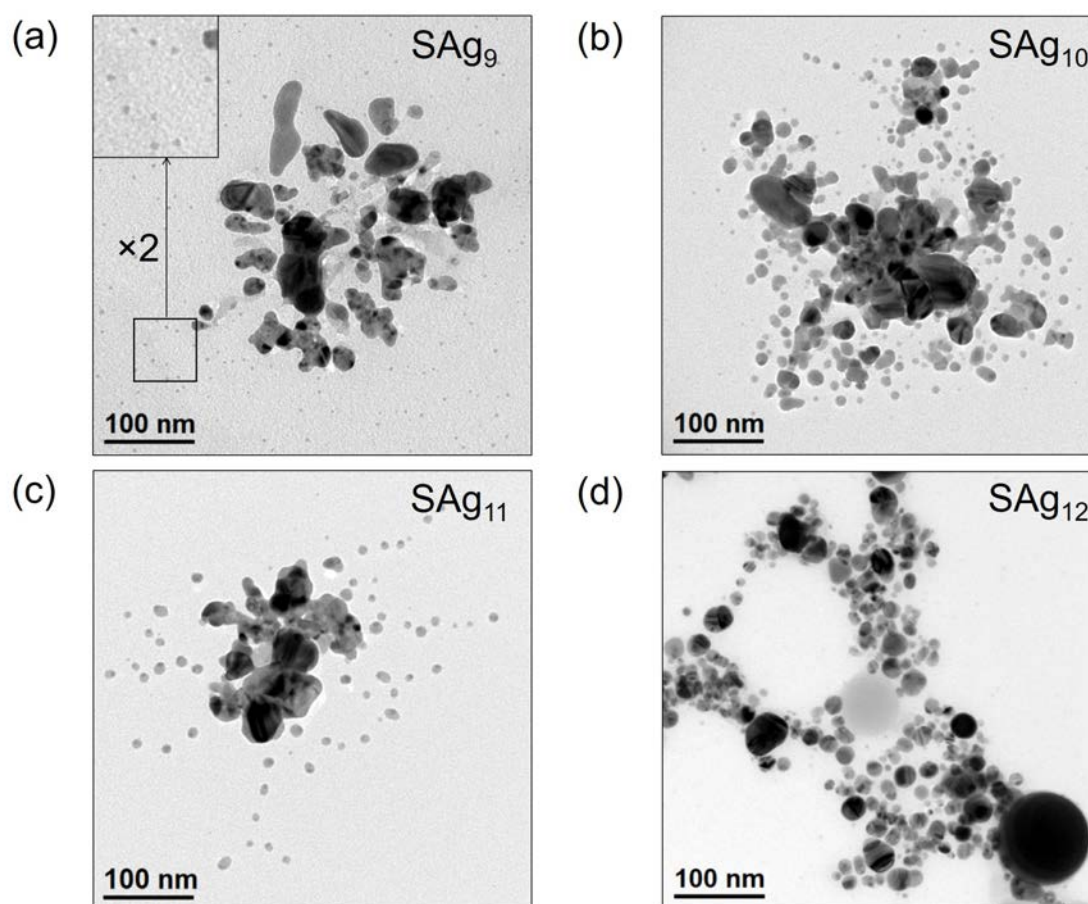


FIGURE 4.15 – Images représentatives de microscopie MET des échantillons de colloïdes d'argent, successivement préparés avec une énergie (a) de 5 mJ/pulse, (b) de 10 mJ/pulse, (c) de 15 mJ/pulse et (d) de 20 mJ/pulse.

Pour des énergies inférieures à 20 mJ/pulse (figure 4.15 (a), (b), et (c)), deux populations de nanoparticules sont clairement observées sur les images MET. La première population est constituée de nanoparticules de forme complexe ou de forme type fractal de l'ordre de 100 nm. La seconde population correspond à des nanoparticules de très petite taille. Cependant, la taille de ces petites nanoparticules augmente avec l'énergie du laser. A 20 mJ/pulse, les nanoparticules produites sont bien séparées et pour la plupart sphériques comme montré sur la figure 4.15 (d). Leurs distributions de taille donnée sur la figure 4.16 sont obtenues par une analyse statistique des images MET en mesurant le diamètre de Feret maximal de 500 nanoparticules.

À 5 mJ/pulse (figure 4.16 (a)), de petites nanoparticules (< 10 nm) dominent en grande partie la distribution tandis qu'à 10 mJ/pulse (figure 4.16 (b)) des nanoparticules de taille intermédiaire apparaissent dans la gamme 10 nm à 40 nm et contribuent également à l'observation d'une distribution bimodale. Le

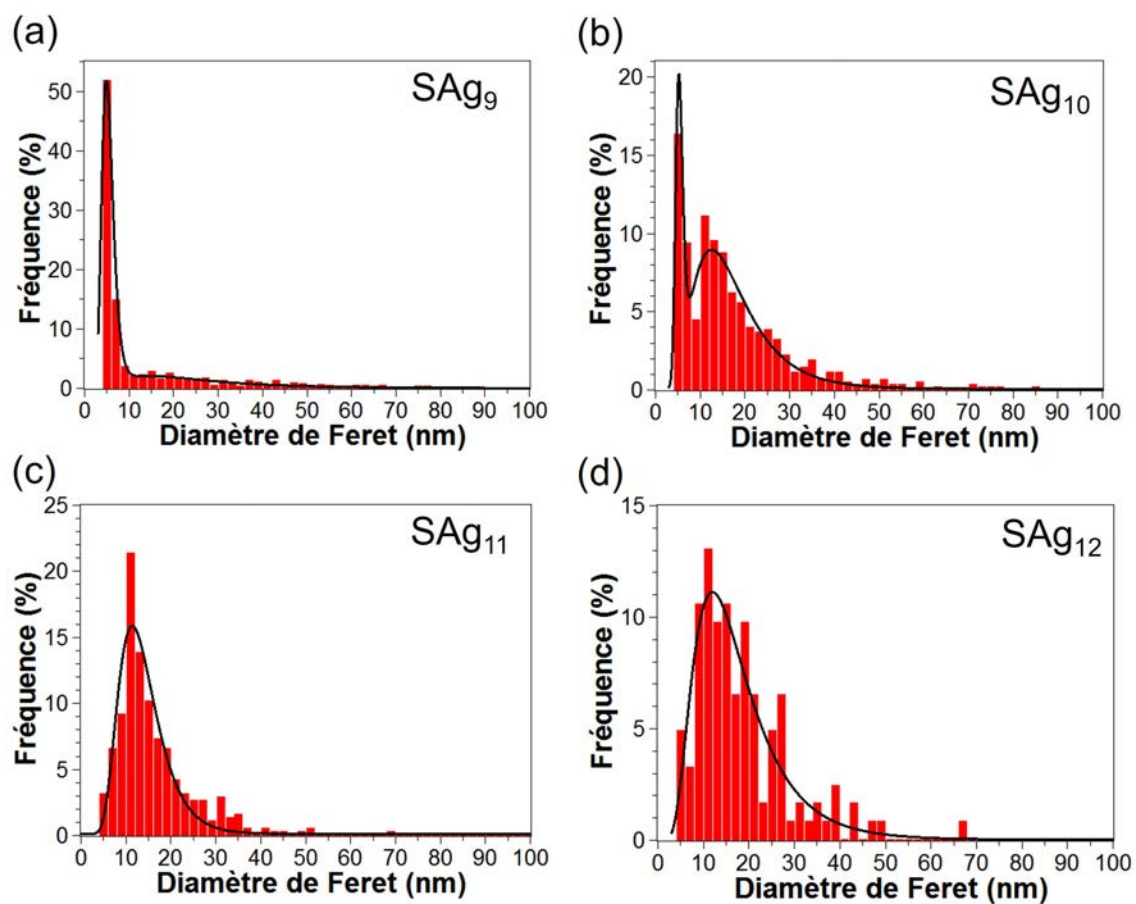


FIGURE 4.16 – Distribution de taille des échantillons de colloïdes d'argent, successivement préparés avec une énergie (a) de 5 mJ/pulse, (b) de 10 mJ/pulse, (c) de 15 mJ/pulse et (d) de 20 mJ/pulse.

diamètre moyen de la première distribution des nanoparticules de l'échantillon SAg9 est identique à celui de SAg10 et égal à 5 nm avec un écart-type respectivement de 0.26 et 0.15. Cependant, pour ces échantillons, le diamètre moyen du deuxième pic de la distribution est respectivement de 23 nm et 16 nm. La distribution en taille des colloïdes produits à 15 mJ/pulse (figure 4.16 (c)) se distingue des 2 précédemment décrites. Les nanoparticules de taille intermédiaire dominant en grande partie la population de nanoparticules. La distribution en taille présente un maximum à 13 nm pour un écart-type de 0.36. Pour une énergie de 20 mJ/pulse (figure 4.16 (d)), la distribution de taille des nanoparticules est similaire à celle obtenue à 15 mJ/pulse bien qu'un peu plus large. Le diamètre moyen est de 16 nm avec un écart-type de 0.51. La figure 4.17 montre les distributions en rapport d'aspect des échantillons SAg9 à SAg12.

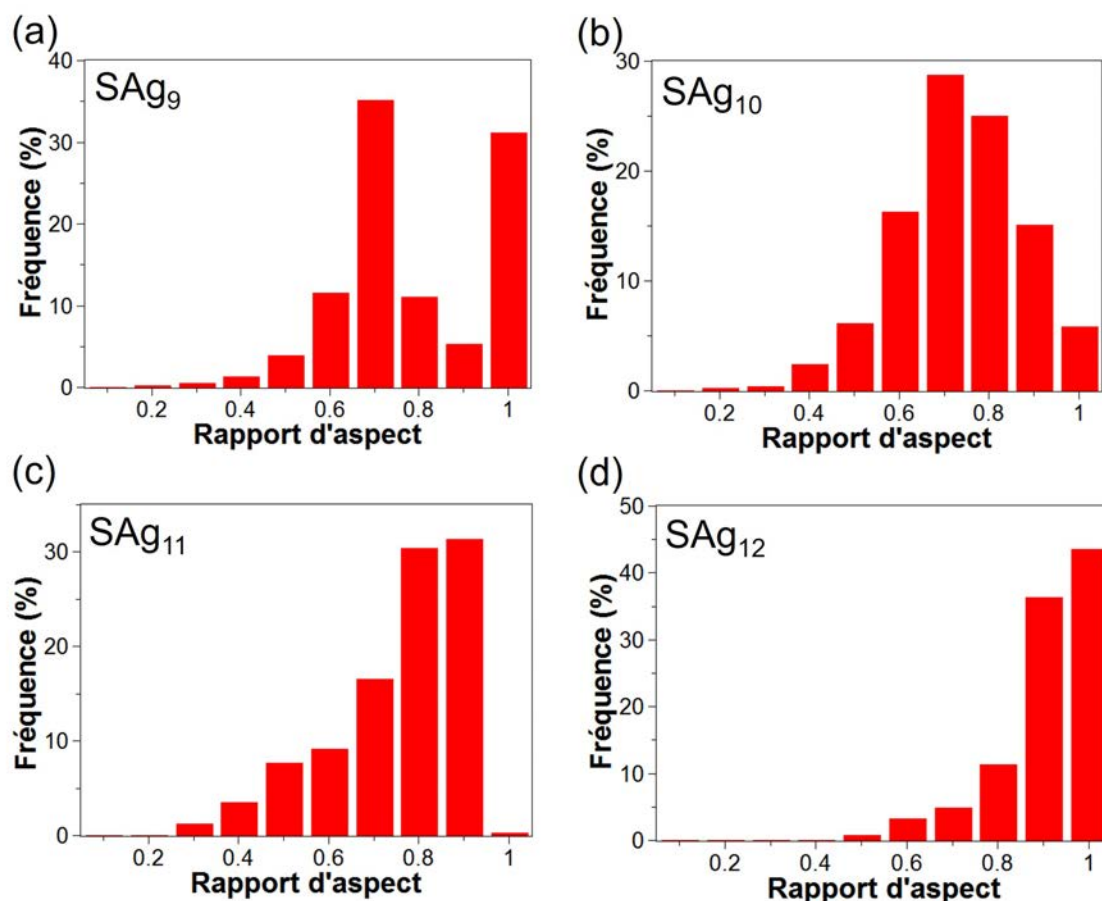


FIGURE 4.17 – Distribution de rapport d'aspect des échantillons de colloïdes d'argent, successivement préparés avec une énergie (a) de 5 mJ/pulse, (b) de 10 mJ/pulse, (c) de 15 mJ/pulse et (d) de 20 mJ/pulse.

A 5 mJ/pulse, les petites nanoparticules sont principalement sphériques tandis que les plus grandes sont allongées avec un rapport d'aspect autour de 0.7. L'échantillon SAg10 présente une distribution de rapport d'aspect assez proche de celle de l'échantillon SAg9. Bien que leur distribution de taille soit similaire, les échantillons SAg11 et SAg12 ont des distributions de forme radicalement différente. A 20 mJ/pulse, indépendamment de la gamme de taille des nanoparticules, une forte majorité de nanoparticules possède une forme sphérique quelque soit leur taille.

#### Analyses des propriétés optiques des échantillons : influence de l'énergie du laser

Les solutions colloïdales produites dans cette série d'expérience présentent une couleur jaune. La couleur, très pâle, pour la solution préparée à 5 mJ, devient plus intense lorsque l'énergie laser qui augmente. La figure 4.18 montre les spectres d'extinction enregistrés après chaque expérience.

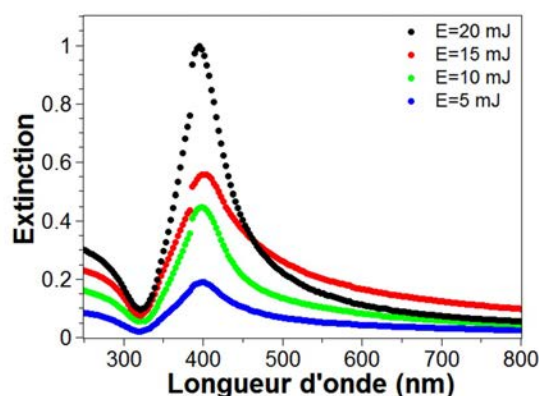


FIGURE 4.18 – Spectres UV-visible d'extinction de quatre échantillons de colloïdes d'argent successivement préparés avec une énergie de 5 mJ/pulse, 10 mJ/pulse, 15 mJ/pulse et 20 mJ/pulse.

Tous les échantillons montrent une bande de résonance plasmon située entre 390 nm et 400 nm. L'intensité de la bande de résonance diminuent avec l'énergie. Pour quantifier les différences observées sur les spectres d'extinction. La figure 4.19 présente l'évolution des caractéristiques de chaque spectre en fonction de l'énergie du laser.

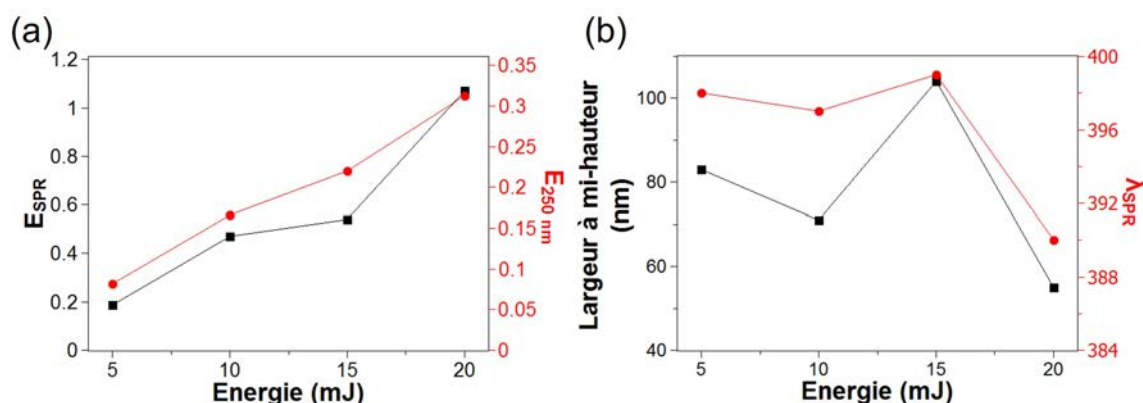


FIGURE 4.19 – Comparaison entre les coefficients d'absorption et les ajustements par le modèle SDEMT des quatre échantillons de colloïdes d'argent successivement préparés avec une énergie de (a) 5 mJ/pulse, (b) 10 mJ/pulse, (c) 15 mJ/pulse et (d) 20 mJ/pulse. Les coefficients d'extinction proviennent des spectres UV-visible d'extinction de la figure 4.18 qui ont été convertis pour tenir compte du chemin optique de la cellule utilisée lors de la mesure d'absorption.

La figure 4.19 (a) montre que l'extinction à 250 nm augmente de manière linéaire avec l'énergie du laser. Il en est de même pour l'intensité de la bande de résonance bien qu'une petite inflexion soit observée à une énergie de 15 mJ/pulse. La position de la bande de résonance [Noguez, 2007] donnée sur la figure 4.19 (b) est relativement indépendante de l'énergie jusqu'à 15 mJ/pulse. Elle se décale vers le bleu d'environ 10 nm pour une énergie de 20 mJ/pulse. La largeur à mi-hauteur montrée également sur la figure 4.19 (b) est comparable pour les colloïdes préparés à 5 mJ/pulse et 10 mJ/pulse mais augmente significativement à 15 mJ/pulse (typiquement de 50 %) et baisse significativement à 20 mJ/pulse pour atteindre 60 nm. Ces résultats sont tout à fait cohérents avec les clichés de MET.

#### Modélisation des propriétés optiques des échantillons par le modèle SDEMT

L'influence de l'énergie du laser sur la distribution de forme de nanoparticules d'argent est déterminée en le modèle optique présenté dans le chapitre 2. La figure 4.20 montre les spectres d'extinction expérimentaux et ceux calculés par le modèle SDEMT des échantillons obtenus aux énergies laser de 5 mJ/pulse, 10

mJ/pulse, 15 mJ/pulse et 20 mJ/pulse.

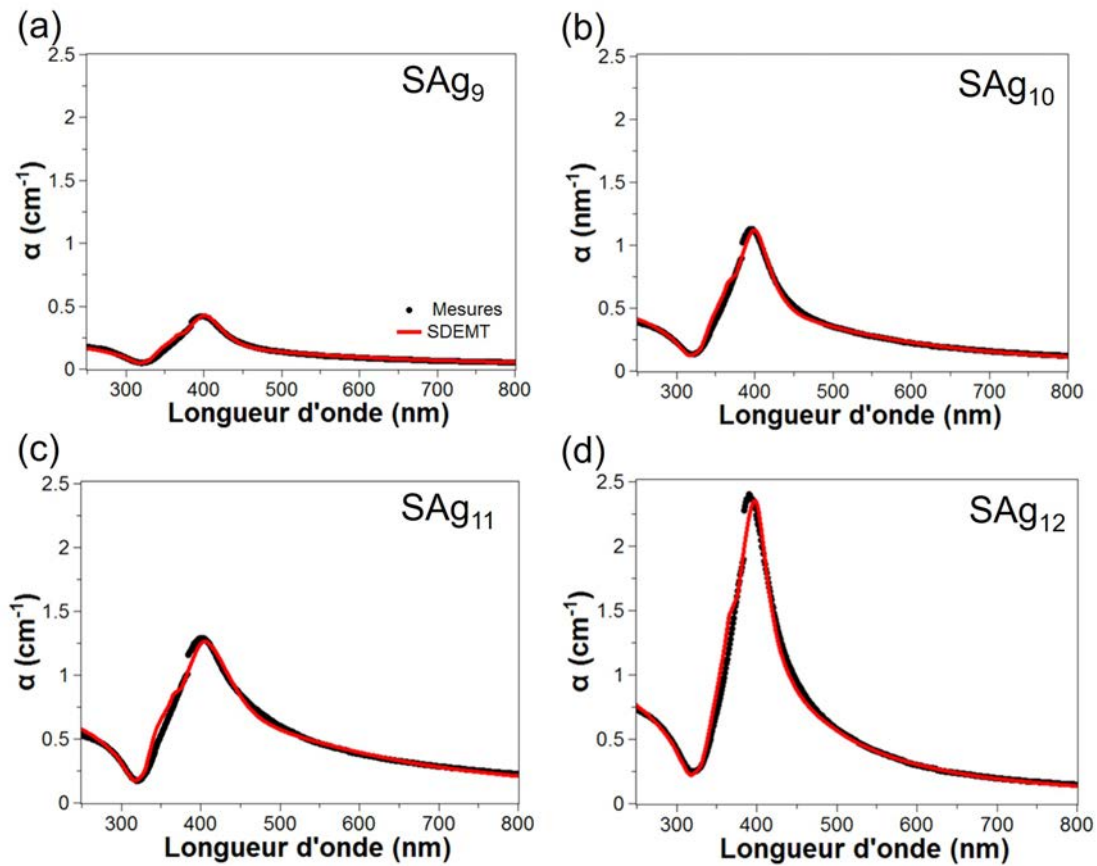


FIGURE 4.20 – Influence de l'énergie du laser sur (a) l'intensité de la bande de résonance et l'extinction à 250 nm et (b) la largeur à mi-hauteur et la position de la bande de résonance.

Les spectres calculés ont été simulés par le modèle de SDEMT en prenant en compte la distribution de forme de nanoparticules d'argent dans une matrice d'eau. Un bon accord est obtenu entre les spectres d'extinction expérimentaux et calculés. La figure 4.21 représente les distributions dans l'espace ( $L_1$ ,  $L_2$ ) des échantillons SAg9 à SAg12 déterminées par le modèle SDEMT.

Les échantillons élaborés à 5 mJ/pulse, 10 mJ/pulse, 15 mJ/pulse présentent des distributions de forme assez semblables correspondant à des nanoparticules de forme ellipsoïdale. L'échantillon SAg11 se distingue tout de même des deux autres par une plus large distribution de forme. Cette observation est cohérente avec la grande queue d'absorption observée sur la figure 4.18. Dans le cas de l'échantillon SAg12 élaboré à 20 mJ/pulse, la distribution de forme obtenue par le modèle de SDEMT et représentée sur la figure 4.21 est très étroite et centrée à (1/3, 1/3, 1/3). Cela indique que la réponse optique de l'échantillon est dominée par des nanoparticules sphériques. Cette observation est aussi confirmée par la bande de résonance étroite du spectre d'extinction figure 4.18. Les paramètres déterminés par le modèle de SDEMT sont reportés dans le tableau 4.3. Ces paramètres sont la fraction volumique des nanoparticules ( $f$ ), les facteurs moyens de dépolarisation ( $\overline{L}_1$ ,  $\overline{L}_2$  et  $\overline{L}_3$ ) et les écarts type de la distribution ( $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$  et  $\sigma_3$ ).

Les valeurs de  $\sigma_3$  obtenues pour les échantillons préparés à 5 mJ/pulse, 10 mJ/pulse et 15 mJ/pulse sont particulièrement grandes ce qui suggèrent que l'influence de la distribution du paramètre selon  $\overline{L}_3$  est négligeable. Ceci s'explique par le fait que lorsque la résonance plasmon associée au facteur de dépolarisation,  $\overline{L}_3$  est supérieur à 0.45 [Resano-Garcia *et al.*, 2015], la résonance plasmon associée à ce paramètre de dépolarisation est amortie par les transitions des interbandes situées à 4 eV. Les fortes valeurs de  $\sigma_3$  suggèrent que les axes principaux de la distribution de forme des ellipsoïdes sont orientés majoritairement selon les axes ( $L_1$ ,  $L_2$ ). La figure 4.22 représente l'influence de l'énergie laser sur la fraction volumique (figure 4.22 (a))

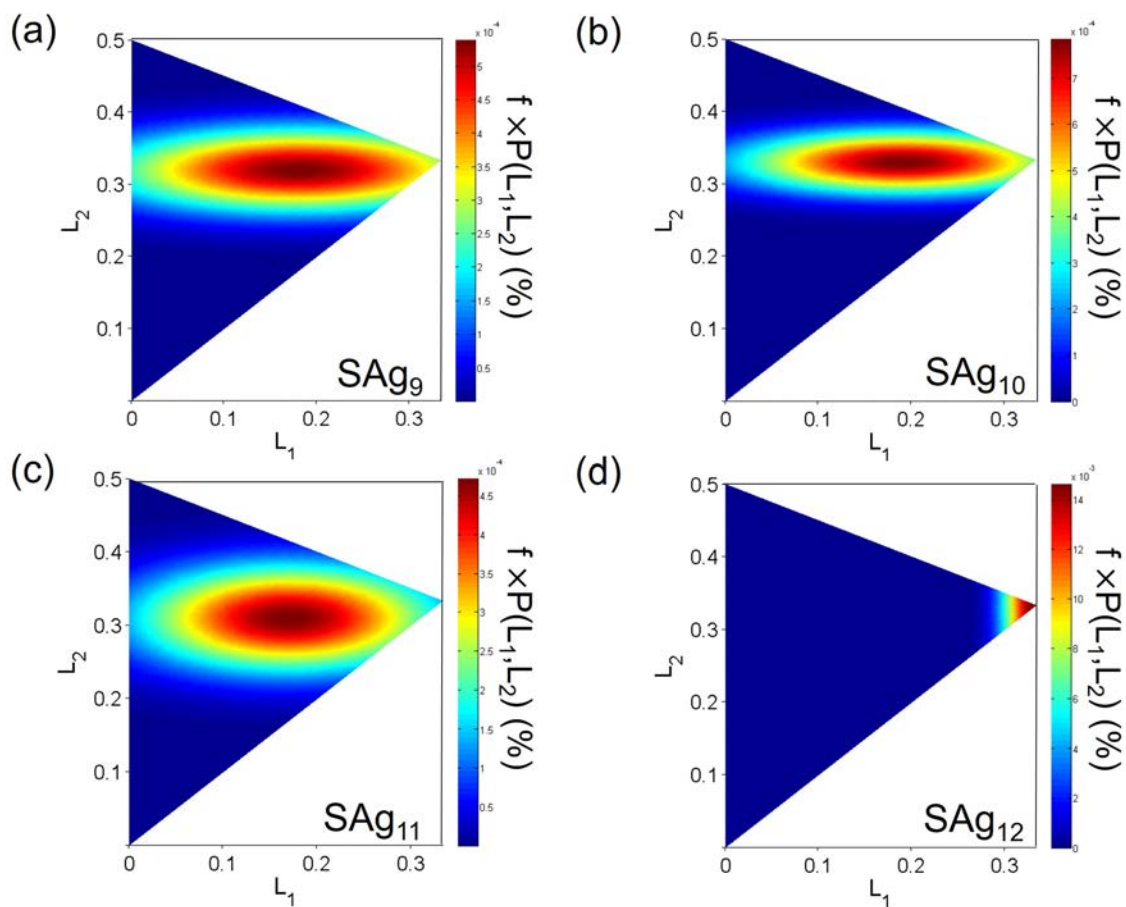


FIGURE 4.21 – Distributions de forme dans l'espace des paramètres de dépolarisation ( $L_1$ ,  $L_2$ ) des échantillons SAg9 à SAg12 obtenues par le modèle SDEMT.

Echantillons :	5 mJ	10 mJ	15 mJ	20 mJ
$f (.10^{-5})$	2.2	5.5	7.9	10
$\bar{L}_1$	0.18	0.19	0.17	0.33
$\bar{L}_2$	0.32	0.33	0.31	0.33
$\bar{L}_3$	0.50	0.48	0.52	0.33
$\sigma_1$	0.14	0.12	0.11	0.23
$\sigma_2$	0.04	0.03	0.05	0.23
$\sigma_3$	492.32	73.93	446.07	0.023

TABEAU 4.3 – Paramètres de l'ajustement des spectres des échantillons de colloïdes d'argent élaboré à 5 mJ/pulse, 10 mJ/pulse, 15 mJ/pulse et 20 mJ/pulse avec le modèle SDEMT.



et les paramètres de sphéricité et de dispersité (figure 4.22 (b)) calculés par le modèle de SDEM.

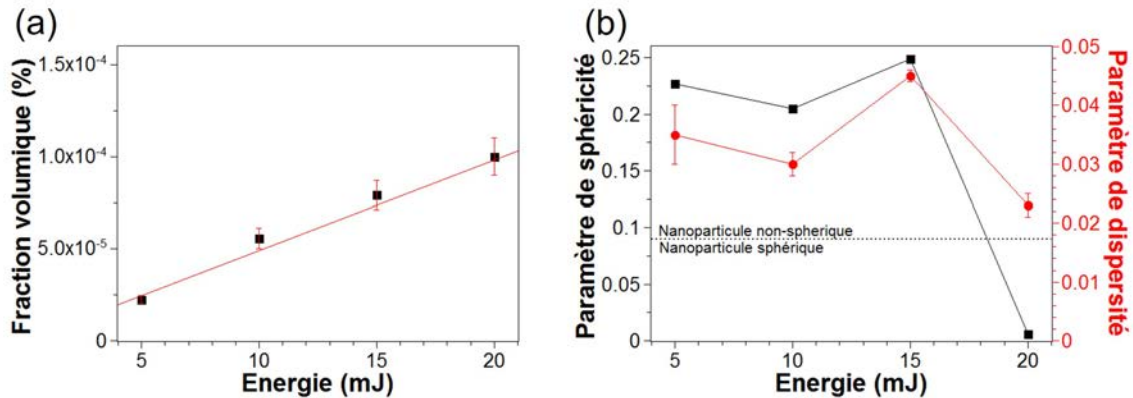


FIGURE 4.22 – Influence de l'énergie du laser sur (a) la fraction volumique et (b) le paramètre de sphéricité et de dispersité calculés par le modèle SDEM. La ligne pointillée noir de la figure 4.21 (b) représente le seuil de sphéricité pour des nanoparticules d'argent.

D'après la figure 4.22 (a) la fraction de volumique varie linéairement en fonction de l'énergie laser. Ceci est cohérent avec l'évolution de l'extinction à 250 nm en fonction de l'énergie montrée sur la figure 4.20 (a). Les évolutions des paramètres de sphéricité et de dispersité en fonction de l'énergie du laser sont comparables à celles de la position et de la largeur à mi-hauteur de la bande résonance plasmon (figure 4.20 (b)) qui sont liées, rappelons-le à la forme et la taille des particules. La faible valeur du paramètre de sphéricité (0.006) calculée pour la solution colloïdale préparée à 20 mJ/pulse confirme la forme sphérique des nanoparticules dans cet échantillon. Les 3 autres échantillons présentent des valeurs nettement supérieures au seuil de sphéricité.

#### Étude MEB des sillons laissés par le laser sur la cible

La figure 4.13 présente des images de MEB montrant le sillon laissé par le laser sur les cibles d'argent à 5 mJ/pulse, 10 mJ/pulse, 15 mJ/pulse et 20 mJ/pulse. Visuellement, l'observation des sillons montre que leur taille croît avec l'augmentation de l'énergie utilisée. L'évolution de la largeur des sillons des 4 échantillons a été donnée en fonction du temps d'exposition au laser sur la figure 4.23.

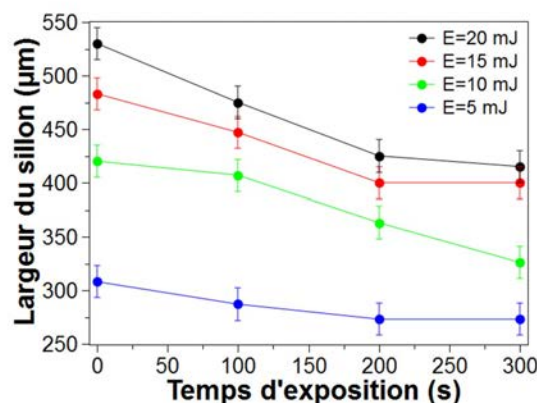


FIGURE 4.23 – Évolution de la largeur du sillon laissé par le laser en fonction du temps d'exposition pour une cible d'argent à une énergie de (a) 5 mJ/pulse (SAG9), (b) 10 mJ/pulse (SAG10), (c) 15 mJ/pulse (SAG11) et (d) 20 mJ/pulse (SAG12). Les largeurs des sillons ont été mesurées à partir des images de MEB (figure 4.11).

La largeur des sillons décroît presque linéairement dans tous les cas avec une pente qui est d'autant plus faible que l'énergie du laser est faible. Ceci s'explique simplement par le fait que la quantité de matière

ablatée par impulsion diminue avec l'énergie. Par conséquent, l'accumulation de particules devant la cible et donc l'atténuation du faisceau est d'autant plus faible que l'énergie est faible.

### 4.4.3 Discussion

#### Influence de la taille sur le seuil de fusion et de la vaporisation des nanoparticules

La première étape de l'interaction d'un faisceau laser avec des nanoparticules métalliques est l'absorption de l'énergie laser par les électrons libres de la nanoparticule métallique. Si la fluence laser est suffisamment élevée, les nanoparticules peuvent être fragmentées. Deux modèles fondamentalement différents et sujets à débat sont invoqués pour expliquer la fragmentation des nanoparticules. Celle-ci peut être due à une explosion coulombienne résultant de l'éjection d'électrons provoquée par l'absorption du rayonnement laser ou de la vaporisation partielle ou totale des nanoparticules [Kamat *et al.*, 1998]. Pyatenko *et al.* [Pyatenko A & M, 2009] ont calculé la densité de puissance seuil nécessaire à l'explosion coulombienne de 1015 W/m<sup>2</sup>. Cette valeur étant deux ordres de grandeur plus élevée que celle utilisée dans ce travail, nous invoquerons le mécanisme thermique pour expliquer nos résultats [Takami *et al.*, 1999]. Dans ce modèle, l'énergie absorbée par une nanoparticule illuminée par un laser à impulsion nanoseconde peut, selon sa valeur, provoquer sa fusion voire sa vaporisation. En effectuant un bilan énergétique, qui néglige les processus de perte de chaleur pendant l'impulsion laser [Takami *et al.*, 1999] et en prenant en compte la dépendance en taille de la section efficace d'extinction des nanoparticules, les fluences seuils pour la fusion et la vaporisation s'expriment en fonction de la taille des nanoparticules par les relations :

$$F_{fus}^0(d_{NP}) = \rho_{NP} \frac{\pi d_{NP}^3}{6\sigma_{abs}^{1064}} c_p^s (T_f - T_0), \quad (4.1)$$

$$F_{vap}^0(d_{NP}) = \rho_{NP} \frac{\pi d_{NP}^3}{6\sigma_{abs}^{1064}} (c_p^s (T_f - T_0) + \Delta H_{fus} + c_p^l (T_v - T_f)), \quad (4.2)$$

où  $\rho_{NP}$  est la densité de l'argent et  $c_p^s$ ,  $c_p^l$  sont respectivement, les capacités calorifiques de l'argent solide et liquide.  $\sigma_{abs}^{1064}$  est la section efficace d'absorption en cm<sup>2</sup>, d'une nanoparticule sphérique de diamètre  $d_{NP}$ , à la longueur d'ondes de 1064 nm.  $T_0$ ,  $T_f$  et  $T_v$  sont respectivement la température ambiante, de fusion et d'ébullition, et  $\Delta H_{fus}$  représente l'enthalpie de fusion au point de fusion. Les valeurs des constantes thermo-physique sont obtenues de la référence [Haynes, 2012]. Les sections efficaces d'extinction ont été calculées par la théorie de Mie. La figure 4.24 présente les seuils de fusion et de vaporisation simulés pour différents diamètres des nanoparticules.

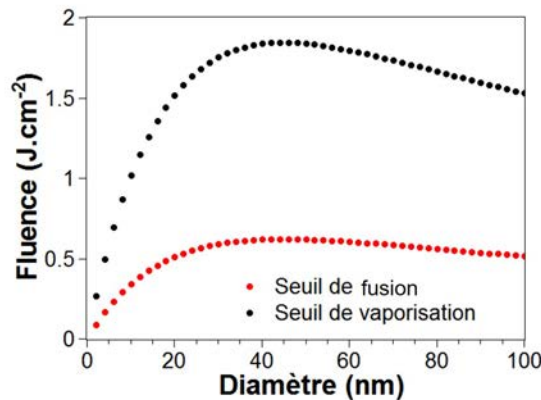


FIGURE 4.24 – Seuil de fluence pour la fusion et la vaporisation de nanoparticules d'argent en fonction de leurs diamètres à la longueur d'onde de 1064 nm.

Le seuil de fusion des nanoparticules augmente en fonction de leur diamètre de 2 nm à 20 nm avant de saturer à une valeur de l'ordre de  $0.5 \text{ J/cm}^2$ . Autrement dit, la fluence minimale nécessaire pour fondre une nanoparticule d'un diamètre supérieur à 20 nm est de l'ordre  $0.5 \text{ J/cm}^2$ . Le seuil de vaporisation augmente de manière abrupte jusqu'à une valeur maximale de  $1.8 \text{ J/cm}^2$  à 40 nm avant de diminuer modérément jusqu'à  $1.5 \text{ J/cm}^2$  pour des particules de l'ordre de 100 nm. Toutes les nanoparticules, quel que soit leur taille, peuvent être partiellement et/ou totalement vaporisées pour des fluences supérieures à  $1.8 \text{ J/cm}^2$ .

#### Dépendance de la fluence sur les processus de fragmentation/remodelage dans le volume d'interaction situé devant la cible

La figure 4.25 montre l'évolution de la fluence du laser dans la solution en fonction de la distance par rapport à la surface de la cible calculée pour des énergies de 5 mJ/pulse, 10 mJ/pulse, 15 mJ/pulse et 20 mJ/pulse (lignes continues). Cette évolution est le résultat d'un calcul géométrique de la taille de la tache laser dans la solution colloïdale. La situation décrite correspond au début du processus d'ablation lorsque l'énergie n'est pas encore atténuée par le nuage dense de nanoparticules devant la cible [Resano-Garcia *et al.*, 2015].

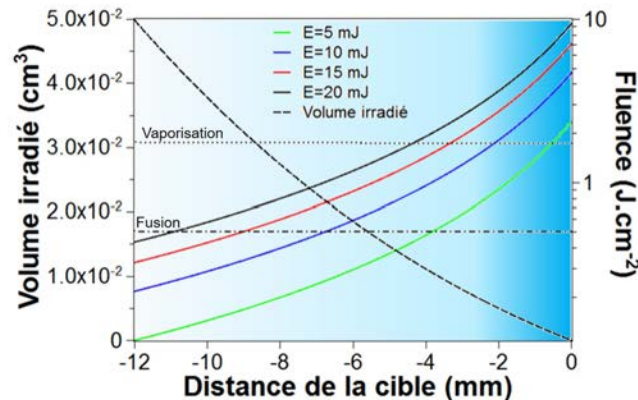


FIGURE 4.25 – Evolution de la fluence laser le long du chemin optique dans l'eau en fonction de la distance de la cible pour des énergies de 5 mJ/pulse, 10 mJ/pulse, 15 mJ/pulse et 20 mJ/pulse (lignes continues) . Le volume d'irradiation est représenté par une ligne pointillée en fonction de la distance avec la cible. Les lignes horizontales pointillées correspondent aux seuils de fusion et de vaporisation. La couleur du gradient représente le gradient de concentration de nanoparticules durant le processus d'ablation laser en milieu liquide.

Les deux seuils de fusion et de vaporisation moyens sont représentés sur la figure par deux lignes horizontales en pointillés. La figure 4.25 peut donc être séparée selon trois régimes de fluence :

- I) un haut régime fluence au-delà du seuil de vaporisation ( $F > 1.8 \text{ J/cm}^2$ );
- II) un régime fluence modéré entre les seuils de fusion et de vaporisation ( $0.5 \text{ J/cm}^2 < F < 1.8 \text{ J/cm}^2$ );
- III) un régime fluence bas en-deçà du seuil de fusion ( $F < 0.5 \text{ J/cm}^2$ ).

Dans le régime I, les nanoparticules traversant le faisceau sont totalement fondues et partiellement ou totalement vaporisées et donc fragmentées. Dans régime II, les nanoparticules peuvent être partiellement ou totalement fondues selon leur taille et donc remodelées. Dans le régime III, l'énergie du laser n'est suffisante pour fondre la nanoparticule. Dans le régime I, le volume illuminé se situe au voisinage immédiat de la surface de la cible où la densité de nanoparticules est la plus élevée. Ces conditions rendent très probable à un processus de fragmentation/coalescence qui est favorisé par i) la proximité des nanoparticules les unes par rapports aux autres, ii) l'énergie cinétique gagnée par les nanoparticules durant leur fragmentation et iii) la dépendance de la température sur le mouvement Brownien qui augmente la fréquence de collision [Boyer & Meunier, 2012]. Après l'impulsion laser, le transfert thermique entre les nanoparticules et le milieu environnant devient de plus en plus important [Letfullin *et al.*, 2008]. Selon Boyer et al. [Boyer

& Meunier, 2012], l'augmentation de l'énergie cinétique des nanoparticules est dû au réchauffement du milieu environnant. Ce processus pourrait expliquer la polydispersité en forme des nanoparticules et en particulier l'observation d'agglomérats et de structures fractales. Ces particules de formes non-sphériques sont observées essentiellement dans les colloïdes préparés à 5 mJ/pulse, 10 mJ/pulse et 15 mJ/pulse. À 20 mJ/pulse, les paramètres de sphéricité et de dispersité, montre que la plupart des nanoparticules sont sphériques quel que soit leur taille. Ceci peut être expliqué par les caractéristiques de l'interaction dans le régime II. Dans le régime II, les nanoparticules de forme irrégulière peuvent être remodelées sous forme sphériques par l'effet conjoint de la fusion partielle ou totale et de la minimisation de l'énergie de surface de la particule fondue. Il est aussi intéressant de noter que le volume de colloïdes illuminé dans les différents régimes de fluence dépend de l'énergie du laser. La courbe en pointillée représente le volume irradié à partir de la surface de la cible. Il est donc nul à la surface de la cible et son maximum vaut  $5.10^{-2} \text{ cm}^3$  à une distance de 12 mm de la surface de la cible. A 20 mJ/pulse, le volume exposé au régime II est de  $3.10^{-2} \text{ cm}^3$ . et par conséquent après 300 s d'exposition laser à un taux de répétition de 10 Hz, le volume total soumis à l'irradiation laser est de 100 mL soit dix fois le volume total de la solution. Ceci suggère qu'à 20 mJ/pulse une grande majorité des nanoparticules croisent le faisceau laser dans le régime II. Le processus de remodelage des nanoparticules serait donc moins probable aux plus faibles énergies car le volume d'interaction et les valeurs de fluences dans le régime II sont plus faibles. Ceci explique donc la présence de nombreuses particules non-sphériques dans les colloïdes préparés à 5 mJ/pulse, 10 mJ/pulse et 15 mJ/pulse.

Les résultats de ces expériences suggèrent que la distribution en forme des nanoparticules résulterait d'une compétition entre un mécanisme de fragmentation/coalescence dans le régime I et un mécanisme de remodelage dans le régime II. La prédominance d'un processus par rapport à l'autre serait lié à la fois à la densité de nanoparticules et au volume irradié dans le régime considéré. Ces différents processus se déroulent de manière simultanée.

#### **Irradiation en faisceau non focalisé d'une solution colloïdale de nanoparticules non-sphériques**

Afin de vérifier la validité des mécanismes proposées, une solution colloïdale élaborée à une énergie de 10 mJ/pulse et présentant donc une forte population de particules non sphériques (figure 4.15 (b)) a été soumise à un faisceau non focalisé dans des conditions de fluences correspondant aux 3 régimes. Les irradiations ont été conduites durant 300 s à trois valeurs de fluence  $2 \text{ J/cm}^2$  (régime I),  $1 \text{ J/cm}^2$  (régime II) et  $0.5 \text{ J/cm}^2$  (régime III). Le volume d'interaction est de  $0.2 \text{ cm}^3$  et le diamètre du faisceau 3.5 mm.

La figure 4.26 représente les images MET représentatives de nanoparticules à l'issue de ces trois expériences et à titre de comparaison une image MET représentative de la solution non irradiée. La solution colloïdale non irradiée est formée de nanoparticules de forme complexe dont l'image MET est montrée sur la figure 4.26 (a) et présente un paramètre de sphéricité de 0.2 (figure 4.22 (b)).

Comme attendu, la distribution de forme des nanoparticules irradiées dans le régime III ne présente pas de différences significatives avec celle de la solution non irradiée comme illustrée sur les figures 4.26 (a) et (b). Dans ce cas, les nanoparticules subissent des cycles de chauffage/refroidissement qui n'ont pas d'impact sur leur forme. Lorsque la solution est irradiée à  $1 \text{ J/cm}^2$  (régime II) (figure 4.26 (c)), l'absence de nanoparticules de taille inférieure à 10 nm peut être expliquée par leur vaporisation en accord avec la figure 4.24. En revanche, les plus grandes nanoparticules ( $> 60 \text{ nm}$ ) initialement non-sphérique ne présentent pas de modification significatives. Il convient de noter enfin que les nanoparticules de taille intermédiaire (10 nm – 60 nm) ont manifestement été remodelées sous formes d'oblates et de sphères. Lorsque la solution est irradiée à  $2 \text{ J/cm}^2$  (régime II) (figure 4.26 (c)) l'image de MET se révèle être très similaire à celle de la figure 4.15 (d). L'absence totale de grandes nanoparticules est frappante et la quasi-totalité des nanoparticules présente une forme sphérique. Ces observations sont en accord avec un mécanisme de fragmentation des nanoparticules. De plus, la dispersion des nanoparticules exclut, ici, tout mécanisme de coalescence des produits de fragmentation.

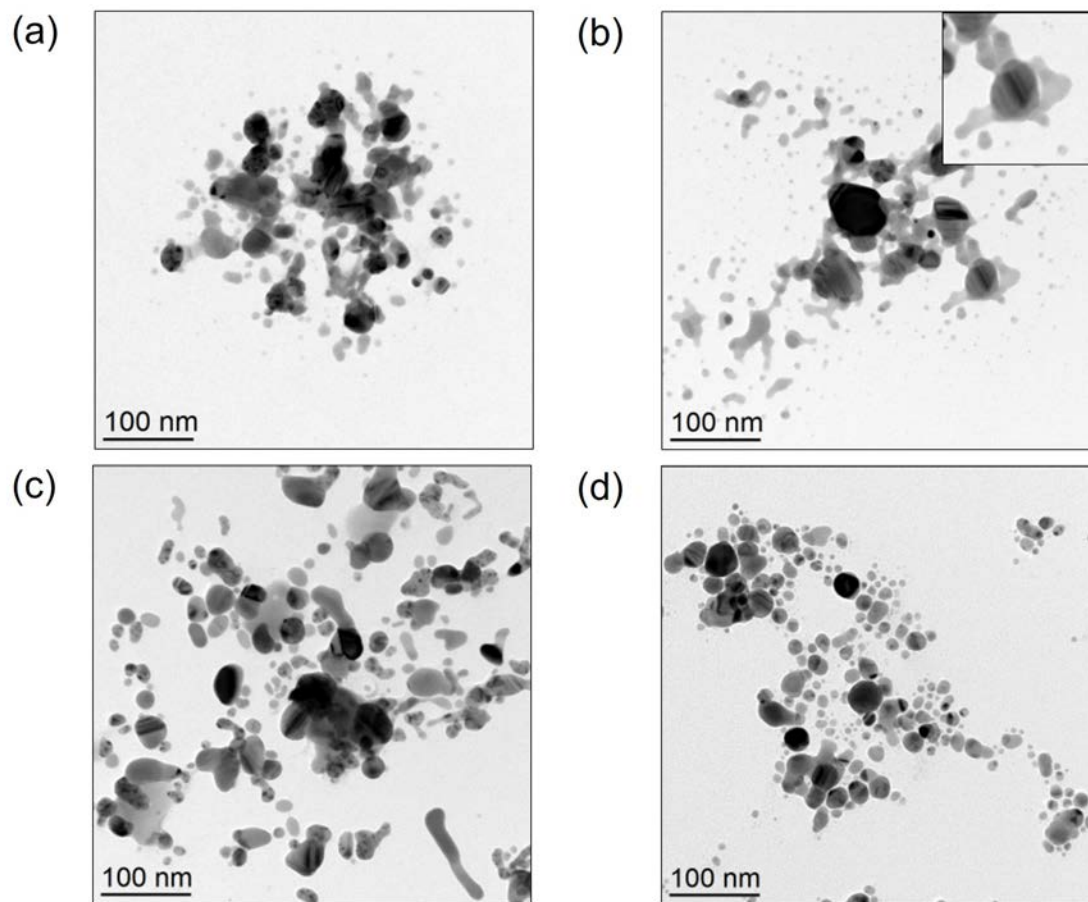


FIGURE 4.26 – Images MET de nanoparticules d'argent obtenues à une énergie de 10 mJ/pulse, (a) avant irradiation, et après une irradiation à (b) 100 mJ/pulse ( $0.5 \text{ J/cm}^2$  – seuil du régime III), (c) 200 mJ/pulse ( $1 \text{ J/cm}^2$  – régime II) et (d) 400 mJ/pulse ( $2 \text{ J/cm}^2$  – régime I).

L'influence de ces modifications de forme induites par laser sur la réponse optique est examinée en ajustant les spectres d'extinction des solutions irradiées selon le modèle SDEMT présentés au chapitre 2. La figure 4.27 montre les spectres d'extinction expérimentaux et calculés de la solution non irradiée et après irradiation dans les trois régimes.

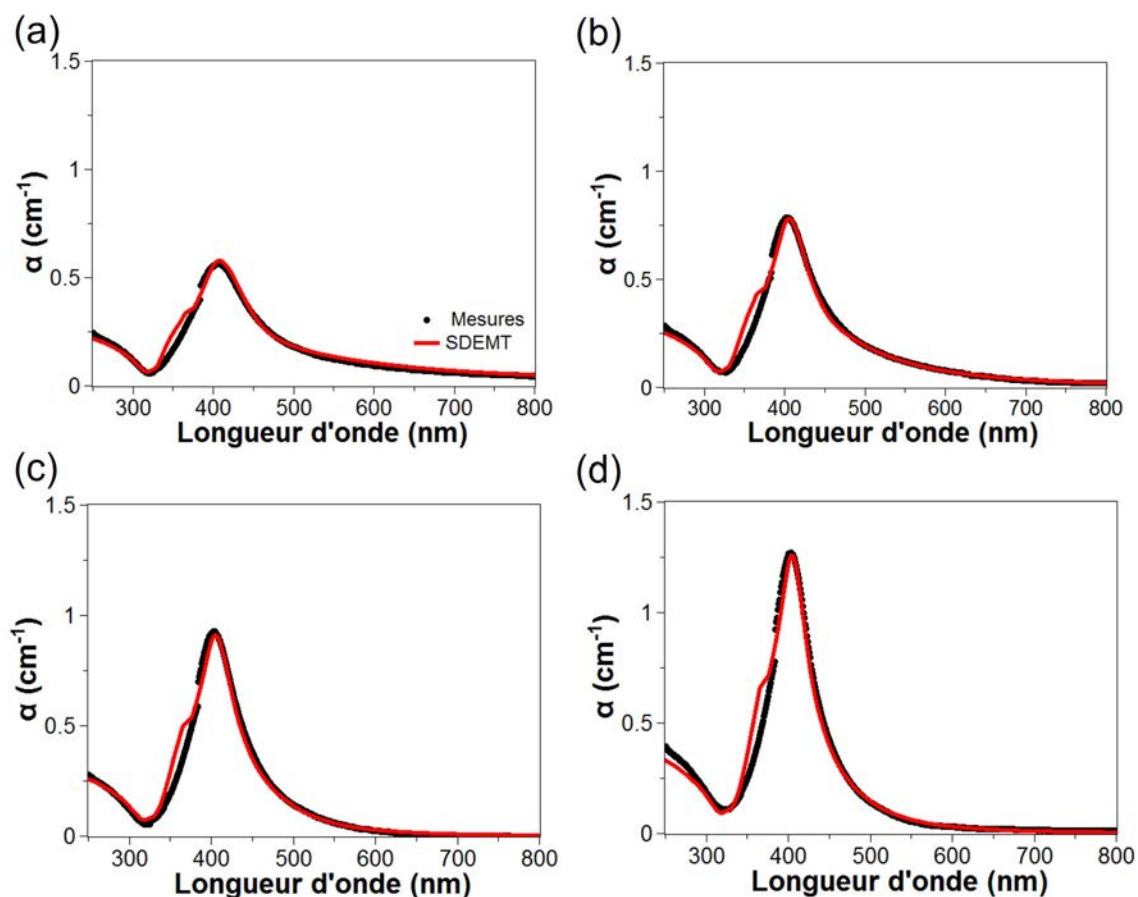


FIGURE 4.27 – Comparaison entre les coefficients d'absorption mesurés et calculés par le modèle SDEMT des quatre échantillons de colloïdes d'argent, préparés avec une énergie de 10 mJ/pulse, (a) avant irradiation, et après irradiation à (b) 100 mJ/pulse ( $0.5 \text{ J/cm}^2$ , seuil du régime III), (c) 200 mJ/pulse ( $1 \text{ J/cm}^2$ , régime II) et (d) 400 mJ/pulse ( $2 \text{ J/cm}^2$ , régime I).

Un bon accord est obtenu entre les spectres d'extinction expérimentaux et ceux calculés. La figure 4.28 représente la distribution dans l'espace ( $L_1$ ,  $L_2$ ) des échantillons avant et après irradiation dans les trois régimes déterminés par le modèle SDEMT. Les échantillons avant et après irradiation présentent des distributions de forme assez semblables avec une majorité de nanoparticule de forme ellipsoïdale.

Pendant, plus la fluence utilisée est grande, plus la distribution devient étroite et se déplace vers ( $1/3, 1/3, 1/3$ ) ce qui indique que la réponse optique est dominée par des nanoparticules sphériques.

Cette observation est confirmée par la présence d'une bande de résonance plus intense sur la figure 4.27 (d) suggérant que la forme des nanoparticules d'argent irradiées dans le régime III est quasi-sphérique. La figure 4.29 représente les paramètres de sphéricité et de dispersité (figure 4.29 (a)) et la fraction volumique (figure 4.29 (b)) obtenus par le modèle de SDEMT en fonction de la fluence.

En bon accord avec les mécanismes mentionnés, les transformations de forme de ces nanoparticules, observées sur les images MET (figure 4.26), se traduisent par une diminution des paramètres de sphéricité et de dispersité (figure 4.29 (a)). Étonnamment, il est observé que la fraction volumique calculée augmente (figure 4.29 (b)) avec la fluence. Si cette augmentation est peu significative jusqu'à  $1 \text{ J/cm}^2$ , elle le devient à  $2 \text{ J/cm}^2$ . Il est évident que la fraction volumique ne peut pas varier en vertu de la conservation de masse. Cette surprenante évolution est une conséquence de l'influence de la taille des nanoparticules dans

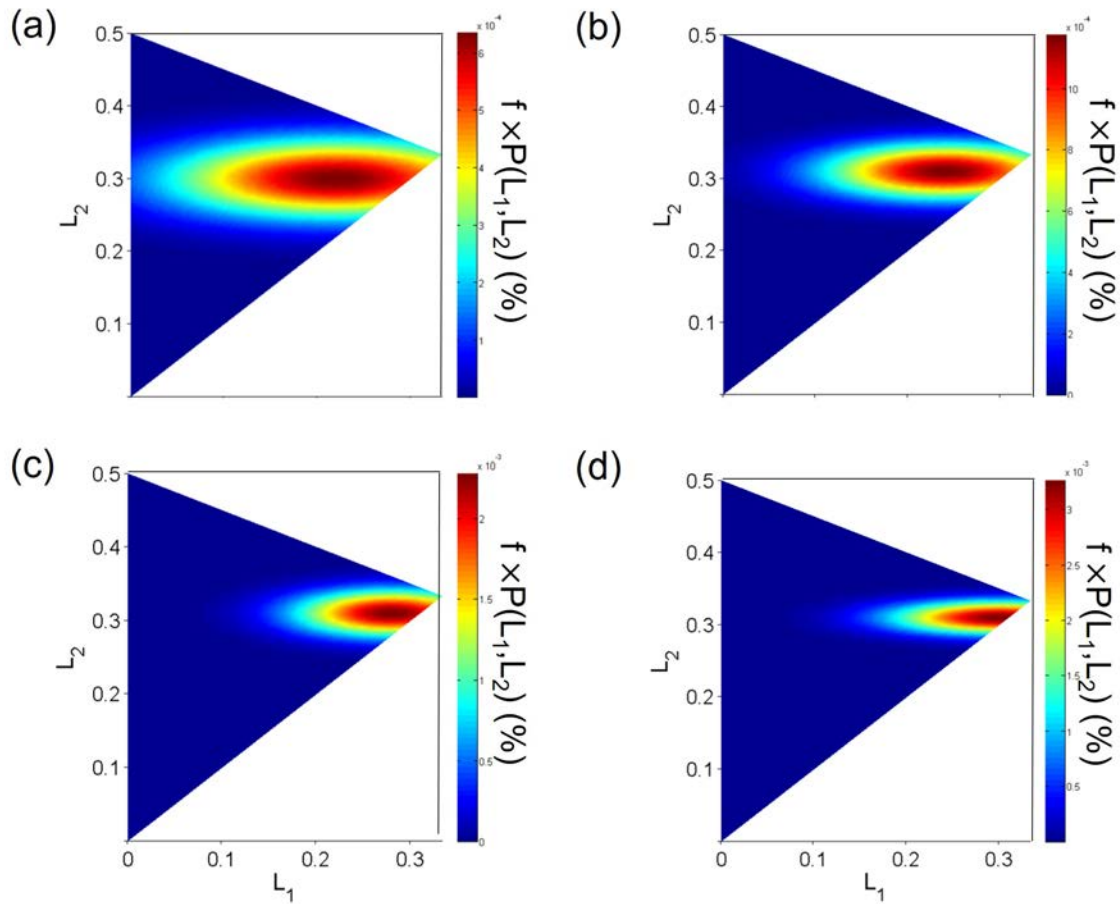


FIGURE 4.28 – Distributions de forme dans l'espace des paramètres de dépolarisation ( $L_1$ ,  $L_2$ ) des nanoparticules d'argent, synthétisée à une énergie de 10 mJ/pulse, (a) avant irradiation, et après irradiation à (b) 100 mJ/pulse ( $0.5 \text{ J/cm}^2$ , seuil du régime III), (c) 200 mJ/pulse ( $1 \text{ J/cm}^2$ , régime II) et (d) 400 mJ/pulse ( $2 \text{ J/cm}^2$ , régime I).

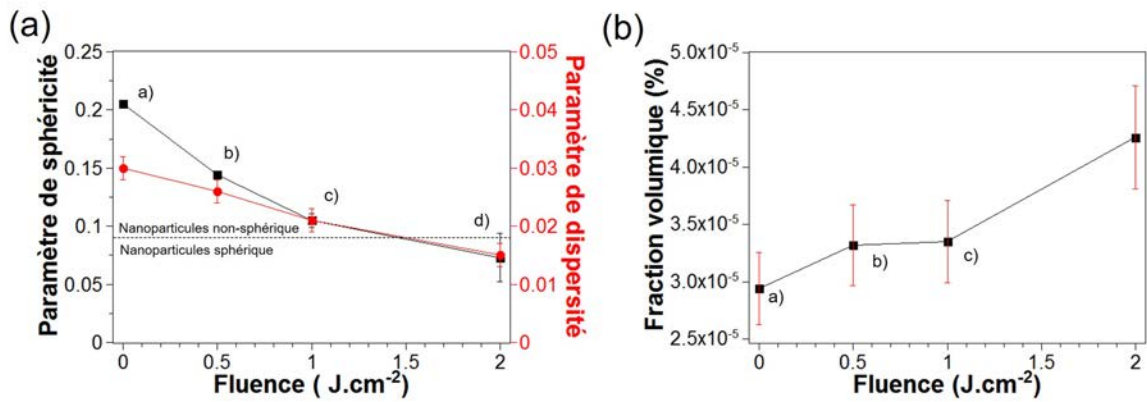


FIGURE 4.29 – (a) Paramètres de sphéricité et de dispersité calculés par le modèle SDEMT avant et après irradiation à une fluence de  $0.5 \text{ J/cm}^2$ ,  $1 \text{ J/cm}^2$  and  $2 \text{ J/cm}^2$ . (b) Influence de la fluence d'irradiation sur la fraction volumique de nanoparticules calculés par le modèle SDEMT.

le modèle SDEMT. En effet, ce dernier ne prend pas en compte le confinement intrinsèque de très petites nanoparticules (diamètre inférieur à 4 nm) ainsi que les effets multipolaires dus à grandes nanoparticules (diamètre supérieur à 80 nm). Ce modèle sous-estime donc la fraction volumique ( $f$ ) des très petites et grandes nanoparticules. En outre, une comparaison avec des simulations basées sur la théorie de Mie pour des nanoparticules sphériques montre que le modèle SDEMT peut être appliqué avec succès pour dans une gamme de diamètre de nanoparticule allant de 4 nm à 80 nm avec une incertitude d'environ 10 %. Les grandes nanoparticules observées dans les figures 4.26 (a-c) ne sont par conséquent pas pris en compte dans la modélisation des spectres par le modèle SDEMT. En revanche, le fait que les grandes nanoparticules ne soient plus observées dans la figure 4.26 (d) est en bon accord avec l'augmentation de la fraction volumique calculée par le modèle et démontre aussi que les grandes nanoparticules sont fragmentées dans le régime I. En résumé, cette étude met clairement en lumière l'influence de l'interaction du faisceau avec la solution colloïdale sur la distribution en taille et en forme nanoparticules. Elle soulève la question de la contribution relative des mécanismes « primaires » de formation des nanoparticules liés à la bulle de cavitation sur les caractéristiques de la solution colloïdale finale. Ce problème peut être formulé plus simplement par les deux questions suivantes : La solution colloïdale formée garde-t-elle une mémoire des mécanismes « primaires » de formation des nanoparticules? Est-il possible de s'affranchir de l'interaction secondaire du faisceau et ainsi produire des solutions colloïdales constituées de particules primaires?

## 4.5 Développement et optimisation d'un dispositif basé sur l'irradiation horizontale d'une cible cylindrique mis en rotation à haute vitesse

### 4.5.1 Deuxième dispositif d'ablation laser en milieu liquide

Le dispositif d'ALML décrit dans la première section de ce chapitre constitue la première approche utilisée afin contrôler le transport des nanoparticules et d'effectuer des expériences répétables. Comme cela a été précisé, ce dispositif n'est pas dépourvu d'inconvénients. Le fait que l'énergie du laser soit limitée par le seuil d'endommagement de la cellule est un inconvénient majeur qui limite la gamme d'énergies accessible. De plus, une étude (non présentée dans ce manuscrit) de l'effet de la position du cylindre aimanté par rapport à la cible du fluide a révélé une dépendance notable de la position de l'agitateur et de la position verticale de la cible sur les propriétés des colloïdes produits. Pour pallier ces problèmes, un nouveau dispositif basé sur l'irradiation d'une cible cylindrique mise en rotation à haute vitesse a été mis au point et optimisé.

### 4.5.2 Dispositif d'ablation laser en milieu liquide

La figure 4.30 présente le schéma de principe de l'ensemble du nouveau dispositif expérimental d'ablation laser en milieu liquide.

Le diamètre du faisceau initialement de 3.5 mm a été étendu à 7 mm au moyen d'un extenseur de faisceau (X2). Son rôle est de réduire la densité de flux, en augmentant la surface du faisceau laser au niveau de l'entrée de la lentille de focalisation et de la cellule. Le faisceau est focalisé sur la surface de la cible au moyen d'une lentille planconvexe en borosilicate de 30 mm de longueur focale. La distance couverte par le faisceau laser dans l'eau est de 12 mm. Il convient de préciser que le changement d'ouverture numérique engendre une augmentation du gradient de fluence dans la solution. Le diamètre de la tache laser sur la cible a été fixé à 600  $\mu\text{m}$  par un positionnement précis de la lentille de focalisation à l'aide d'une platine micrométrique. La cuve utilisée est en verre borosilicaté et présente un chemin optique de 50 mm (700-000-20-10, Hellma). Elle est de forme parallélépipédique rectangulaire avec des dimensions extérieures de 55 x



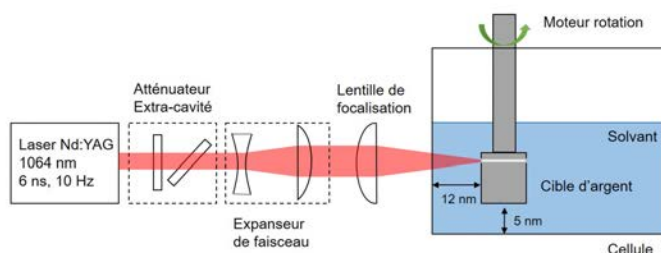


FIGURE 4.30 – Schéma du montage expérimental du nouveau système d'ablation laser en milieu liquide constitué par un atténuateur extra-cavité, un expandeur de faisceau et une lentille de focalisation pour la fabrication de nanoparticules avec une cible d'argent à haute vitesse de rotation.

53 x 25 mm (longueur x hauteur x largeur). Ses parois ont une épaisseur de 2.5 mm La forte épaisseur de ses parois rend la cellule plus résiliente et permet donc d'envisager des expériences à plus haute énergie de laser. La cible est un tube d'argent de longueur 10 mm, de diamètre externe 10 mm et d'épaisseur 1 mm. Ce tube est adapté sur une tige en inox de 8 mm de diamètre et mise en rotation à vitesse contrôlée à l'aide d'un moteur sans balai DC (BLDC 58,McLennan). Un tel montage permet de confondre les axes du tube et de son support de manière à limiter au maximum le balourd. Le moteur est commandé par une carte électronique (Arduino Uno). La vitesse de rotation des moteurs est commandée par un fréquencemètre de haute précision. La vitesse de rotation de la cible peut varier dans la gamme de 300 à 2400 tours/min. Elle est immergée dans la cuve contenant 20 mL d'eau ultra pure (18M $\Omega$ .cm).

### Préparation de la cible avant les séries de manipulations

Comme pour le premier dispositif, un soin particulier a été porté à la préparation des surfaces des cibles. Celles-ci ont été successivement polies avec du papier abrasif (carbure de silicium, Buehler) de grain P2500 et P4000. Entre chaque étape de polissage, la cible a été rincée à l'eau ultra pure (18 M $\Omega$ .cm) afin de supprimer d'éventuels résidus de polissage. La cible et le porte-cible étant solidaires, ils ont été nettoyés 5 minutes dans des bains à ultrasons avec de l'acétone et de l'éthanol. L'ensemble a été ensuite plongé 10 minutes dans de l'eau.

### Préparation de la cuve avant les séries de manipulations

Avant chaque expérience, la cuve est plongée environ 30 min à 40 min dans une solution contenant 1 % de SDS (HellmanexIII, Hellma). Contrairement au premier dispositif, la cible est gardée plus longtemps dans le SDS afin de bien éliminer les nanoparticules et/ou les impuretés des expériences précédentes. En effet, la haute vitesse de rotation de la cible engendrait des colorations du verre beaucoup plus prononcées que dans le premier dispositif. Elle est ensuite successivement rincée dans l'eau, l'éthanol, l'acétone et l'isopropanol. Finalement, l'intérieur de la cellule est rincé pendant 10 min avec le solvant utilisé pour la séance d'ablation laser.

### Détermination des conditions expérimentales d'élaboration

L'ensemble des paramètres considérés pour le développement et l'optimisation du nouveau dispositif d'ablation laser en milieu liquide utilisant une cible à haute vitesse de rotation et les conditions d'élaboration sont reportés dans le tableau 4.4.

Laser	
Longueur d'onde :	1064 nm
Diamètre du faisceau :	3.5 mm
Cadence de tir :	10 Hz
Profil spatial :	Top-hat
Energie :	25 mJ
Fluence	9 J/cm <sup>2</sup>
Diamètre de la tache :	600 µm
Durée de l'ablation :	300 s
Cible	
Nature :	Ag(99.99 %)
Diamètre :	10 mm
Hauteur :	10 mm
Traitement :	Polie miroir
Vitesse de rotation :	300 tours/min
Liquide	
Nature :	Eau ultra-pure ( 18 MΩ.cm)
Volume :	20 mL
Épaisseur de liquide devant la cible :	12 mm

TABLEAU 4.4 – Paramètres du système d'ablation laser en milieu liquide utilisant une cible à haute vitesse de rotation.

Par rapport au premier dispositif, l'énergie du laser et le diamètre de la tâche sont plus importants. Et par conséquent, la fluence du faisceau laser dans les deux dispositifs est comparable. En revanche, le volume d'eau est doublé.

### 4.5.3 Étude de l'influence de la vitesse de rotation sur les caractéristiques des solutions colloïdales

#### Caractérisation par MET de la morphologie des nanoparticules produite à différentes vitesses de rotation de la cible

La figure 4.31 montre les images MET représentatives des échantillons S300Ag<sub>4</sub> et S2400Ag<sub>4</sub>, successivement préparés dans les nouvelles conditions expérimentales avec une vitesse de 300 tours/min et de 2400 tours/min.

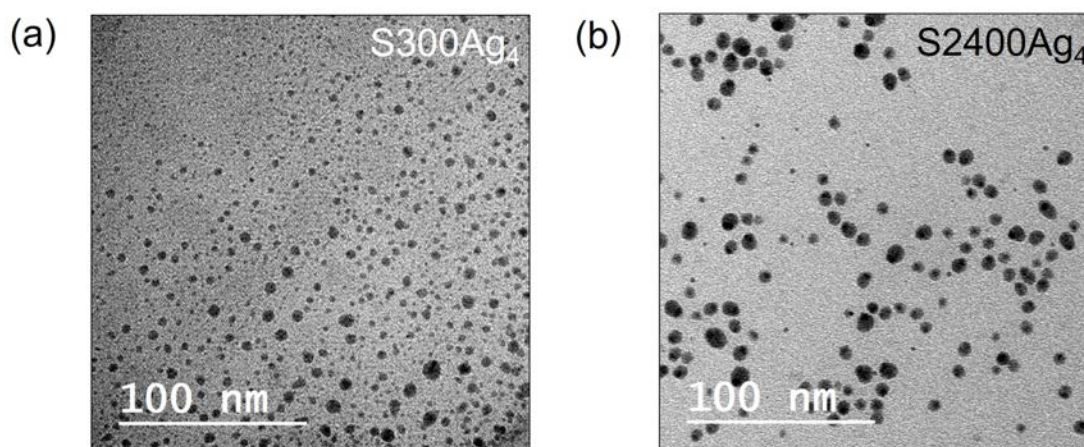


FIGURE 4.31 – Images MET des nanoparticules d'argent de l'échantillon S300Ag<sub>4</sub> et S2400Ag<sub>4</sub> successivement préparés dans les nouvelles conditions expérimentales avec une vitesse (a) de 300 tours/min et (b) de 2400 tours/min.

Les nanoparticules produites dans les deux cas sont principalement sphériques. Cependant, à 2400 tours/min, une partie significative de la population apparaît légèrement allongée. Leurs distributions de

taille donnée sur la figure 4.32 sont obtenues par une analyse statistique des images MET en mesurant le diamètre de 1000 nanoparticules.

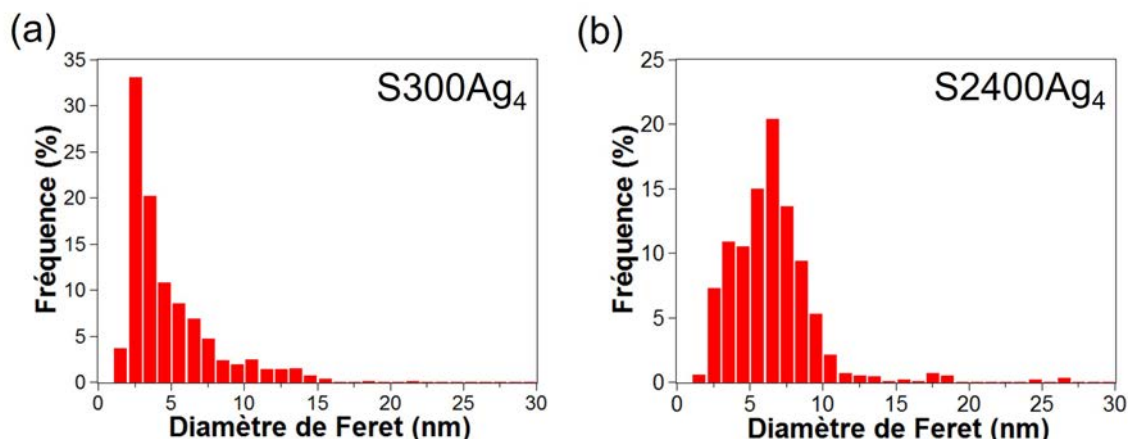


FIGURE 4.32 – Distribution de taille des nanoparticules d'argent, S300Ag<sub>4</sub> et S2400Ag<sub>4</sub>, préparées dans les nouvelles conditions expérimentales avec une vitesse de rotation (a) de 300 tours/min et (b) de 2400 tours/min.

Le rayon moyen des nanoparticules de l'échantillon S300Ag<sub>4</sub> est de 3 nm avec un écart type (Lognormal) de 0.34 tandis que celui des nanoparticules de S2400Ag<sub>4</sub> est de 6.5 nm avec un écart type de 0.41. À faible vitesse de rotation, de très petites nanoparticules sphériques peuvent être obtenues dans l'eau pure tandis qu'à haute vitesse de rotation, la taille moyenne des nanoparticules est légèrement plus grande et leur distribution est plus large. La distribution en rapport d'aspect des échantillons S300Ag<sub>4</sub> et S2400Ag<sub>4</sub> déterminée par l'analyse des images MET est présentée sur la figure 4.33.

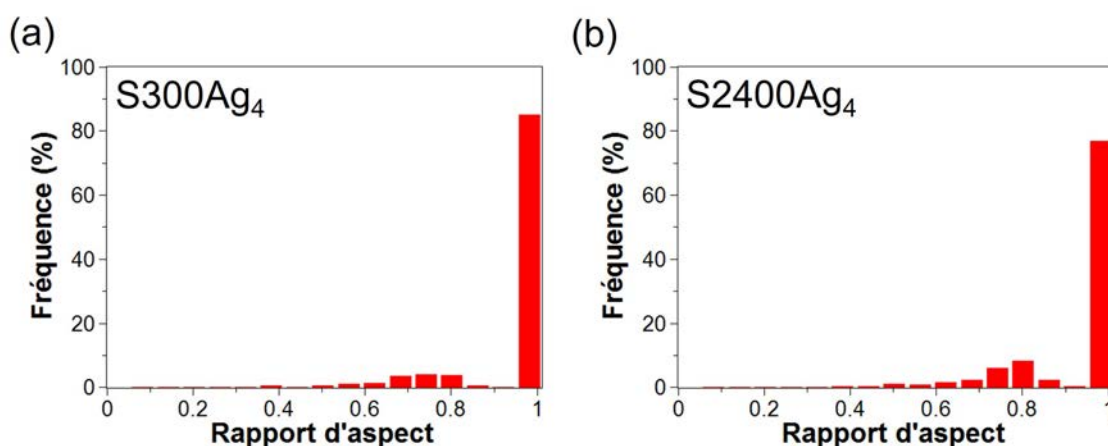


FIGURE 4.33 – Distribution de rapport d'aspect des nanoparticules d'argent, S300Ag<sub>4</sub> et S2400Ag<sub>4</sub>, préparées dans les nouvelles conditions expérimentales avec une vitesse de rotation (a) de 300 tours/min et (b) de 2400 tours/min.

La distribution de rapport d'aspect confirme la sphéricité des nanoparticules produites dans les deux cas et montrent également qu'une faible partie de la population de nanoparticules présente une forme allongées.

#### Analyses des propriétés optiques des échantillons : influence de la vitesse de rotation de la cible sur la répétabilité

La figure 4.34 compare deux séries de 6 spectres d'extinction de solutions colloïdales préparées à basse (300 tours/min, figure 4.34 (a)) et haute (2400 tours/min, figure 4.34 (b)) vitesse de rotation.

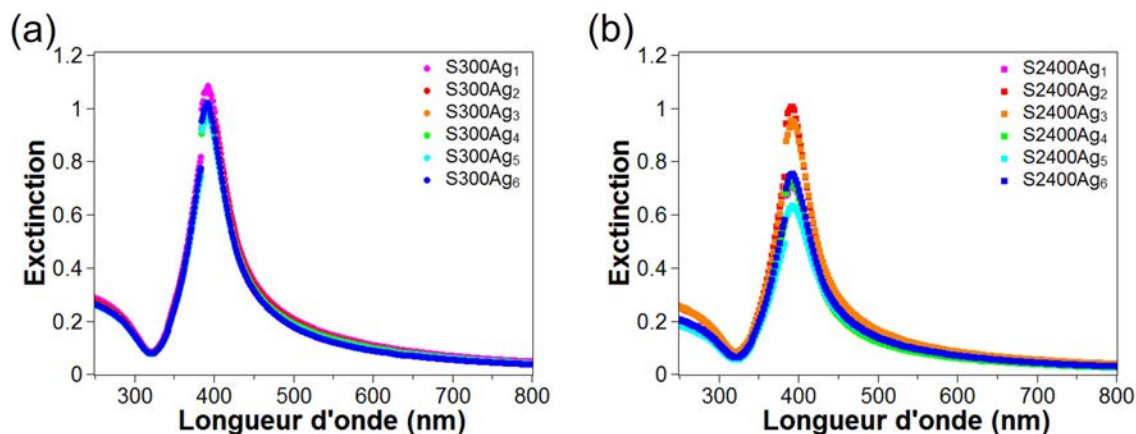


FIGURE 4.34 – Spectres UV-visibles d'extinction de deux séries de colloïdes d'argent, S300Ag1, S300Ag2, S300Ag3, S300Ag4, S300Ag5, S300Ag6, S2400Ag1, S2400Ag2, S2400Ag3, S2400Ag4, S2400Ag5, S2400Ag6, élaborés dans les nouvelles conditions expérimentales avec une vitesse de rotation de (a) 300 tours/min et (b) 2400 tours/min.

La figure 4.34 (a) montre qu'à basse vitesse de rotation, les spectres d'extinction sont identiques, démontrant un bon degré de répétabilité des synthèses. Le maximum de la bande de résonance est localisé à 395 nm et son intensité est proche de 1. À haute vitesse de rotation, les propriétés optiques des solutions colloïdales préparées sont beaucoup moins prévisibles comme indiqué dans figure 4.34 (b). Les caractéristiques principales des spectres d'extinction sont affectées par la concentration, la taille, la forme des nanoparticules. En première approche, la spectroscopie UV-visible permet de fournir des informations sur la population de nanoparticules. La figure 4.35 montre l'influence la vitesse de rotation de la cible sur les caractéristiques spectrales.

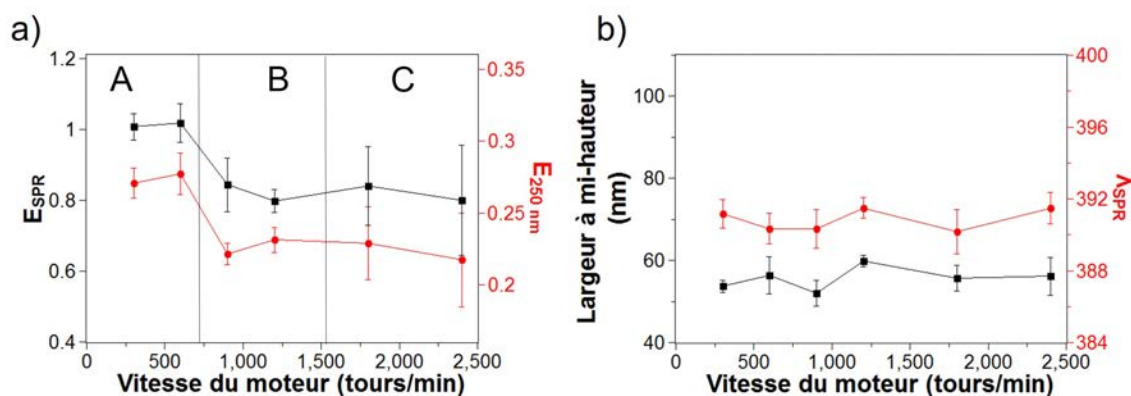


FIGURE 4.35 – Influence de la vitesse du moteur sur a) l'extinction à la résonance plasmon et à 250 nm et sur b) la largeur à mi-hauteur et la position de la bande de résonance.

L'extinction à 250 nm et l'intensité de la bande de résonance plasmon (figure 4.35 (a)) en fonction de la vitesse de rotation de la cible montre des tendances comparables. Ces tendances révèlent trois régimes de vitesse de rotation distincte, appelés, dans notre étude, le régime A, B et C. Dans le régime A (basse vitesse de rotation), les nanoparticules sont produites avec un rendement de production le plus optimal et de manière fortement répétable tandis que dans le régime B, la production et l'intensité de la bande de résonance diminuent de 20 % sans avoir pour autant de conséquence sur la répétabilité. Dans le régime C, la répétabilité et le rendement de production montrent clairement une diminution. Ces différences observées sont sans doute dues à la vitesse de rotation de la cible et par conséquent directement reliées à l'écoulement de l'eau autour de la cible. D'autre part, la largeur à mi-hauteur ainsi que la position de la bande de résonance plasmon (figure 4.35 (b)) ne montrent pas de dépendance significative avec la vitesse de rotation. Ceci est

en accord avec le fait que la taille et la forme des nanoparticules sont peu affectées par la vitesse de rotation.

La taille moyenne des nanoparticules produites est étonnamment petite. De telles nanoparticules peuvent être avec succès produites par ablation laser en milieu liquide seulement avec l'utilisation de tensio-actifs [Mafuné *et al.*, 2000] ou mêmes de sels [Prochazka *et al.*, 1997]. Pyatenko *et al.* [Pyatenko *et al.*, 2007] ont rapporté la génération petites nanoparticules d'argent dans de l'eau pure. Ces auteurs ont produit des colloïdes d'argent avec une distribution de taille très comparable à celle obtenue dans la figure 4.32 (c) avec des conditions de focalisation proches ( $f/3.5$ ,  $700 \mu\text{m}$ ) mais à une longueur d'ondes différente (532 nm) et une énergie par impulsion beaucoup plus élevée (340 mJ). Il est donc raisonnable de croire que les nanoparticules produites dans notre travail sont aussi des nanoparticules primaires. Leur distribution en taille est de forme Lognormale avec une asymétrie prononcée sur la droite en bon accord avec un processus de coalescence [Granqvist & Buhrman, 1976] [Wagener *et al.*, 2012] [Wagener *et al.*, 2013]. Ces nanoparticules sont probablement très rapidement transportées dans la solution colloïdale par l'écoulement empêchant leur accumulation locale devant la cible ainsi que leur croissance/coalescence et leur interaction avec les impulsions laser ultérieures [Tsuji *et al.*, 2001].

À basse vitesse de rotation (300 tours/min), la vitesse du flux du liquide près de la cible est environ  $10^{-1}$  m/s (figure 4.37 (a)) ce qui signifie que pendant 0.1 s (la durée d'inter-impulsion) les nanoparticules portées par le flux se sont déplacées de 1 cm. De plus, la lentille utilisée possède une focale très courte de sorte que la fluence du laser dans le volume de la solution décroît rapidement de la surface de la cible vers le coeur de la solution. La fragmentation de nanoparticules peut arriver dans la région du faisceau laser où la fluence est suffisamment haute pour provoquer leur vaporisation ou les remodeler via leur fonte superficielle [Resano-Garcia *et al.*, 2016]. De plus, comme nous l'avons montré dans la section précédente pour avoir un impact significatif sur la distribution de taille, le volume d'interaction au-dessus du seuil de vaporisation, ne doit pas être trop petit comparé au volume total de la solution sinon la durée d'expérience exigée est plus longue [Simazine *et al.*, 2004]. Le seuil de fluence pour la vaporisation/fragmentation de nanoparticules de 10 nm est estimé à  $2 \text{ J/cm}^2$ . En raison de la convergence du faisceau laser, le volume illuminé au-dessus de ce seuil de fluence est de l'ordre de  $2 \times 10^{-3} \text{ cm}^3$ , ce qui est 104 fois plus faible que le volume total de la solution ( $20 \text{ cm}^3$ ). Pour l'ensemble de ces raisons, il est beaucoup plus probable que les nanoparticules produites soient des nanoparticules primaires plutôt que des produits de fragmentation. Cependant, les observations MET ont révélé que la taille moyenne des particules primaires (4 nm) est deux fois plus faible que celle évaluée dans des études in situ utilisant la diffraction des rayons X aux petits angles résolue dans l'espace [Wagener *et al.*, 2012] [Wagener *et al.*, 2013] menées dans des conditions expérimentales proches. Il convient de préciser que la préparation des grilles pour les analyses MET a été systématiquement exécutée après chaque expérience, ce qui exclut la réduction de taille des nanoparticules d'argent due à la dissolution [Li & Lenhart, 2012].

### Étude des sillons laissés par le laser sur la cible

Comme dans les expériences précédentes, les sillons d'ablation sont donc systématiquement examinés après chaque expérience. La figure 4.36 présentent une photographie des deux séries de 6 sillons laissés par le laser sur la surface de la cible, lorsque la vitesse de rotation est de 300 tours/min (figure 4.36 (a)) et 2400 tours/min (figure 4.36 (b)).

À basse vitesse de rotation, les sillons présentent des bords nets et leur aspect visuel et leurs largeurs sont très répétables. À haute vitesse de rotation, mis à part les deux premiers, les sillons présentent des largeurs variables d'une expérience à l'autre et certains d'entre eux présentent des bords irréguliers. Ces résultats révèlent une corrélation claire entre l'aspect et la largeur des sillons d'une part et la répétabilité des propriétés optiques des colloïdes d'autre part.

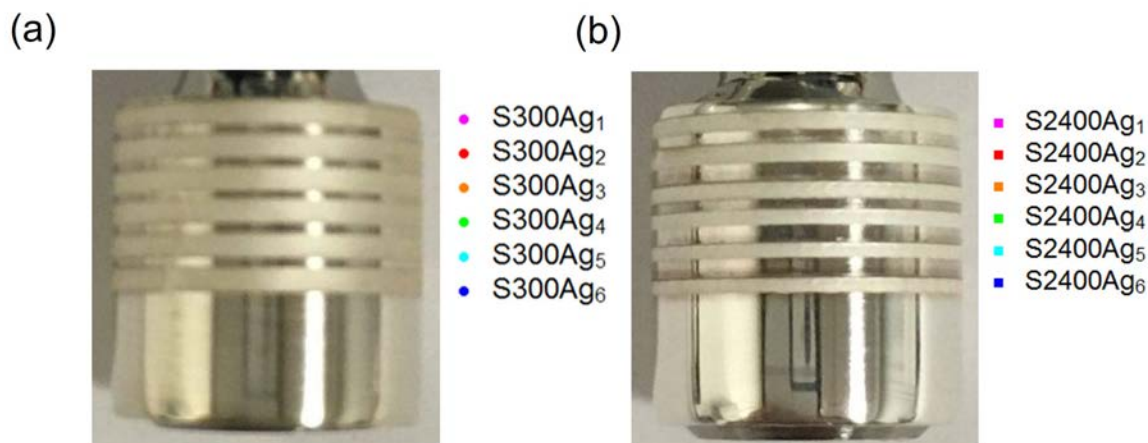


FIGURE 4.36 – Photographie de la cible après ablation à 300 tours/min et 2400 tours/min.

### Simulations de dynamiques des fluides

Les simulations de dynamique des fluides sont réalisées par le logiciel ANSYS Fluent. Ces simulations ont été effectuées dans le cadre d'une collaboration avec le laboratoire LAMPA de l'Ecole Nationale Supérieure des Art et Métiers d'Anger. Il est basé sur un code de calcul dans la CFD 'Computational Fluid Dynamics' qui modélise par la méthode des volumes finis des écoulements très variés dans des configurations plus ou moins complexes. Dans nos simulations, les propriétés physiques, la viscosité dynamique et la masse volumique, de l'eau sont considérées constantes ( $\mu = 10^{-3}$  Pa.s et  $\rho = 10^3$  kg/m<sup>3</sup>). Pour une cible de diamètre  $d = 10$  mm et avec une vitesse angulaire  $\omega = 2\pi f$ , le nombre de Reynolds ( $Re = \rho \omega d^2 / 2\mu$ ) dans nos simulations est dans la gamme de 1 571 à 12 570. En accord avec Gabe et al. [Gabe & Walsh, 1983], le flux autour d'un cylindre tournant est entièrement turbulent pour des nombres Reynolds supérieur à 100. De même dans ces régimes, les flux étant probablement instables, le pas de temps utilisé est pris à la valeur de  $\Delta t = 1/(100f)$  pour déterminer précisément les phénomènes. Pour chaque fréquence  $f$ , une étude de la convergence du réseau est réalisée sur la topologie de la maille structurée HOH. Pour diminuer le temps de calcul, la déformation de la surface libre près de la cible est négligée. De plus, la contrainte de cisaillement est imposée à la surface horizontale et est égale à zéro. La figure 4.37 montre les résultats des simulations numériques 3D des flux calculés à 300 tours/min (le régime A), 1200 tours/min (le régime B) et 2400 tours/min (le régime C).

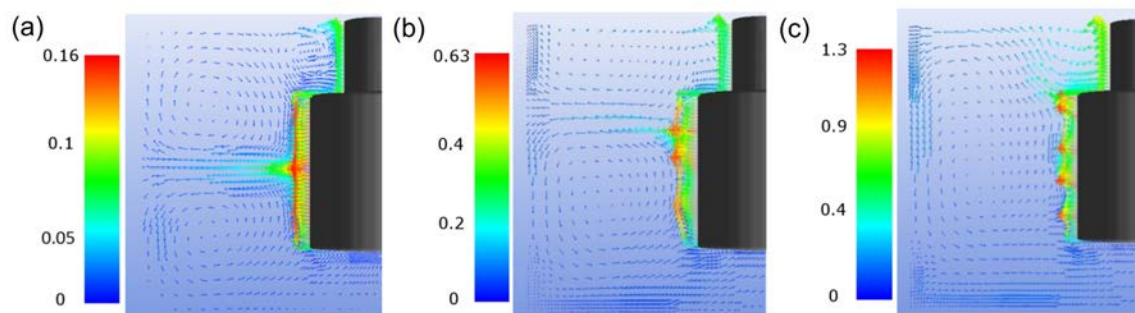


FIGURE 4.37 – Schéma des champs de vitesse calculés pour des vitesses de rotation de la cible (a) à 300 tours/min (régime A), (b) à 1200 tours/min (régime B) et (c) à 2400 tours/min (régime C). L'échelle de couleur représente le module de vitesse en m/s.

Les images présentées correspondent au champ de vitesse du liquide dans la cellule à la surface de la cible. En faisant varier la vitesse de rotation dans la gamme 300 tours/min à 2400 tours/min, les modélisations du flux présentes des modifications significatives. Le problème posé est semblable au problème de Taylor-Couette. À vitesse de rotation lente (300 tours/min, figure 4.37 (a)), la partie de la solution la plus

proche de la surface de la cible est entraînée par la cible avec un profil uniforme. Dans le volume de la solution entre la cible et les parois de la cuve, deux vortex toroïdaux superposés tournent l'un par rapport à l'autre en sens contraire. Ceci génère une zone de haute vitesse dans le plan horizontal médian de la cible. Sur le bord haut et bas de la cible, deux vortex plus petits associés à la couche de von Kármán sont également observés [Couette, 1890]. Il convient de préciser que des structures très semblables ont été obtenues pour le calcul exécuté à 600 tours/min. Lorsque la vitesse de rotation augmente, les écoulements calculés deviennent plus complexes. À 1200 tours/min (figure 4.37 (b)), le vortex toroïdal dans la partie inférieure de la cellule s'élargit et celui de la partie supérieure rétrécit et se décale vers le haut de la cellule. L'écoulement au voisinage de la cible devient moins uniforme et de nouvelles structures commencent à se développer. Lorsque la vitesse de rotation est encore augmentée (2400 tours/min, figure 4.37 (c)), l'écoulement devient dépendant du temps et de l'espace et spatialement dépendant du temps, quatre petits vortex instables apparaissent près de la cible (figure 4.37 (c)). Ces modifications ont des conséquences directes sur le couple exercé par le fluide sur la cible en rotation. Son évolution en fonction du temps est présentée pour plusieurs valeurs de vitesse de rotation sur la figure 4.38. À basse vitesse de rotation, le couple atteint rapidement une valeur stationnaire. Lorsque la vitesse de rotation augmente, l'occurrence de l'écoulement instable coïncident avec le début de la dépendance en temps du couple. À 2400 tours/min, le couple fluctue aléatoirement avec le temps. La modélisation du flux (figure 4.37) et les trois différents régimes décrits dans la figure 4.35 (a) semblent être étroitement liés.

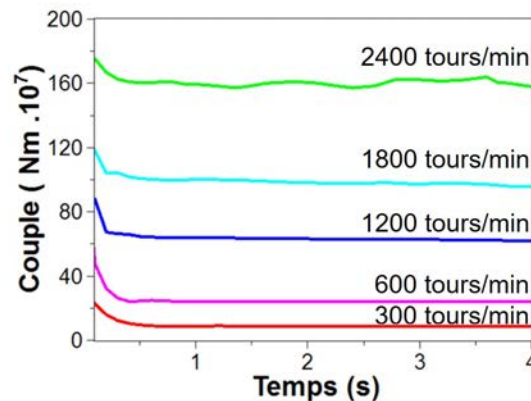


FIGURE 4.38 – Évolution temporelle du couple exercé par le liquide sur la cible tournante pour plusieurs vitesses de rotation dans la gamme de 300 tours/min à 2400 tours/min.

Dans le régime A, la couche limite hydrodynamique est clairement corrélée à la répétabilité du processus aussi bien qu'aux caractéristiques du sillon laissé par le laser sur la cible (figure 4.34 (a)). Les écoulements sont stables le long de la cible expliquant ainsi la bonne répétabilité du processus. Les nanoparticules sont efficacement évacuées de l'avant de la cible et transportées dans la solution colloïdale. Dans le régime C, le manque de répétabilité et le plus faible rendement de production coïncide avec l'occurrence des instabilités dans la zone proche de la surface de la cible. Le régime B correspondrait donc à un régime transitoire où ces vortex instables commencent à se former. On parle de bifurcation hydrodynamique. Le développement des vortex en régime C pourraient donc être à l'origine de l'augmentation de l'extinction du faisceau laser atteignant la surface de la cible et du caractère aléatoire du couplage laser-cible. Bien que, la dispersion des nanoparticules dans le volume du liquide soit apparemment plus efficace à haute vitesse de rotation, il est probable que des nanoparticules soient piégées au centre des vortex de sorte qu'elles résident plus longtemps devant la cible confinées au cœur des vortex. Ce scénario pourrait ainsi expliquer l'augmentation de tailles moyennes des nanoparticules observées dans le régime C qui pourrait être le produit de l'interaction du faisceau avec les nanoparticules piégées. Des microbulles se forment durant l'ablation laser en milieu liquide [Barcikowski *et al.*, 2007], celles-ci peuvent être emprisonnées dans les vor-

tex. Cependant dans notre dispositif, les nanoparticules migrent dans la solution sous l'effet des forces de convection forcée et du flux dans le liquide. De nombreux travaux [Climent *et al.*, 2007] [Murai *et al.*, 2008], montrent que ces bulles peuvent s'accumuler dans des zones près de la cible, à basse pression, correspondant aux coeurs des vortex.

En résumé l'ablation laser en milieu liquide d'une cible à haute vitesse de rotation permet la génération de très petites nanoparticules dans l'eau pure qui sont très susceptibles d'être des nanoparticules primaires. La formation de ces petites nanoparticules pourrait être liée à l'effet sur la dynamique d'expansion de la bulle de cavitation sous les contraintes de cisaillement du liquide. Cette étude montre aussi que, la vitesse de rotation de la cible a un impact significatif tant sur le rendement de production que sur la répétabilité des expériences.

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la conception, la réalisation et l'optimisation d'un dispositif original d'ablation laser en milieu liquide afin d'atténuer les problèmes de production de nanoparticules et de résoudre les difficultés liées à la répétabilité/reproductibilité des propriétés optiques des nanoparticules ainsi produites. Le dispositif d'ablation laser proposé dans ce chapitre est en configuration horizontale et permet d'obtenir des nanoparticules d'argent dont le diamètre moyen est d'environ 15 nm. Nous avons montré dans ce chapitre l'importance de l'agitation de la solution colloïdale sur les caractéristiques des colloïdes produits. Elle permet de réduire considérablement la polydispersité en taille des nanoparticules et d'améliorer la répétabilité ainsi que la qualité des colloïdes produits durant l'ablation de la cible. Il a été également montré que l'influence observée de l'agitation de la solution sur la population nanoparticules et sa répétabilité est fortement liée au transfert de masse des nanoparticules et à l'interaction de ces nanoparticules avec le faisceau laser. Une partie importante de l'étude a été consacrée au rôle de la fluence laser sur l'évolution de la distribution de forme des nanoparticules. L'explication avancée sur cette évolution réside dans la présence simultanée de deux processus concurrents : un processus de fragmentation/coalescence se produit à haut régime de fluence près de la cible où la concentration des particules est élevée et un procédé de remodelage qui se produit au régime de fluence modérée dans la solution induisant une forte dispersion de taille des particules. La prédominance d'un processus par rapport à l'autre serait liée à la fois à la densité de nanoparticules et au volume irradié dans le régime considéré. Ces différents processus se déroulent de manière simultanée. La compréhension des mécanismes de formation de ces nanoparticules par le dispositif d'ablation laser en milieu liquide ont conduit à un autre dispositif cellule-cible basé sur l'irradiation horizontale d'une cible cylindrique mise en rotation à grande vitesse (300 tours/min à 2400 tours/min).

Nous avons montré que ce nouveau dispositif permet de générer de très petites nanoparticules sphériques d'argent de 2 nm à 6 nm dans l'eau pure qui seraient des nanoparticules primaires. La formation de ces petites nanoparticules pourrait être liée à l'effet sur la dynamique d'expansion de la bulle de cavitation sous les contraintes de cisaillement du liquide. Cette étude montre aussi que, la vitesse de rotation de la cible a un impact significatif tant sur le rendement de production que sur la répétabilité des expériences. Pour appuyer nos conclusions, des simulations 3D de dynamique des fluides ont été réalisées, montrant le mouvement du fluide en fonction de la vitesse de rotation de la cible.

## 4.6 Références

Aguirre, C. M., Moran, C. E., Young, J. F., & Halas, N. J. (2004). *Journal of Physical Chemistry B*, **108** (22), 7040–7045. [125](#)

Al-Azawi (2015). *Modern Applied Science*, **9** (6). [112](#)



- Amendola, V. & Meneghetti, M. (2009). *Physical chemistry chemical physics*, **11** (20), 3805–3821. [114](#)
- Barcikowski, S., Menendez-Manjon, A., Chichkov, B. N., Brikas, M., & Raciukaitis, G. (2007). *Applied Physics Letters*, **91** (8), 083113. [124](#), [146](#)
- Besner, S., Kabashin, A., Winnik, F., & Meunier, M. (2009). *Journal of Physical Chemistry C*, **113** (22), 9526–9531. [125](#)
- Boyer, P. & Meunier, M. (2012). *Journal of Physical Chemistry C*, **116**, 8014. [125](#), [134](#)
- Callegari, A., Tonti, D., & Chergui, M. (2003). *Nano Letters*, **3** (11), 15651568. [125](#)
- Chen, Y. H. & Yeh, C. S. (2002). *Colloids and Surfaces A*, **197** (133). [114](#)
- Climent, E., Simmonet, M., & Magnaudet, J. (2007). *Physics of Fluids*, **19**, 083301. [147](#)
- Compagnini, G., Messina, E., Cataliotti, R., Grillo, A., & Giaquinta, G. (2009). *Philosophical Magazine Letters*, **89**, 250. [110](#), [125](#)
- Couette, M. F. A. (1890). *Études sur le frottement des liquides*, . [146](#)
- Gabe, D. & Walsh, F. (1983). *Journal of Applied Electrochemistry*, **13** (3). [111](#), [145](#)
- Giorgetti, E., Muniz-Miranda, M., Marsili, P., Scarpellini, D., & Giammanco, F. (2012). *Journal of Nanoparticle Research*, **14**, 1–13. [112](#)
- Granqvist, C. G. & Buhrman, R. (1976). *Journal of Applied Physics*, **47**, 2200. [144](#)
- Hajiesmaeilbaigi, F. (2006). *The laser Physics Letters*, **3** (5), 252–256. [112](#)
- Hatling, T., Alaverdyan, Y., Wenzell, M. T., Kulloock, R., Kall, M., & Eng, L. M. (2008). *Journal of Physical Chemistry C*, **112** (13), 4920–4924. [125](#)
- Haynes, W. (2012). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, . [133](#)
- Kabashin, A. V. & Meunier, M. (2007). *Journal of Physics : Conference Series*, **59** (1), 354–359. [125](#)
- Kamat, P. V., Flumiani, M., & Hartland, G. V. (1998). *Journal of Physical Chemistry B*, **102** (17), 3123–3128. [133](#)
- Letfullin, R., George, T. H., Duree, G. C., & M, B. M. B. B. (2008). *Advances in Optical Technologies*, **251718**. [134](#)
- Li, X. & Lenhart, J. (2012). *Environmental Science and Technology*, **46**, 5378. [144](#)
- Link & El-Sayed, M. A. (1999). *Journal of Physical Chemistry B*, **103**, 8410. [125](#)
- Link, S., Burda, C., Mohamed, M. B., Nikoobakht, B., & El-Sayed, M. A. (2000). *Physical Review B*, **61** (9), 6086–6090. [125](#)
- Mafuné, F., Kohno, J., Takeda, Y., Kondow, T., & Sawabe, H. (2000). *Journal of Physical Chemistry B*, **104** (39), 9111–9117. [114](#), [124](#), [144](#)
- Mafuné, F., Kohno, J. Y., Takeda, Y., & Kondow, T. (2002). *Journal of Physical Chemistry B*, **106** (31), 7575–7577. [124](#), [125](#)
- Mendivil, M. (2014). *Microscopy : advances in scientific research and education*, . [113](#)
- Messina, E. (2010). *Radiation effects and defects in solids : Incorporating plasma science and plasma technology*, **165** (6-10), 579–583. [112](#)

- Murai, Y., Oiwa, H., & Takeda, Y. (2008). *Physics of Fluids*, **20**, 034101. [147](#)
- Nikolov, A. (2011). *Applied surface Science*, **257**, 5278–5282. [112](#), [114](#)
- Nikolov, A. (2012). *Applied Physics A*, **109**, 315–322. [112](#), [114](#)
- Nikov, R. (2012). *Applied Surface Science*, **258**, 9318–9322. [112](#), [114](#)
- Noguez, C. (2007). *Journal of Physical Chemistry C*, **111**, 3806. [129](#)
- Oseguera-Galindo, D. (2012). *Journal of Nanoparticles Research*, **14**, 1133. [113](#), [114](#)
- Prochazka, M., Mojzes, P., Stepanek, J., Vlckova, B., & Turpin, P.-Y. (1997). *Analytical Chemistry*, **69**, 5103. [110](#), [112](#), [124](#), [144](#)
- Pyatenko, A., Shimokawa, K., Yamaguchi, M., Nishimura, O., , & Suzuki, M. (2004). *Applied Physics A*, **79**, 803. [110](#), [113](#), [114](#)
- Pyatenko, A., Yamaguchi, M., & Suzuki, M. (2007). *Journal of Physical Chemistry C*, **111** (22), 7910–7917. [125](#), [144](#)
- Pyatenko A, Y. M. & M, S. (2009). *Journal of Physical Chemistry C*, **111**, 9078. [133](#)
- Rashidan, M. (2015). *Optical and Quantum Electronics*, **47**, 3729–3745. [112](#)
- Resano-Garcia, A., Battie, Y., Naciri, A. E., Akil, S., & Chaoui, N. (2015). *Journal of Chemical Physics*, **142**, 134108. [130](#), [134](#)
- Resano-Garcia, A., Battie, Y., Naciri, A. E., & Chaoui, N. (2016). *Nanotechnologie*, **27**, 215705. [144](#)
- Sajti, C. L., Sattari, R., Chichkov, B. N., & Barcikowski, S. (2010). *The Journal of Physical Chemistry C*, **114** (6), 2421–2427. [124](#)
- Simazine, A., Vorona, V., Kirichenko, N., & Shafeev, G. (2004). *Applied Physics A*, **79**, 1127. [144](#)
- Siskova, K. (2011). *The journal of physical chemistry C*, **11**, 5404–5412. [113](#)
- Solati, E. & Dorrnian, D. (2014). *Journal of Cluster Science*, . [113](#)
- Srnova, I. (1998). *Langmuir*, **14**, 4666–4670. [113](#)
- Streubel, R., Barcikowski, S., & Gökce, B. (2016). *Optics Letters*, **41** (7). [114](#)
- Takami, A., Kurita, H., & Koda, S. (1999). *Journal of Physical Chemistry B*, **103** (8), 1226–1232. [133](#)
- Talukder, A. (2010). *The European Physical Journal D*, **60**, 295–300. [113](#), [114](#)
- Tilaki, R. (2006). *Applied Physics A*, **84**, 215–219. [112](#), [114](#)
- Tsuji, T. (2002). *Applied Surface science*, **202**, 80–85. [113](#), [114](#), [124](#)
- Tsuji, T., Iryo, K., Nishimura, Y., & Tsuji, M. (2001). *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, **145** (3), 201–207. [110](#), [113](#), [114](#), [124](#), [144](#)
- Tsuji, T., Okazaki, Y., & Tsuji, M. (2008a). *Journal of Photochemistry and Photobiology AChemistry*, **194** (2-3), 247–253. [113](#)
- Tsuji, T., Thang, D., Okazaki, Y., Nakanishi, M., Tsuboi, Y., & Tsuji, M. (2008b). *Applied Surface Science*, **254**, 5224. [125](#)

- T.Tsuji (2003). *Applied Surface science*, **206**, 314–320. [113](#)
- Wagener, P., Ibrahimkuty, S., Menzel, A., Plech, A., & Barcikowski, S. (2012). *Applied Physics Letters*, **101**, 103104. [144](#)
- Wagener, P., Ibrahimkuty, S., Menzel, A., Plech, A., & Barcikowski, S. (2013). *Physical Chemistry Chemical Physics*, **15** (9), 3068–3074. [144](#)
- Yan, Z., Bao, R., Huang, Y., & Chrisey, D. B. (2010). *Journal of Physical Chemistry C*, **114**, 11370–11374. [124](#), [125](#)
- Zheng, X. L., Xu, W. Q., Corredor, C., Xu, S. P., An, J., Zhao, B., & Lombardi, J. R. (2007). *Journal of Physical Chemistry C*, **111** (41), 14962–14967. [125](#)

# Conclusion et perspectives

Ce manuscrit de thèse a été consacré à l'élaboration de nanoparticules métalliques par ablation laser en milieu liquide ainsi qu'à la détermination de leurs propriétés morphologiques et optiques. Les objectifs principaux ont été de développer d'une part un dispositif original d'ablation laser en milieu liquide et d'autre part de mettre en place des modèles optiques permettant l'interprétation des spectres optiques en tenant compte de la forme des nanoparticules. Ce travail de thèse est basé sur une forte synergie entre la synthèse des nanoparticules et la modélisation de leurs réponses plasmoniques. Une série de modèles optiques a été étudiée afin de modéliser correctement les caractéristiques optiques des nanoparticules. Pour cela, nous avons étudié dans un premier temps le cas de nanoparticules isolées sphériques et non sphériques. Il a été montré que la théorie de Mie permet de décrire la réponse plasmonique d'une nanoparticule sphérique isolée mais également d'une population de nanoparticules sphériques monodisperses. Pour les nanoparticules sphériques polydisperses, la théorie de Mie est modifiée pour tenir compte de la distribution de taille. La problématique de la distribution de forme des nanoparticules a été également abordée. Nous avons montré que la détermination de leurs réponses optiques nécessite de modifier la théorie des milieux effectifs généralement utilisée pour déterminer le comportement optique du mélange nanoparticules-matrice. Un modèle optique appelé SDEMT (« Shape Distributed Effective Medium Theory ») a été introduit pour simuler la fonction diélectrique et le coefficient d'absorption effectifs des mélanges. Nous avons montré également que le modèle SDEMT peut être appliqué aux échantillons présentant une distribution de forme bimodale. La distribution de forme est représentée dans un espace des paramètres de dépolarisation ou des paramètres de prolatité et oblatité ou bien de rapports d'aspect. Dans ces espaces, nous avons étudié les lieux géométriques de nanoparticules de différentes formes (sphériques, prolates, oblates) utilisés pour exploiter les distributions. Par ailleurs, nous avons défini des estimateurs comme les paramètres de sphéricité, d'oblatité, de prolatité et de dispersité afin de quantifier ces distributions. Les nanoparticules d'or et d'argent sont considérées comme sphériques lorsque leur paramètre de sphéricité est respectivement inférieur à 0.05 et à 0.09. De même une population de nanoparticules est monodisperse lorsque leur paramètre de dispersité tend vers 0. Nous avons montré par le biais de simulations qu'il est possible de prédire l'énergie et l'existence d'une bande de résonance plasmon connaissant la valeur moyenne des paramètres de dépolarisation. Et inversement, il est possible d'estimer la valeur des paramètres de dépolarisation à partir d'un spectre optique. Les simulations montrent également que les transitions interbandes dans l'UV sont peu affectées par la distribution de forme. Le coefficient d'absorption effectif à 4.5 eV dépend principalement de la fraction volumique en nanoparticules. Cette dernière peut être estimée à partir du coefficient d'absorption avec une erreur inférieure à 7 %. L'étude du domaine de validité du modèle SDEMT révèle son application avec succès pour les nanoparticules de diamètre compris entre 4 nm et 80 nm et dont la fraction volumique est inférieure à 30 %.

Le modèle a été testé sur des échantillons de nanoparticules en suspension dans un liquide ou formées dans une couche diélectrique. L'étude optique par spectroscopie d'extinction ou ellipsométrie a permis de déterminer plusieurs paramètres physiques via une modélisation poussée des spectres expérimentaux par le modèle SDEMT. Les paramètres déterminés sont les fractions volumiques, les distributions de facteurs de dépolarisation et de rapports d'aspect, les paramètres de sphéricité et de dispersité des nanoparticules,

et les fonctions diélectriques effectives des mélanges. Des informations pertinentes sur la distribution de forme des nanoparticules ont été ainsi obtenues par ce modèle. Le principal avantage de la méthode réside dans l'analyse d'un grand nombre de nanoparticules contrairement au MET. De plus les techniques de spectroscopie optique présentent l'avantage d'être non locales, non destructives et compatibles avec un suivi in situ et en temps réelle. L'étude des propriétés optiques par le modèle SDEMT constitue donc un outil d'analyse efficace de la morphologie et des réponses plasmoniques des nanoparticules métalliques.

Le modèle ainsi validé a été utilisé pour l'analyse des réponses optiques des nanoparticules obtenues par ablation laser via un dispositif développé pendant cette thèse. L'instrument a été réalisé et optimisé afin de répondre aux problématiques de la répétabilité, la reproductibilité et du rendement de production. Le dispositif mis en place est basé sur l'irradiation horizontale d'une cible cylindrique dans l'eau pure mise en mouvement par un agitateur disposé de manière coaxiale à la cible. Ce dispositif ainsi optimisé a été employé dans un premier temps à l'étude fine de l'influence de l'agitation de la solution colloïdale durant l'ablation laser sur les caractéristiques des colloïdes produits. Nous avons montré que l'agitation permet de réduire considérablement la polydispersité en taille des nanoparticules et d'améliorer la répétabilité ainsi que la qualité des colloïdes produits durant l'ablation de la cible. Sans agitation les résultats suggèrent fortement que l'énergie du laser atteignant la surface de la cible diminue en raison de son atténuation par les nanoparticules produites. En outre, ce système a permis d'établir une relation claire entre le sillon d'ablation de la cible et la qualité des solutions colloïdales générées. Ces résultats suggèrent que l'influence observée de l'agitation de la solution sur la population nanoparticules et sa répétabilité est fortement liée au transfert de masse des nanoparticules générées dans le massif et à l'interaction de ces nanoparticules avec le faisceau laser. Le rôle de la fluence de l'énergie laser sur l'évolution de la distribution de forme des nanoparticules a été clarifié. Cette évolution a été expliquée par la présence simultanée de deux processus concurrents : un processus de fragmentation/ coalescence se produit à haut régime de fluence près de la cible où la concentration des particules est élevée et un procédé de remodelage qui se produit au régime de fluence modérée dans la solution induisant une forte dispersion des particules. La prédominance d'un processus par rapport à l'autre serait lié à la fois à la densité de nanoparticules et au volume irradié dans le régime considéré. Ces différents processus se déroulent de manière simultanée.

Les conclusions tirées des expériences du montage initial, en s'appuyant sur les résultats de la modélisation des spectres d'extinction des solutions colloïdales par le modèle SDEMT, ont abouti à la mise au point d'un nouveau système d'ablation laser en milieu liquide basé sur l'irradiation horizontale d'une cible cylindrique mise en rotation à grande vitesse (300 – 2400 tours/min). Nous avons montré que ce nouveau dispositif permet de générer de très petites nanoparticules sphériques d'argent de 2 nm à 6 nm de diamètre dans l'eau pure. Elles sont très potentiellement des nanoparticules primaires. La formation de ces petites nanoparticules pourrait être liée à l'effet sur la dynamique d'expansion de la bulle de cavitation sous les contraintes de cisaillement du liquide. Cette étude montre aussi que, la vitesse de rotation de la cible a un impact significatif tant sur le rendement de production que sur la répétabilité des expériences. Pour appuyer nos conclusions, des simulations 3D de dynamique des fluides ont été réalisées, montrant le mouvement du fluide en fonction de la vitesse de rotation de la cible.

En résumé ce dispositif nous a permis d'élucider un certain nombre de mécanismes responsables de distributions en taille et en formes des nanoparticules. Ceci grâce à la modélisation fine des spectres optiques à l'aide de modèles originaux basés sur la théorie des milieux effectifs et prenant en compte ces distributions. La suite de ces travaux visera dans un premier temps à fonctionnaliser in situ des nanoparticules par des biopolymères simplement ajoutés au milieu liquide. Dans cette optique, nous projetons de fonctionnaliser ces nanoparticules par des biopolymères d'intérêt dans le domaine thérapeutique. L'influence de ces biopolymères sur la croissance des nanoparticules et leur fonctionnalisation seront étudiés par des mesures optiques en temps réel et par leur modélisation. Il s'agit donc de réaliser un diagnostic in situ de l'évolution de la forme et du taux de fonctionnalisation des nanoparticules durant l'ablation laser.

Dans un deuxième temps, des nanoparticules d'alliage Au-Ag de distributions en taille contrôlées se-

ront générées par ablation et fragmentation/croissance induites par laser en milieu liquide. Un certain nombre d'études récentes démontrent l'intérêt des nanoparticules d'alliage bimétallique Au-Ag dans le domaine biomédical car elles présentent à la fois une réponse plasmonique intéressante et une stabilité chimique accrue. La caractérisation des nanoparticules produites par les procédés d'ablation et fragmentation/croissance sera principalement menée par spectroscopie d'absorption in situ et par ellipsométrie spectroscopique.

## Annexe A

# Théorie de Maxwell-Garnett

Les fluctuations spatiales de la fonction diélectrique dans un milieu composite compliquent la description de la propagation d'une onde électromagnétique. L'étude du transport de cette onde électromagnétique dans les systèmes hétérogènes est devenue un sujet majeur et ceci dans le but de concevoir des matériaux à fort potentiel pour les dispositifs optiques [Veselago, 1968] [Pendry, 2000] [Schurig *et al.*, 2006]. Les propriétés optiques d'un milieu nanocomposite constitué d'un ensemble de nanoparticules noyées dans une matrice peuvent être modélisées en considérant la théorie des milieux effectifs [Maxwell-Garnett, 1904][Aspnes, 1982] [Egan & Aspnes, 1982] [Bohren & Huffman, 1983] [Berthier, 1988]. Différents modèles de milieux effectifs ont été proposés dans la littérature. La modélisation des propriétés optiques d'un milieu non homogène n'est pas si évidente, puisqu'il faut connaître l'arrangement exact des constituants du matériau. La plupart de ces modèles sont basés sur une approche quasi-statique [Kreibig & Vollmer, 1995] [Aspnes, 1982] [Bohren & Huffman, 1983] [Egan & Aspnes, 1982]. Les théories des milieux effectifs, ont été développées à partir des notions de champ local et de champ moyen [Kanaun & Levin, 2008] [Pecharroman & Iglesias, 1994]. Sous l'action d'un champ électrique externe, les nanoparticules se polarisent et forment des dipôles de moment dipolaire  $\vec{p}$ . D'un point de vue macroscopique, l'ensemble des dipôles donne lieu à une polarisation macroscopique du matériau. La polarisabilité du matériau est définie par :

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum \vec{p}_i = \frac{1}{V} \sum \alpha_i V_i \vec{E}_{local} = f \alpha \vec{E}_{local}, \quad (\text{A.1})$$

où  $f$  est la fraction volumique des nanoparticules et  $\alpha$ , la polarisabilité d'une nanoparticule.  $V$  et  $V_i$  sont respectivement le volume total et le volume des inclusions. Pour la polarisabilité, toutes les particules sont considérées de taille identique. De plus, par définition la polarisation volumique et la fonction diélectrique effective sont liées par la relation :

$$\epsilon_{eff} = \epsilon_h + \frac{|\vec{P}|}{|\vec{E}|}. \quad (\text{A.2})$$

Pour déterminer le champ local qui s'applique sur un dipôle, un système équivalent centré sur la nanoparticule sphérique (figure B.1) est mis en place. Le milieu extérieur est remplacé par un milieu effectif de polarisation volumique,  $\vec{P}$ , englobant une cavité sphérique, aussi appelée sphère de Lorentz, centrée autour de la nanoparticule.

Dans cette configuration,  $\vec{E}_{local}$  est le champ local incident sur la nanoparticule. Il est la somme du champ  $\vec{E}_{cav}$  et du champ  $\vec{E}$ , respectivement créée à l'interface de la cavité et dans le milieu effectif :

$$\vec{E}_{local} = \vec{E} + \vec{E}_{cav}. \quad (\text{A.3})$$

La figure B.2 représente l'ensemble des champs dans le système équivalent étudié. Sous l'action d'un champ appliqué  $\vec{E}_0$ , le matériau se polarise et donne naissance à un champ dépolarisant  $\vec{E}_1$ . Le champ

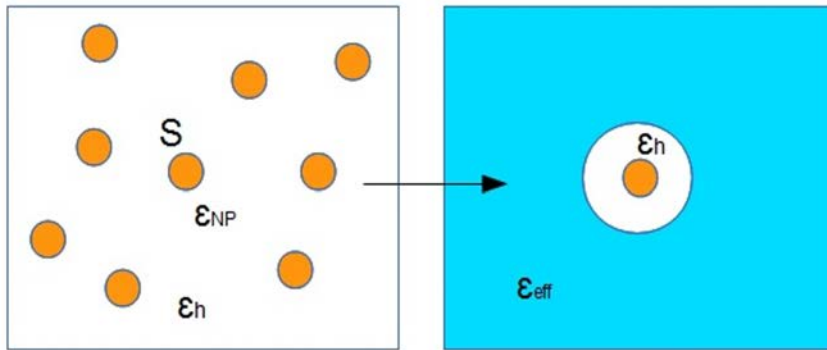


FIGURE A.1 – La loi de mélange de Maxwell-Garnett permet de décrire certains milieux composites comme un milieu homogène possédant des propriétés optiques effectives. A gauche, le système réel est composé de nanoparticules piégées dans une matrice. A droite, le système équivalent utilisé dans le calcul considère les champs appliqués à la sphère de Lorentz.

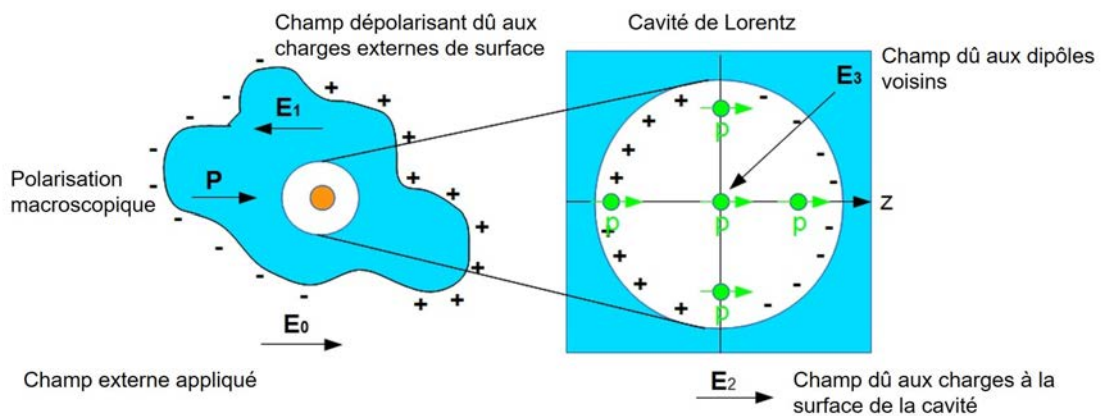


FIGURE A.2 – Schéma présentant les quatre contributions de champ. Le champ local s'appliquant au niveau d'une nanoparticule ainsi qu'à la cavité de Lorentz.



macroscopique vaut donc :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 + \vec{E}_1. \quad (\text{A.4})$$

Le champ de la cavité, au niveau microscopique, est considéré comme la somme du champ induit par les charges situées à la surface de la cavité,  $\vec{E}_2$  et du champ des dipôles dans la cavité,  $\vec{E}_3$  :

$$\vec{E}_{cav} = \vec{E}_2 + \vec{E}_3. \quad (\text{A.5})$$

Le champ  $\vec{E}_3$  est le seul qui dépend de la structure ou de l'organisation des nanoparticules dans la matrice. En considérant un ensemble de nanoparticules aléatoirement ordonnées ou ordonnées suivant un réseau cubique, le champ  $\vec{E}_3$  s'annule par symétrie au centre de la cavité. En prenant l'axe z orienté selon la direction de la polarisation du milieu, le champ  $\vec{E}_{cav}$  est donné par la relation :

$$\vec{E}_{cav} = \vec{E}_2 = \frac{\vec{P}}{3\epsilon_h}. \quad (\text{A.6})$$

Le champ local à l'intérieur de la cavité est donc [Ashcroft & Mermin, 2002] :

$$\vec{E}_{local} = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_h}. \quad (\text{A.7})$$

Pour obtenir la relation de Clausius-Mossotti [Berthier, 1993] [Aspnes, 1982][Tompkins & Irene, 2005], le champ électrique local de l'équation A.1 doit être remplacé par l'équation (A.7) :

$$\vec{P} = f\alpha\left(\vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_h}\right). \quad (\text{A.8})$$

La relation de Clausius-Mossotti est alors obtenue en combinant les équations (A.2 et A.8) :

$$\frac{f\alpha}{3\epsilon_h} = \frac{\epsilon_{eff} - \epsilon_h}{\epsilon_{eff} + 2\epsilon_h}. \quad (\text{A.9})$$

Cette formule relie la fonction diélectrique effective du milieu qui est une grandeur macroscopique à la polarisabilité des dipôles. La théorie établie par Maxwell Garnett [Maxwell-Garnett, 1904] est dérivée de la relation de Clausius-Mossotti [Berthier, 1993][Aspnes, 1982] [Tompkins & Irene, 2005]. Elle combine la relation de Clausius-Mossotti à la polarisabilité des nanoparticules sphériques. La polarisabilité d'une nanoparticule sphérique, dans le cadre de l'approximation quasi-statique, et en tenant compte des conditions de continuité à l'interface entre la nanoparticule et le milieu hôte [Kreibig & Vollmer, 1995] est égale à :

$$\alpha = 3\epsilon_h \frac{\epsilon_{NP} - \epsilon_h}{\epsilon_{NP} + 2\epsilon_h}, \quad (\text{A.10})$$

où  $\epsilon_{NP}$  et  $\epsilon_h$  sont respectivement les constantes diélectriques de la nanoparticule sphérique et du milieu hôte. La relation de Maxwell-Garnett est obtenue en combinant la polarisabilité d'une sphère et la relation de Clausius-Mossotti, équation (A.9 et A.10)[Aspnes, 1982] :

$$\frac{\epsilon_{eff} - \epsilon_h}{\epsilon_{eff} + 2\epsilon_h} = f \frac{\epsilon_{NP} - \epsilon_h}{\epsilon_{NP} + 2\epsilon_h}. \quad (\text{A.11})$$

Cette relation lie la constante diélectrique effective, à celles du milieu hôte et celles des nanoparticules. La taille de la nanoparticule n'intervient que dans la fonction diélectrique de la nanoparticule par le biais des effets de confinement intrinsèque. Cependant, le modèle de Maxwell-Garnett possède un domaine de validité limité : les nanoparticules doivent être sphériques, identiques, de taille inférieure à la longueur d'onde et diluées dans la matrice. En effets, les nanoparticules ne doivent pas interagir entre elles. Certains travaux affirment que la théorie de Maxwell-Garnett est valable pour  $f < 30\%$  [Salz *et al.*, 2002]. Ce modèle a

été aussi récemment étendu pour décrire les propriétés optiques de nanoparticules sphériques distribuées en tailles [Battie *et al.*, 2014].

## A.1 Références

- Ashcroft, N. & Mermin, N. (2002). *Physique des solides*, . III
- Aspnes, D. (1982). *Thin Solid Films*, **89**, 249. I, III
- Battie, Y., Naciri, A. E., Chamorro, W., & Horwat, D. (2014). *Journal of Physical Chemistry C*, **118** (4899). IV
- Berthier, S. (1988). *Annals of Physics*, **13** (503). I
- Berthier, S. (1993). *Optique des milieux composites*, . III
- Bohren, C. F. & Huffman, D. R. (1983). *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, . I
- Egan, W. & Aspnes, D. (1982). *Physical Review B*, **26**, 5313. I
- Kanaun, S. & Levin, V. (2008). *Self-Consistent Methods for Composites*, **1**. I
- Kreibig, U. & Vollmer, M. (1995). *Springer Series in Materials Science*, **25**. I, III
- Maxwell-Garnett, J. C. (1904). *Philosophical Transactions of the Royal Society*, **3**, 385–420. I, III
- Pecharroman, C. & Iglesias, J. (1994). *Physical Review B*, **49** (11), 7137–7147. I
- Pendry, J. (2000). *Physical Review Letters*, **85**, 3966–3969. I
- Salz, D., Wark, M., Baalman, A., Simon, U., & Jaeger, N. (2002). *The Journal of Physical Chemistry*, **4**, 2438–2442. III
- Schurig, D., Mock, J. J., Justice, B. J., Cummer, S. A., Pendry, J. B., Starr, A. F., & Smith, D. R. (2006). *Science*, **314** (5801), 977–980. I
- Tompkins, H. & Irene, E. (2005). *Handbook of ellipsometry*, . III
- Veselago, G. (1968). *Soviet Physics Uspekhi*, **10** (4). I

## Annexe B

# Ellipsométrie : présentation de la technique de caractérisation

Dans cette annexe, nous présentons la technique d'ellipsométrie spectroscopique en introduisant l'équation fondamentale de l'ellipsométrie ainsi que les angles ellipsométriques  $\psi$  et  $\Delta$ . Nous décrirons ensuite l'ellipsomètre à modulation de phase UVISSEL employé pendant cette thèse.

### B.1 Principe de l'ellipsométrie

L'ellipsométrie est une technique de caractérisation optique basée sur la mesure du changement de l'état de polarisation de lumière après réflexion sur la surface à analyser. Le principe de la méthode est donnée sur la figure B.1. La réflexion induit un déphasage des composantes du vecteur champ électrique ce qui entraîne un nouvel état de polarisation elliptique.

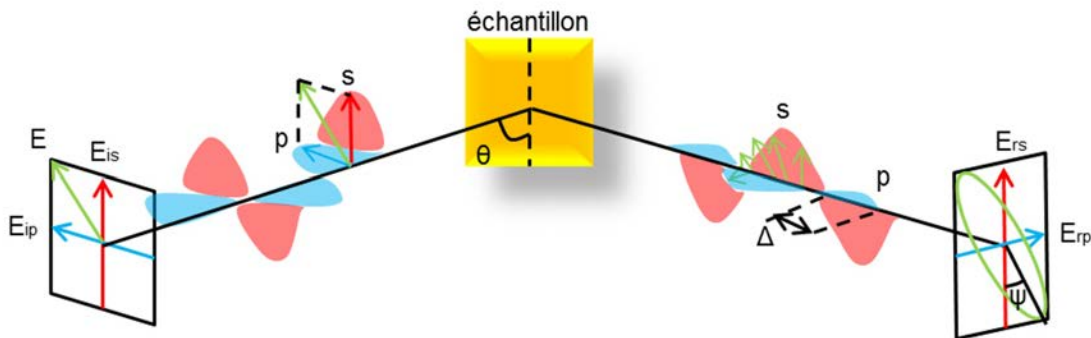


FIGURE B.1 – Schéma de principe de l'ellipsométrie : composantes parallèle et perpendiculaire du vecteur champ électrique incident ( $E_{ip}$ ,  $E_{is}$ ) et réfléchi ( $E_{rp}$ ,  $E_{rs}$ ) à la surface de l'échantillon.

L'équation fondamentale de l'ellipsométrie est donnée par [Azzam & Bashara, 1977] [Tompkins & Irene, 2005] [Fujiwara, 2007] :

$$\frac{\bar{r}_p}{\bar{r}_s} = \tan(\psi)e^{i\Delta}, \quad (\text{B.1})$$

où  $\psi$  et  $\Delta$  sont les angles ellipsométriques déduits directement à partir d'une mesure de la variation de polarisation entre les ondes incidente et réfléchi. Les coefficients de Fresnel complexes,  $\bar{r}_p$  et  $\bar{r}_s$ , sont ob-

tenus en écrivant les conditions de continuité aux interfaces des composantes tangentes des champs électriques incident et réfléchi. Peu importe le type d'ellipsomètre employé, la détermination des angles  $\psi$  et  $\Delta$  s'effectue à partir de la mesure du flux lumineux récolté par le système de détection.

## B.2 Ellipsomètre à modulation de phase UVISEL

Les études ellipsométriques ont été effectuées avec un ellipsomètre à modulation de phase (UVISEL, Horiba Scientific) (B.2). Ce type d'ellipsomètre module la polarisation à l'aide d'un modulateur photo-élastique. Les éléments optiques de l'UVISEL sont donnés dans la figure B.2. Cet ellipsomètre comprend :

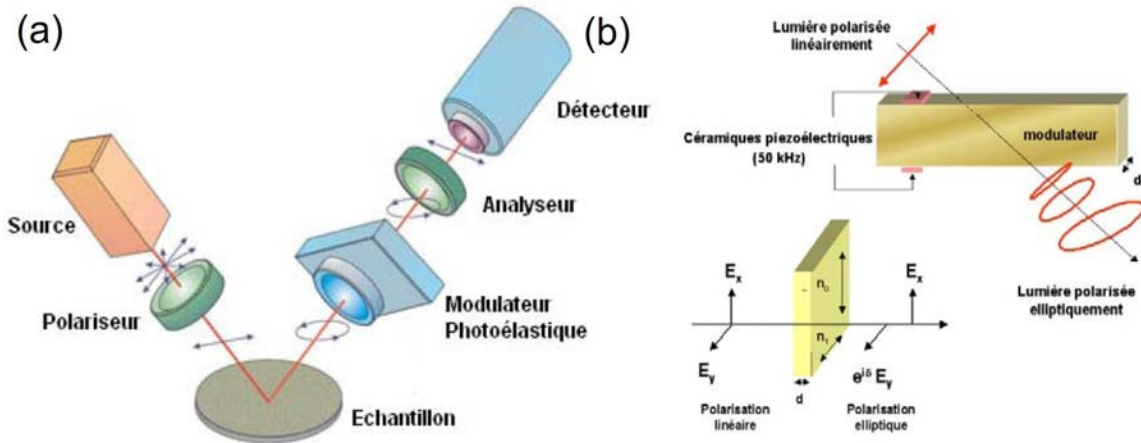


FIGURE B.2 – (a) Schéma de principe de l'ellipsomètre UVISEL à modulation de phase (Horiba Scientific) et (b) du modulateur photo-élastiques.

- une source lumineuse (lampe Xénon, 75W).
- un polariseur qui polarise linéairement le faisceau incident.
- un modulateur photo-élastique dont le schéma de principe est donné sur la figure B.2 (b). Ce composant optique permet de moduler la polarisation de la lumière. Il est composé d'un barreau de silice isotrope à l'équilibre auquel est appliquée une contrainte mécanique afin de modifier l'indice de réfraction suivant la direction de la contrainte. Généralement la contrainte est appliquée par un matériau piézoélectrique dont la fréquence d'oscillation est celle de la modulation. Ce changement entraîne un déphasage entre les composantes de polarisation  $E_x$  et  $E_y$  de l'onde traversant le milieu. L'onde qui est polarisée rectilignement en entrée du modulateur devient elliptique en sortie.
- un analyseur placé après le modulateur photo-élastique, permet l'analyse de l'état de polarisation du faisceau après réflexion.
- un système de détection composé d'un monochromateur et de deux détecteurs (photomultiplicateur et photodiode) couvrant la gamme 250 nm à 2100 nm.

Le photomultiplicateur détecte un signal lumineux périodique  $S(t)$  pouvant s'écrire sous la forme d'une série de Fourier :

$$S(t) = S_0 + S_1 \sin(\omega t) + S_2 \cos(\omega t) + \dots \quad (B.2)$$

Le formalisme de Jones permet d'obtenir l'intensité lumineuse  $I_d(t)$  reçue par le détecteur. Elle est égale au carré du champ électrique :

$$I_d(t) = |E|^2 = I_0 + I_s \sin \delta(t) + I_c \cos \delta(t) + \dots \quad (B.3)$$

avec  $\delta(t) = K \sin(\omega t)$  le déphasage induit par le modulateur photo-élastique. Le facteur  $K$  correspond à l'amplitude du déphasage et est définie par  $K = \frac{2\pi d(n_1 - n_0)}{\lambda_1}$  où  $d$  est l'épaisseur du barreau de silice. Les indices

de réfraction  $n_0$  et  $n_1$  correspondent aux axes du barreau de silice. Les équations précédentes permettent de déterminer les amplitudes de  $I_0$ ,  $I_s$  et  $I_c$  en fonction des angles ellipsométriques  $\psi$  et  $\Delta$  ainsi que des positions du polariseur, du modulateur et de l'analyseur données respectivement par les angles P, M et A

$$I_0 = 1 - \cos(2\psi)\cos(2A) + \cos(2(P-M))\cos(2M)(\cos(2A) - \cos(2\psi)) + \cos(2(P-M))\sin(2A)\sin(2M)\sin(2\psi)\cos(\Delta), \quad (\text{B.4})$$

$$I_s = \sin(2(P-M))\sin(2A)\sin(2\psi)\sin(\Delta), \quad (\text{B.5})$$

$$I_c = \sin(2(P-M))[\sin(2M)(\cos(2\psi) - \cos(2A)) + \sin(2A)\cos(2M)\sin(2\psi)\cos(\Delta)]. \quad (\text{B.6})$$

Selon les valeurs de P-M, M et A, plusieurs configurations de mesures sont possibles. Nous avons effectué les mesures en utilisant les angles suivants : P-M=45°, M=0° et A=45°. Dans ce cas nous avons :

$$I_0 = 1, \quad (\text{B.7})$$

$$I_s = \sin(2\psi)\sin\Delta, \quad (\text{B.8})$$

$$I_c = \sin(2\psi)\cos\Delta. \quad (\text{B.9})$$

Bien que l'ellipsométrie soit une méthode indirecte nécessitant une étape de modélisation, celle-ci est non destructive, sans contact et les mesures sont rapides et simples. Après modélisation, les mesures permettent de déterminer les propriétés géométriques du film et les propriétés optiques comme son indice de réfraction et sa fonction diélectrique complexe.

### B.3 Références

Azzam, R. & Bashara, N. (1977). *Ellipsometry and polarized light*, **69**, 2137. [V](#)

Fujiwara, H. (2007). *Spectroscopic Ellipsometry-Principles and Applications*, . [V](#)

Tompkins, H. & Irene, E. (2005). *Handbook of Ellipsometry*, . [V](#)

