



Etude expérimentale et théorique des propriétés optiques de nanocomposites plasmoniques fabriqués par irradiation laser et sous flux solaire concentré

Elie Nadal

► To cite this version:

Elie Nadal. Etude expérimentale et théorique des propriétés optiques de nanocomposites plasmoniques fabriqués par irradiation laser et sous flux solaire concentré. Physique [physics]. Université de Perpignan, 2017. Français. NNT : 2017PERP0029 . tel-01681353v1

HAL Id: tel-01681353

<https://theses.hal.science/tel-01681353v1>

Submitted on 11 Jan 2018 (v1), last revised 15 Jan 2018 (v2)

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.

THÈSE

Pour obtenir le grade de
Docteur

Délivré par
UNIVERSITE DE PERPIGNAN VIA DOMITIA

Préparée au sein de l'école doctorale
Energie Environnement E² (ED 305)

Et de l'unité de recherche
**PROMES (PROcédés Matériaux et Energie Solaire)
CNRS, UPR 8521**

Spécialité : Physique

Présentée par **Elie NADAL**

**Etude expérimentale et théorique des propriétés
optiques de nanocomposites plasmoniques
fabriqués par irradiation laser et sous flux solaire
concentré**

Soutenue le 27/11/2017 devant le jury composé de

F. TESTARD, Chercheur CEA, NIMBE, Paris Saclay
A. EN NACIRI, Professeur, ICPM, Lorraine
C. AMIENS, Professeur, LCC, Toulouse
F. MASSINES, Directeur de recherche, PROMES
L. LAVERDANT, Maître de conférence, ILM, Lyon
M. RESPAUD, Professeur, LPCNO, Toulouse
H. KACHKACHI, Professeur, UPVD/PROMES
D.S. SCHMOOL, Professeur, GEMAC, Versailles

Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur
Examineur
Directeur
Co-directeur

Remerciements

Je remercie tout d'abord les deux directeurs de PROMES que j'ai eu l'occasion de côtoyer, Gilles Flamant et son récent successeur, Alain Dolet, pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire. Je leur suis par ailleurs reconnaissant du temps et de la considération qu'il ont su m'accorder.

Je remercie mon directeur, Hamid Kachkachi, pour m'avoir accueilli dans son équipe dès mon stage de master, et m'avoir accompagné tout au long de cette aventure. Ce ne fut pas toujours facile, et je le remercie pour sa patience, sa ténacité et sa droiture, qui sont des valeurs de plus en plus rares de nos jours. Je pense être un étudiant assez dispersé et difficile à encadrer, et sa rigueur m'a aidé à garder le cap au long de ces trois années. Je le remercie également pour toutes nos discussions, et pour sa passion de la physique, qu'il m'a fait partager à chacune de nos entrevues.

Je remercie également David Schmool, mon co-directeur, qui a su me faire confiance, et m'a laissé beaucoup de latitude pour la mise en place des montages expérimentaux, ce qui a été très formateur pour moi. Sa bonne humeur générale est par ailleurs une qualité très appréciable.

Merci aux membres de mon équipe, qui m'ont accueilli et m'ont offert une vraie place malgré mon statut temporaire de doctorant. Je dois aussi remercier plus particulièrement Noémi, qui a pris part à mes réflexions et a grandement contribué à l'avancée de mes travaux pendant ces trois années. Elle a été pour moi comme une troisième encadrante sur le plan de la recherche, mais également une collègue avec qui j'ai pu m'épanouir sur le plan humain.

Un grand merci également à tous les techniciens du laboratoire, et plus particulièrement à Manu, Jean-Jacques, Gilles et Hervé, qui m'ont aidé et conseillé pour la conception et la réalisation des montages expérimentaux.

Je remercie également Hervé Glénat, qui s'occupe de l'AFM, et avec qui j'ai passé énormément de temps durant ces trois années à tenter d'observer ces fameuses nanoparticules. Il m'a souvent accompagné dans mes réussites et mes déceptions, sa contribution à ces travaux est considérable.

Je suis également plein de gratitude pour nos collaborateurs du LPCNO à Toulouse, Laurent Peres Katerina Soulantica et Marc Respaud, qui m'ont également soutenu et aidé tout au long de la thèse.

J'ai en particulier apprécié leur grande disponibilité et leur apport scientifique, notamment pour ce qui concerne la partie synthèse de ces travaux.

Je remercie l'ensemble des membres du laboratoire PROMES, et en particulier tous ceux que j'ai eu le plaisir de côtoyer à la table du midi. Si ce laboratoire est un lieu où il fait bon vivre comme travailler, c'est en grande partie grâce aux qualités et aux (fortes) personnalités des gens qui y travaillent et lui donnent vie.

J'ai une pensée particulière pour Françoise, Marie-Agnès et Vincent, avec qui j'ai eu de nombreuses discussions, autant pour partager mes moments de réussite que dans les difficultés. Ils m'ont toujours soutenu au long de ces trois années.

Je remercie bien sûr l'ensemble des doctorants du laboratoire et des stagiaires que j'ai côtoyé. Au cours des trois années, certains sont partis et d'autres sont arrivés, c'est un roulement perpétuel auquel moi aussi j'ai pris part, et à travers lequel j'ai fait beaucoup de belles rencontres. Je leur souhaite à tous un futur joyeux et une vie riche.

Je remercie toute ma famille qui m'a toujours soutenu depuis mon plus jeune âge. C'est leur amour qui m'a donné ma confiance en moi et la force de mener à bien les tâches que j'entreprends. Cette thèse est certainement l'une des plus importantes.

Enfin, je remercie ma compagne Emilie et mes enfants Victor et Luna, qui eux aussi, d'une certaine manière, ont vécu cette thèse avec moi. J'ai d'ailleurs commencé officiellement la thèse un mois après la naissance de Victor, et cette expérience scientifique a eu lieu simultanément avec la découverte du rôle de père. J'ai énormément appris durant ces trois années, qui furent intenses, à la fois scientifiquement mais aussi sur la vie en général. J'ai toujours fait de mon mieux et j'espère avoir été à la hauteur. Je les aime de tout mon cœur, et je les remercie encore une fois pour l'amour et la joie qu'ils m'apportent chaque jour.

Sommaire

Introduction générale	8
1 Généralités sur les plasmons	14
1.1 La plasmonique : de la naissance d'un phénomène aux applications.....	14
1.1.1 Description phénoménologique des plasmons dans les nanoparticules.....	16
1.1.2 Description théorique simple du plasmon : le modèle dipolaire	18
1.2 Simulations des propriétés optiques de nanostructures plasmoniques complexes	25
1.2.1 Théorie de Mie.....	25
1.2.2 Méthodes numériques usuelles.....	26
1.2.3 Description des propriétés optiques de nanocomposites plasmoniques.....	36
1.3 Illustrations des propriétés optiques des nanoparticules plasmoniques dans leur diversité avec MNPBEM	38
1.3.1 Influence du métal.....	39
1.3.2 Influence de la forme des nanoparticules	40
1.3.3 Influence de l'environnement.....	42
1.3.4 Effets du couplage entre nanoparticules.....	44
2 Fabrication de nanocomposites plasmoniques.....	46
2.1 Les méthodes de fabrication standard	46
2.1.1 Approche technologique : la lithographie électronique.....	47
2.1.2 Fabrication par voie chimique: la synthèse inorganique.....	49
2.1.3 Préparation d'un matériau nanocomposite à partir de nanoparticules obtenues par voie chimique.....	50
2.2 Les approches de synthèse <i>in situ</i>	52
2.2.1 Formation de nanocomposite par dépôt en phase vapeur.....	53
2.2.2 Réduction de précurseurs métalliques <i>in situ</i> dans des couches de polymère	54
2.3 Bilan global des différentes techniques de fabrication de nanocomposites plasmoniques – quels enjeux ?.....	59
2.3.1 Contrôler l'organisation spatiale des nanoparticules dans la couche de polymère.....	60
2.3.2 Contrôler la taille, la forme et l'orientation des nanoparticules dans le polymère	61
2.4 Première méthode de fabrication: synthèse de réseaux de nanoparticules d'or <i>in situ</i> dans des films polymères par interférométrie laser	62
2.4.1 Préparation des films dopés au sel d'or par spin-coating.....	64
2.4.2 Photo-réduction par interférence laser.....	68
2.4.3 Croissance des nanoparticules par recuit thermique.....	73

2.5	Deuxième méthode de fabrication : synthèse <i>in situ</i> de nanoparticules sous rayonnement solaire concentré.....	75
2.5.1	Principe de la synthèse de nanocomposite plasmonique sous flux solaire concentré	76
2.5.2	Préparation des films dopés au sel d'or et d'argent par spin-coating	76
2.5.3	Montage expérimental pour l'irradiation sous flux solaire concentré	78
3	Outils expérimentaux et théoriques développés pour l'étude des nanocomposites plasmoniques	86
3.1	Outils expérimentaux.....	86
3.1.1	Montages expérimentaux pour les caractérisations optiques.....	86
3.1.2	Méthodes d'analyse structurale.....	94
3.2	Outils théoriques et numériques	100
3.2.1	Extensions du modèle de Maxwell Garnett.....	100
3.2.2	Simulation semi-analytique avec GDCALC.....	109
3.2.3	Comparaison des modèles de MG pour prédire les propriétés optiques de nanocomposites plasmoniques.....	116
3.2.4	Exemple de simulation des propriétés optiques d'un réseau	121
4	Mesures et modélisation des propriétés optiques des réseaux de nanoparticules d'or fabriqués par irradiation laser	124
4.1	Analyse physique détaillée des étapes de la formation d'un réseau.....	124
4.1.1	Photo-réduction laser et profil de diffraction	124
4.1.2	Formation des nanoparticules et du réseau de surface par recuit.....	128
4.1.3	Propriétés optiques : résonance plasmon et efficacité de diffraction	130
4.2	Effet de la concentration en or sur la formation des réseaux	133
4.2.1	Procédure d'irradiation.....	134
4.2.2	Effet de la concentration sur la morphologie des réseaux.....	137
4.2.3	Propriétés optiques : évolution des spectres d'absorption.....	139
4.2.4	Propriétés optiques : efficacité de diffraction	141
4.2.5	Effet de la durée d'irradiation sur la formation des réseaux.....	143
4.3	Simulations des propriétés optiques des réseaux.....	147
4.3.1	Simulations des zones irradiées avec un faisceau gaussien (non organisées).....	148
4.3.2	Simulations des réseaux de nanoparticules d'or.....	153
4.4	Conclusion du chapitre	159
5	Mesures et modélisation des propriétés optiques des films nanocomposites obtenus par irradiation solaire	162

5.1	Analyse physique détaillée de la formation de nanocomposites plasmoniques sous rayonnement solaire concentré.....	162
5.1.1	<i>Etude générale des processus de formation des nanoparticules sous irradiation solaire concentrée.....</i>	162
5.2	Effet du flux d'irradiation : contrôle de la taille des nanoparticules.....	173
5.3	Effet de la concentration en métal dans les composites.....	186
5.3.1	<i>Nanocomposites Ag/PVA.....</i>	186
5.3.2	<i>Nanocomposites Au/PVA.....</i>	188
5.4	Fabrication de nanocomposites magnétiques sous irradiation solaire concentrée.....	190
5.5	Conclusion du chapitre	193
	Conclusion générale et perspectives.....	196
6	Annexes.....	204
6.1	Réseaux de nanoparticules d'or : effet des paramètres expérimentaux.....	204
6.1.1	<i>Effet de la température et du mode de recuit.....</i>	204
6.1.2	<i>Effet du pas du réseau</i>	206
6.1.3	<i>Effet du flux d'irradiation sur des composites Au/PMMA.....</i>	208
6.2	Simulations des propriétés optiques des réseaux : optimisations des paramètres	210
6.2.1	<i>Détermination du paramètre h_1.....</i>	210
6.2.2	<i>Ajustement précis de l'amplitude des réseaux</i>	213
6.2.3	<i>Ajustement de la distribution de taille</i>	214
6.3	Fabrication de nanocomposites magnétoplasmoniques.....	218
6.3.1	<i>Fabrication de nanocomposites alignés sous champ magnétique</i>	218
6.3.2	<i>Propriétés magnéto-optiques des nanocomposites Au/Co : rotation Faraday</i>	225
7	Références	232
	Production scientifique.....	244
	Publications.....	244
	Communications.....	245

Introduction générale

Les avancées technologiques de ces vingt dernières années ont permis l'émergence d'une nouvelle branche de recherche à part entière, les Nanosciences. Ce sont les progrès gigantesques réalisés en termes de microscopie qui ont permis aux physiciens et aux chimistes de commencer à appréhender le nano-monde, afin de mieux le comprendre. A l'heure actuelle, les laboratoires de recherche produisent chaque jour de nouveaux matériaux nano-structurés, présentant des propriétés toujours plus originales et fascinantes. Afin de franchir la prochaine étape, à savoir l'intégration de certains de ces matériaux dans les applications de demain, il est nécessaire de développer à la fois des outils et des méthodes de caractérisation pour les fabriquer à moindre coût et comprendre les phénomènes qui les gouvernent. Parmi les nombreux candidats fraîchement sortis des laboratoires, les matériaux nanocomposites font partie des plus prometteurs. En effet, ces derniers, qui découlent de l'incorporation de nanostructures dans une matrice, exhibent de nouvelles propriétés mécaniques, électriques, magnétiques et optiques qui n'existent pas à l'état naturel.

Parmi ces nanocomposites, les nanocomposites plasmoniques, qui sont constitués à base d'inclusions de métaux nobles, possèdent des propriétés optiques et électriques tout à fait remarquables. Ces propriétés résultent du fait que les électrons de conduction des métaux, lorsqu'ils sont confinés dans des nanostructures, peuvent participer à des excitations appelées **plasmons de surface localisés**. Ces excitations, qui correspondent à des oscillations résonantes du gaz d'électrons dans les nanoparticules sous l'effet d'un rayonnement, modifient drastiquement la façon dont elles interagissent avec la lumière, notamment dans la gamme du spectre visible. Plus précisément, lorsqu'une nanoparticule plasmonique est excitée à sa résonance plasmon, on observe une augmentation significative de sa capacité à absorber l'énergie électromagnétique, qu'elle redistribue dans son environnement direct par l'émission d'ondes évanescentes très intenses. Elle agit alors comme un nano-concentrateur de l'énergie électromagnétique et également comme source d'électrons très énergétiques. Ce sont essentiellement ces deux propriétés qui font des nanostructures plasmoniques des candidats de choix dans de nombreux domaines d'applications comme l'optique, la bio-détection, l'optoélectronique, le photovoltaïque et même le domaine très récent des nano-générateurs. Afin de pouvoir exploiter ces propriétés, il est nécessaire de pouvoir mettre en forme ces nanostructures métalliques afin de synthétiser des matériaux massifs. On rentre alors dans le monde de la nanofabrication, où l'imagination des chercheurs n'a guère de limites. Parmi les deux grandes familles d'approches de fabrication possibles, il y a celles qu'on pourrait dire « de physicien » comme, par exemple, la lithographie électronique associée à toutes les techniques

de dépôt usuelles, ou les approches « de chimistes », qui impliquent la synthèse des nanostructures via des processus chimiques. Dans le premier cas, on obtient directement un matériau ayant une structure contrôlée, mais on est en général limité à de faibles surfaces et les coûts de fabrication peuvent être significatifs. Dans la seconde approche, les nanostructures sont le plus souvent synthétisées en solution, ce qui est beaucoup moins coûteux, mais se pose alors la problématique de l'insertion et de l'organisation des nanostructures dans une matrice, opérations qui peuvent s'avérer très délicates, voire impossibles. De nombreuses approches ont été développées pour surmonter ces difficultés, l'une des plus prometteuses étant la synthèse *in situ* de nanoparticules dans des matrices de polymère. L'idée est de synthétiser directement les nanoparticules dans les matériaux afin de ne pas avoir besoin de les y incorporer par la suite. Cette synthèse se fait en général en dopant la matrice polymère en précurseurs métalliques durant sa préparation, lesquels sont ensuite réduits par un apport d'énergie extérieur qui engendre également la formation des nanoparticules. Les principaux avantages de cette approche sont, d'une part, le fait qu'il n'y a plus à incorporer les nanostructures dans la matrice, et d'autre part, la simplicité de mise en œuvre et le très faible coût. De plus, cette technique est compatible avec la synthèse sur de grandes surfaces. Ces attributs sont essentiellement dûs à l'utilisation de matrices de polymère, qui sont très faciles à manipuler et à mettre en forme. La contrepartie de ce type de synthèse, contrairement aux autres approches est le fait qu'il est plus difficile d'obtenir une organisation spécifique des nanostructures, comme pour la lithographie, ou bien de contrôler la morphologie des nanoparticules, comme dans la synthèse organique. Or, comme nous allons le voir, ces deux aspects, que sont la distribution spatiale des nanoparticules dans la matrice et leur morphologie, vont avoir une influence décisive sur la réponse plasmonique du système et sur ses propriétés optiques globales. C'est donc dans ce contexte que se positionnent ces travaux de thèse dont les objectifs principaux sont les suivants :

1. Le développement de nouvelles techniques de synthèse *in situ* afin de pouvoir contrôler la distribution spatiale et la morphologie des nanoparticules formées dans la matrice polymère.
2. Le développement d'outils expérimentaux et théoriques qui permettent de caractériser ces systèmes et d'en prédire les propriétés optiques.

Ce projet, financé par l'Université de Perpignan Via Domitia, le laboratoire PROMES et par une bourse Ministérielle, s'insère dans l'axe de recherche du laboratoire « Développement de surfaces à propriétés optiques contrôlées », en vue notamment d'applications en photovoltaïque, photocatalyse ou pour le solaire à concentration. Un des challenges principaux est la conception de matériaux ayant une sélectivité spectrale ajustable et qui sont actifs dans la gamme du visible afin d'optimiser les processus d'absorption et de conversion de l'énergie solaire. Dans ce contexte, notre

choix s'est porté naturellement vers les nanocomposites plasmoniques sous formes de couches minces, qui possèdent les caractéristiques requises pour répondre à ces problématiques. Nous précisons, cependant, que le but de ces travaux n'est pas d'optimiser des nanocomposites pour une application donnée. En effet, il s'agit ici d'une étude amont dont les objectifs sont de comprendre les propriétés optiques de nanocomposites plasmoniques, afin de pouvoir mieux les contrôler. Pour y parvenir, il est nécessaire d'une part d'étudier et de maîtriser les processus de formation des nanoparticules *in situ* dans les films polymères, et d'autre part de développer des approches théoriques (analytiques et numériques) pour calculer leur propriétés optiques.

Dans le chapitre 1, nous commencerons par introduire les bases théoriques permettant de comprendre ce qu'est un plasmon de surface localisé dans une nanoparticule métallique. Nous décrirons ensuite les différentes approches numériques qui existent pour modéliser et calculer la réponse optique de systèmes plasmoniques. Enfin nous illustrerons l'effet de différents paramètres comme le métal dont sont constituées les nanoparticules, leur taille, leur forme, ou leurs interactions mutuelles sur leurs propriétés optiques.

Le chapitre 2 sera consacré à la fabrication de nanocomposites plasmoniques. Nous commencerons par une revue de la littérature afin de souligner les problématiques actuelles et les défis à relever. Nous décrirons ensuite en détail les deux méthodes de fabrication par synthèse *in situ* qui ont été développées durant cette thèse. Celles-ci ont pour point commun d'être fondées sur l'utilisation d'un rayonnement pour initier et contrôler la synthèse *in situ* des nanoparticules dans les films polymères. Nous verrons que la première de ces méthodes, basée sur une irradiation laser, a pour objectif principal l'organisation de nanostructures dans le film, alors que la seconde, employant une irradiation avec un rayonnement solaire concentré, a pour but le contrôle de la morphologie des nanoparticules.

Le chapitre 3 constitue la «boîte à outils» qui a été mise en place pendant la thèse, et qui permet de caractériser et modéliser les propriétés optiques des nanocomposites fabriqués. Il est organisé en deux parties qui correspondent aux outils expérimentaux et théoriques. On commencera par la description des différents montages expérimentaux qui ont été mis au point pour la mesure de propriétés optiques et également des méthodes de caractérisation structurales qui ont été utilisées pour observer la distribution spatiale et la morphologie des nanoparticules. La seconde partie du chapitre abordera les différents outils de modélisation et de simulation que nous avons utilisés et développés pour calculer et interpréter les propriétés optiques des nanocomposites mesurées expérimentalement.

Les chapitres 4 et 5 présentent les résultats que nous avons obtenus respectivement par les deux techniques de fabrication et constituent donc le cœur de la thèse. Nous y étudierons, de manière systématique, les propriétés optiques et structurales des nanocomposites fabriqués afin d'analyser les corrélations entre elles. Cette analyse sera complétée par des simulations qui permettront d'enrichir la compréhension des phénomènes observés et de tester la validité des modèles utilisés.

Enfin, nous effectuerons une synthèse globale des résultats obtenus et aborderons plusieurs perspectives de recherches ouvertes par ces travaux.

Glossaire

Grandeurs Physiques :

E_0 : Amplitude du champ électrique (N.C^{-1})

B_0 : Amplitude du champ magnétique (T)

θ_F : Angle de rotation Faraday (degrés)

h : Constante de Planck (J.s)

n : Densité électronique (m^{-3})

λ : Longueur d'onde (m)

m^* : Masse électronique effective (kg)

Λ : Pas du réseau (généralement en μm)

ϵ_0 : Permittivité du vide (F.m^{-1})

ϵ_m : Permittivité diélectrique de la matrice (F.m^{-1})

ϵ_{incl} : Permittivité des inclusions (nanoparticules) (F.m^{-1})

ϵ_{eff} : Permittivité effective (nanocomposite) (F.m^{-1})

ω_p : Pulsation plasma (s^{-1})

α_p : Polarisabilité ($\text{C.m}^2.\text{V}^{-1}$)

$w\%$: Pourcentage en masse

$V\%$: Pourcentage en volume

R : Rayon de la nanoparticule (nm)

k : Vecteur d'onde (m^{-1})

Abréviations :

MG : Modèle de Maxwell-Garnett

MGc : Modèle Maxwell-Garnett avec l'effet de confinement

MMG : Modèle de Mie-Maxwell-Garnett

MMGc : Modèle de Mie-Maxwell-Garnett avec l'effet de confinement

MMM : Modèle Modifié de Mie-Maxwell-Garnett prenant en compte de la distribution de taille des nanoparticules

MMMg : Modèle Modifié de Mie-Maxwell-Garnett prenant en compte de la distribution de taille des nanoparticules et de l'effet de confinement

TEM : Microscopie Electronique à Transmission

MEB : Microscopie Electronique à balayage

AFM : Microscopie à Force Atomique

1 Généralités sur les plasmons

Dans ce chapitre, nous commencerons par donner un bref historique des plasmons dans le domaine des sciences et nous ferons un tour d'horizon leurs nombreuses applications. Nous introduirons ensuite les notions sous-jacentes à la physique des plasmons dans les nanoparticules métalliques. Pour cela, nous donnerons tout d'abord une description phénoménologique des plasmons afin de souligner la nature des principes physiques mis en jeu, puis nous mettrons en équation le phénomène à travers le modèle simple de l'approximation dipolaire.

Nous présenterons ensuite un résumé des théories plus avancées permettant de décrire avec plus de précision les propriétés optiques de nanostructures plasmoniques complexes. Nous mettrons l'accent en particulier sur les méthodes numériques les plus utilisées en plasmonique de nos jours et nous introduirons la théorie des milieux effectifs, qui permet de traiter, dans une approche analytique, le cas spécifique des nanocomposites plasmoniques.

Enfin, nous terminerons ce chapitre par une série de simulations qui permettront d'illustrer les notions physiques introduites et de se faire une idée plus concrète des spécificités des excitations plasmoniques dans les nanostructures métalliques. Nous orienterons ces simulations vers l'objectif principal de cette thèse, à savoir l'étude de leurs propriétés optiques.

1.1 La plasmonique : de la naissance d'un phénomène aux applications

Les plasmons, qui se définissent comme une oscillation cohérente du gaz d'électrons libres présents dans un matériau métallique, ont été prédits pour la première fois par Pines et Bohm en 1951 dans des matériaux massifs [1]–[3]. Par la suite, il a été démontré qu'il était possible de générer des excitations plasmoniques, appelés plasmons de surface propagatifs (PSP) à l'interface entre un métal et un diélectrique. L'observation expérimentale de ces PSP requiert cependant des conditions d'irradiation spécifiques. On retient en particulier les travaux d'Otto et Kretschmann, qui ont utilisé le principe de la réflexion totale dans un prisme sur lequel est déposée une couche mince d'or pour exciter des plasmons de surface propagatifs [4], [5]. Enfin, il existe une troisième sorte de plasmons, appelés plasmons de surface localisés qui naissent de l'interaction résonante entre une onde électromagnétique et une nanostructure métallique dans laquelle les électrons de conduction sont confinés [6]. On observe notamment ces excitations dans les nanoparticules métalliques à base de métaux nobles comme l'or ou l'argent, ces derniers ayant la particularité de pouvoir développer ces excitations dans la gamme du spectre visible. De ce fait, ces nanoparticules vont conférer aux matériaux dans lesquels elles sont incorporées des propriétés optiques tout à fait surprenantes.

L'histoire des nanoparticules d'or en particulier est très riche. Elles apparaissent dans de nombreuses œuvres d'art depuis des centaines d'années, la plus connue étant la fameuse coupe de Lycurgue datant du IV^{ème} siècle de l'ère moderne. Les artistes et alchimistes utilisaient alors des recettes tenues secrètes pour la préparation de ces matériaux, le plus souvent caractérisés par une couleur rubis très vive, sans savoir qu'ils structuraient alors la matière dans l'infiniment petit, et exploitaient de ce fait une physique d'une grande richesse. Il a fallu attendre les développements de la synthèse inorganique de nanoparticules d'or, initiée notamment par Turkevitch en 1951 [7] et poursuivis par Frens au début des années 1970 [8], [9], puis surtout l'avènement de méthodes de caractérisation permettant d'observer le « nanomonde », comme la microscopie électronique, pour que les nanoparticules fassent réellement leur entrée dans le monde des sciences. Par la suite, les approches « bottom-up » ou « top-down » se sont multipliées pour la fabrication de matériaux nano-structurés. Dans les dernières décennies, la recherche en plasmonique n'a cessé de se développer et reste encore extrêmement prolifique.

Aujourd'hui, les plasmons ont donné lieu à des applications dans de nombreux domaines de recherche. Un de ces domaines est la photonique, qui est basée, entre autres, sur l'utilisation de nanostructures métalliques pour guider et contrôler la lumière à l'échelle nanométrique. Un des objectifs principaux sur le long terme serait notamment de remplacer les électrons par des photons dans les ordinateurs pour les faire fonctionner à la vitesse de la lumière [10]. En biologie et en médecine, les plasmons sont utilisés comme bio-détecteurs extrêmement sensibles [11], [12], mais aussi de plus en plus comme moyen thérapeutique, notamment pour la diffusion contrôlée de médicaments dans le corps ou la destruction de cellules cancéreuses [13]. Enfin, dans les domaines de l'énergétique et de l'environnement, l'utilisation des propriétés d'exaltation et de confinement du champ électromagnétique que permettent les nanostructures plasmoniques sont très prometteuses. En effet, leur grande efficacité dans la gamme du spectre visible permet notamment d'envisager de nouvelles approches pour la conversion et l'utilisation du rayonnement solaire [14]. En photocatalyse par exemple, l'association de nanoparticules plasmoniques à des semi-conducteurs est une approche efficace pour la dépollution de l'eau par voie solaire [15], [16]. Dans le photovoltaïque, il a été montré que l'incorporation de nanostructures plasmoniques dans les cellules solaires permet d'augmenter leur rendement de plusieurs manières différentes [17], [18]. Enfin, si on s'intéresse plus particulièrement aux nanocomposites plasmoniques qui font l'objet de cette thèse, ils possèdent également de nombreuses applications. En effet, dans la branche du solaire organique, i.e. des cellules solaires à base de polymères, l'insertion de nanoparticules métalliques constitue une des solutions les plus prometteuses pour augmenter à la fois le rendement et la durée de vie des dispositifs [19]–[22]. Les nanocomposites plasmoniques permettent également des avancées en

optoélectronique, où ils servent au développement d'une nouvelle génération de phototransistors à très bas coût [23], [24]. Dans le domaine du solaire à concentration, ils constituent également une piste intéressante comme revêtements de surface sélectifs [25]. Enfin, il a été démontré très récemment que les nanocomposites plasmoniques peuvent être utilisés dans le domaine émergent des nano-générateurs [26].

Ayant pris un peu de recul sur le sujet et mis en évidence l'importance de la plasmonique dans le paysage scientifique actuel, nous allons entreprendre de décrire ce qu'est réellement une excitation plasmonique dans une nanoparticule.

1.1.1 Description phénoménologique des plasmons dans les nanoparticules

Considérons une nanoparticule sphérique soumise à un champ électromagnétique oscillant à la fréquence ν . Pour simplifier la discussion dans cette partie introductive, nous allons supposer que la taille de la nanoparticule est suffisamment petite pour considérer le champ électrique comme étant homogène à l'échelle de celle-ci, c'est ce qu'on appelle *l'approximation quasi-statique*. Cette hypothèse est valable si la taille de la nanoparticule est petite devant la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique incident. Concrètement, cela revient à négliger le déphasage du champ électrique qui peut exister entre une zone et une autre de la nanoparticule, ou en d'autres termes, la notion de propagation. Le champ électromagnétique appliqué est constitué d'un champ électrique et d'un champ magnétique oscillant. Ces champs mettent en mouvement les électrons de conduction dans la nanoparticule respectivement via la force de Coulomb et la force de Lorentz. Sachant que l'effet du champ magnétique est alors complètement négligeable par rapport à celui du champ électrique [27], nous nous consacrerons seulement à ce dernier. Sous l'action de la force de Coulomb, les électrons entrent dans un mouvement d'oscillation dont la fréquence est imposée par le champ électrique exciteur. On a donc un déplacement cohérent du nuage électronique au sein de la nanoparticule qui suit les variations du champ électrique. Lorsque le ce dernier est à son amplitude maximale, on observe une polarisation de la nanoparticule, illustrée Fig. 1. Cette polarisation est générée par la séparation de charge induite par le déplacement du nuage électronique chargé négativement par rapport aux charges positives fixes du réseau d'atomes dont est constituée la nanoparticule. L'électrostatique nous apprend alors qu'il apparaît spontanément un champ, dit dépolarisant, qui tend à s'opposer à la séparation de charge induite par le champ exciteur. En effet, selon la Fig.1, on peut assimiler la nanoparticule à un condensateur chargé au sein duquel apparaît un champ électrique. On sait alors que la distribution du champ entre les armatures d'un condensateur dépend fortement de sa forme, mais aussi de la distance entre ses

armatures. En d'autres termes, la valeur de ce champ est propre au condensateur. Il en est de même pour la nanoparticule. Chaque forme de nanoparticule correspond à un certain champ dépolarisant.

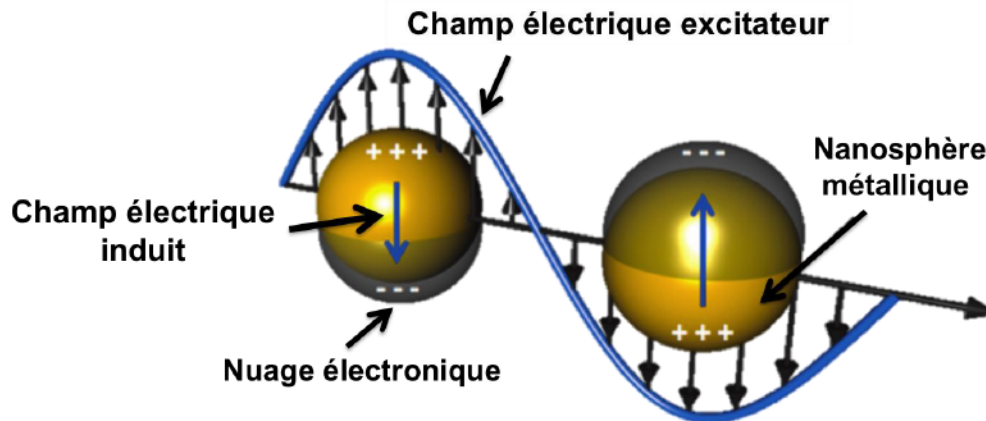


Figure 1: Oscillation du nuage électronique dans une nanoparticule métallique sous l'effet d'une onde électromagnétique.

Si on poursuit l'analogie, il faut également s'intéresser à la dynamique de charge du condensateur. En effet, le circuit électrique est ici la nanoparticule elle-même, et la capacité des charges à s'y déplacer dépend également de la nature intrinsèque du matériau qui la constitue, en l'occurrence un métal. Même si les électrons de conduction dans un métal sont supposés « libres », en première approximation, leur mouvement est en réalité contraint par leur environnement. Le modèle de Drude décrit cette contrainte comme une force de frottement visqueux qui s'applique aux électrons et qui se retranscrit, *in fine*, dans ce qu'on appelle la permittivité diélectrique. Comme son nom l'indique, cette permittivité traduit la capacité des charges à se mouvoir dans un milieu donné. Cette mobilité dépend directement de la vitesse de déplacement que l'on essaie d'imposer aux charges, c'est-à-dire en d'autres termes, de la fréquence d'oscillation de la force électromotrice (ici le champ électrique). De plus, comme les électrons peuvent s'accumuler à la surface de la nanoparticule et que leur fonction d'onde dépasse les limites géométriques de cette dernière, le milieu environnant la nanoparticule, caractérisé par sa permittivité diélectrique, a également une influence importante sur leur capacité à se mouvoir.

Qu'est ce que le plasmon dans tout cela ? Si l'on récapitule les phénomènes qui viennent d'être décrits, on peut résumer en disant que le champ électrique incident met en mouvement les électrons de la nanoparticule à une certaine fréquence. La capacité des électrons à se mouvoir à cette fréquence dépend de la nature du matériau, de la forme de la nanoparticule et de son environnement. Expérimentalement, on observe alors que si on fait varier la fréquence d'oscillation du champ exciteur, on peut trouver une **gamme de fréquences pour laquelle le mouvement des**

électrons est maximal, ou en d'autres termes, le transfert de l'énergie électromagnétique de l'onde vers une énergie cinétique des électrons est maximal. C'est ce qu'on appelle résonance plasmon. C'est la plage de fréquences pour laquelle l'ensemble des paramètres qui influencent la dynamique des électrons dans la nanoparticule va s'accorder de manière à donner aux électrons une mobilité maximale.

Une autre façon de décrire ce phénomène serait de dire, qu'à la résonance, les propriétés intrinsèques de la nanoparticule et de son environnement, i.e. l'environnement diélectrique des électrons, tendent à annihiler l'effet du champ dépolarisant. Par conséquent, les électrons sont virtuellement libres de se déplacer, comme s'ils étaient dans le vide.

C'est la raison pour laquelle les nanoparticules sont capables d'absorber une très grande quantité d'énergie électromagnétique à la résonance plasmon.

Nous allons à présent aborder la seconde particularité des plasmons de surface localisés, qui est leur façon de redistribuer cette grande quantité d'énergie stockée, essentiellement sous forme radiative. Ces notions étant moins intuitives, nous allons introduire le formalisme simple du modèle dipolaire pour les illustrer.

1.1.2 Description théorique simple du plasmon : le modèle dipolaire

Nous allons maintenant reprendre l'analyse précédente en mettant en équation les principes que l'on a évoqués. Nous utiliserons les notations suivantes. Soit une nanoparticule métallique sphérique de permittivité diélectrique ϵ et de rayon $R \ll \lambda$, la longueur d'onde du rayonnement incident. La permittivité du milieu environnant est notée ϵ_m . Le champ peut alors être considéré homogène à l'échelle de la nanoparticule et on le notera $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(\omega t)$ avec ω sa pulsation.

a. Polarisation de la nanoparticule sous l'effet d'un champ électrique

On utilise alors l'approximation dipolaire qui revient à considérer la nanoparticule comme un dipôle de moment dipolaire $\mathbf{p} = \alpha \mathbf{E}$, où α est la polarisabilité de la nanoparticule. La polarisabilité traduit la capacité de la nanoparticule à se polariser, i.e. aux électrons de celle-ci de se déplacer, sous l'effet d'un champ électrique. Dans le cas d'une sphère, cette polarisabilité a pour expression [27]

$$\alpha_p = 4\pi R^3 \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \quad (1.1)$$

Cette relation est parfois appelée formule de Clausius-Mossoti. On constate déjà ici le lien qui existe entre la polarisabilité et la nature du milieu, et plus précisément les permittivités diélectriques de la nanoparticule métallique et de l'environnement, sur lesquelles nous reviendrons dans le paragraphe (c) de cette section. On voit également apparaître la notion de résonance, qui a lieu lorsque que l'on annule le dénominateur dans l'Eq. (1.1). Dans le cas d'une sphère, la position de cette résonance est indépendante de la taille de la nanoparticule¹.

b. Effet de la forme sur la résonance

Afin d'évaluer l'effet de la forme, on peut appliquer la même approche pour calculer la polarisabilité d'une nanoparticule ellipsoïdale qui s'exprime comme suit [6]

$$\alpha_p^i = \frac{4}{3}\pi a_1 a_2 a_3 \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon_m + L_i(\epsilon - \epsilon_m)} \quad (1.2)$$

où α_p^i désigne la polarisabilité de l'ellipsoïde le long de l'axe i et les a_i les longueurs des demi-axes. On appelle L_i le facteur dépolarisant le long de l'axe i . Dans le cas d'un ellipsoïde allongé, on a $a_1 = a_2 < a_3$, et on peut alors montrer que [6]

$$L_3 = \frac{1 - e^2}{e^2} \left[\frac{1}{2e} \ln \left(\frac{1 + e}{1 - e} \right) - 1 \right] \quad (1.3)$$

où

$$L_1 = L_2 = \frac{1 - L_3}{2}, \quad (1.4)$$

et

$$e = \sqrt{1 - \left(\frac{a_1}{a_3} \right)^2} \quad (1.5)$$

Désigne l'excentricité. Si on considère la relation (1.2), on constate désormais que la condition de résonance dépend directement du facteur dépolarisant. De ce fait, on a deux résonances possibles

¹ Ce résultat, propre au modèle dipolaire, est valable seulement pour des nanoparticules de petite taille.

pour une ellipse selon que le champ électrique exciteur $\mathbf{E}$ est appliqué selon le petit axe ou le grand axe de l'ellipsoïde. En d'autres termes, la modification du rapport d'aspect permet de contrôler la position de la résonance plasmon d'une nanoparticule. Nous verrons à la section 1.2.2 (p.23) que si les formes sphériques et ellipsoïdales sont solubles analytiquement, l'étude de géométries plus complexes nécessite l'utilisation de méthodes numériques.

c. Influence de la nature du matériau et de l'environnement: la permittivité diélectrique

Comme nous l'avons remarqué, la polarisabilité et, en particulier, la position de la résonance (pôle de la polarisabilité), dépend principalement de la permittivité de la nanoparticule et du milieu environnant. La connaissance de ces permittivités est donc primordiale. Dans le cadre de cette thèse, le milieu environnant sera systématiquement décrit par une permittivité diélectrique constante ou dont les variations sont très faibles dans la gamme du spectre visible. Pour ce qui est des nanoparticules, le modèle le plus couramment utilisé pour décrire la permittivité diélectrique des métaux est le modèle de Drude, que nous allons maintenant introduire. Comme nous l'avons évoqué dans l'analyse phénoménologique ci-dessus, il s'agit de modéliser la dynamique électronique au sein du métal en présence d'un champ appliqué. Considérons un électron de la nanoparticule de charge e et de masse effective m^* ². On introduit alors une force phénoménologique de frottement $-m^*\gamma\mathbf{v}$ où γ est le coefficient d'amortissement et $\mathbf{v}$ la vitesse de l'électron. Cette force regroupe tous les effets d'amortissement que les électrons peuvent subir au sein de le métal (défaut dans le réseau cristallin, interaction avec les phonons, ...)³.

En appliquant le principe fondamental de la dynamique à un électron dans la nanoparticule, on obtient

$$m^* \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = -m^* \gamma \frac{d\mathbf{r}}{dt} - e \mathbf{E} \quad (1.6)$$

où $\mathbf{r}$ est le déplacement de l'électron. On résout facilement cette équation en passant dans le plan complexe, ce qui conduit à

² La masse effective permet de prendre en considération les effets induits par la géométrie du réseau atomique.

³ Le coefficient d'amortissement est généralement interprété comme l'inverse du temps caractéristique de retour à l'équilibre d'un électron lorsqu'il est soumis à une perturbation impulsionnelle de type Dirac.

$$\mathbf{r} = \frac{e\mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}}{m^*} \frac{1}{\omega^2 + i\gamma\omega} . \quad (1.7)$$

On peut alors utiliser cette expression pour calculer la polarisation par unité de volume, soit

$$\mathbf{P} = -ner, \quad (1.8)$$

où n correspond à la densité d'électrons de conduction dans le métal. Cette expression suppose que la polarisation est homogène dans tout le volume de la nanoparticule, ou en d'autres termes, que tous les électrons se comportent de la même manière, c'est-à-dire qu'ils possèdent la même phase. Cela nous permet de déduire le déplacement diélectrique

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \epsilon_0 \epsilon_r(\omega) \mathbf{E} = \epsilon_0 \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \right) \mathbf{E}, \quad (1.9)$$

où l'on voit apparaître la permittivité diélectrique du métal

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_0 \epsilon_r(\omega) = \epsilon_0 \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \right) \quad (1.10)$$

avec la pulsation plasma $\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m^* \epsilon_0}}$, qui dépend directement de n et m^* , caractéristiques à chaque matériau. C'est le résultat obtenu dans (1.10) que l'on appelle communément modèle de Drude. Ce modèle permet de décrire relativement bien la réponse optique de l'or ou de l'argent dans la gamme du visible [28]. Cependant, ce modèle ne prend pas en considération les excitations électroniques correspondant aux transitions inter-bandes. En conséquence, il n'est pas adapté pour décrire le comportement de l'or en dessous de 450 nm et de l'argent en dessous de 350 nm, domaines pour lesquels ces transitions apparaissent [29]. Afin de pallier ce problème, on utilise généralement des données tabulées de la permittivité qui ont été mesurées par Johnson et Christy [28] ou encore Palik [30]. Les différences entre le modèle de Drude et les valeurs expérimentales de Johnson et Christy pour l'argent sont données dans la Fig.2.

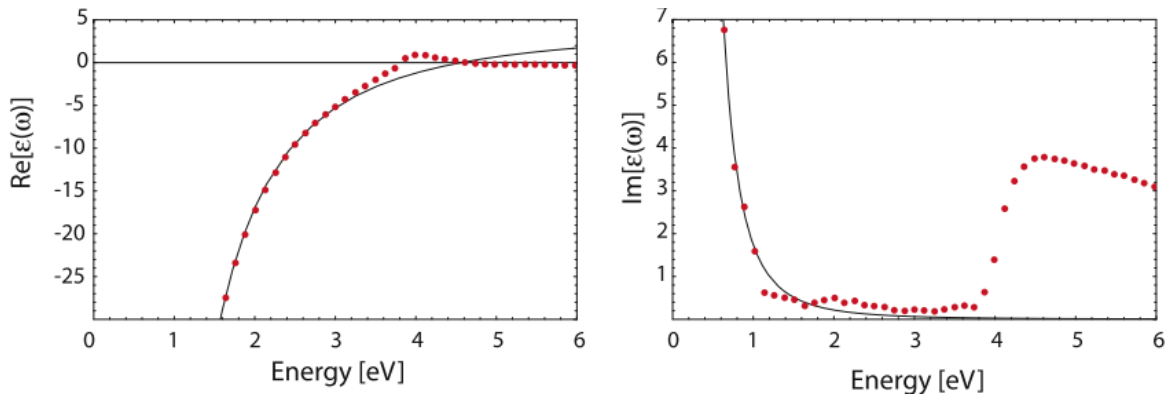


Figure 2: Partie réelle et partie imaginaire de $\epsilon(\omega)$ pour l'argent. Comparaison entre le modèle de Drude (courbe noire continue) et les valeurs expérimentales de Johnson et Christy [28] (courbe rouge en pointillés).

d. Réponse optique: les sections efficaces optiques

Ayant défini le modèle de base permettant de retranscrire la réponse spectrale des nanoparticules, nous pouvons décrire leur réponse optique globale, c'est-à-dire la façon dont elles absorbent et diffusent le rayonnement électromagnétique. Pour cela, on introduit les sections efficaces optiques. On différenciera la section efficace d'absorption C_{abs} de la section efficace de diffusion C_{scat} ; on utilise aussi la section efficace d'extinction C_{ext} , égale à la somme des deux autres. Ces grandeurs s'expriment en m^2 et correspondent respectivement aux rapports entre la puissance absorbée P_{abs} , ou la puissance diffusée P_{scat} par la nanoparticule et l'intensité de l'onde incidente I_{inc} . Elles sont données par les relations suivantes

$$C_{abs} = \frac{P_{abs}}{I_{inc}}, \quad (1.11)$$

$$C_{scat} = \frac{P_{scat}}{I_{inc}}, \quad (1.12)$$

et

$$C_{ext} = C_{scat} + C_{abs}. \quad (1.13)$$

Dans le cadre du modèle dipolaire, on peut montrer que ces sections efficaces peuvent être directement exprimées à partir de la polarisabilité α de la nanoparticule [31]. Dans le cas d'une sphère cela donne

$$C_{abs} = k \operatorname{Im}\{\alpha\} = 4\pi k R^3 \operatorname{Im}\left\{\frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m}\right\} \propto \frac{R^3}{\lambda} \quad (1.14)$$

$$C_{scat} = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2 = \frac{8\pi}{3} k^4 R^6 \left| \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \right| \propto \frac{R^6}{\lambda^4} \quad (1.15)$$

où $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ est le vecteur d'onde de l'onde incidente. On constate deux choses :

- La conservation du caractère résonant de la réponse optique, qui donne lieu à la résonance plasmon.
- Le rôle important de la taille de la nanoparticule dans la répartition de l'énergie contenue dans l'onde incidente entre l'absorption et la diffusion.

En effet, on constate que dans le cas où $R \ll \lambda$, c'est-à-dire pour des nanoparticules de petite taille, ayant un diamètre inférieur à 30 nm, c'est l'absorption qui domine. A l'inverse, c'est la diffusion qui devient prépondérante pour des particules de taille plus grande.

L'étude des sections efficaces est très importante dans la mesure où elles nous permettent d'obtenir directement la forme et l'amplitude de la résonance plasmon d'un système donné. Ce sont également des grandeurs qui peuvent être directement comparées à des spectres expérimentaux.

e. Rayonnement de la nanoparticule : champ proche et champ lointain

Il reste encore une autre propriété fondamentale lorsqu'on s'intéresse au plasmons de surface localisés et à leurs applications. Elle réside dans la distribution du champ rayonné par les nanoparticules. Ce champ peut s'exprimer à partir du moment dipolaire $\mathbf{p}$ de la particule [27] de sorte que le champ diffusé dans la direction $\mathbf{n} = \frac{\mathbf{r}}{\|\mathbf{r}\|}$ par un dipole placé en $\mathbf{r} = \mathbf{0}$ est donné par

$$\mathbf{E}_{scat}(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi \varepsilon_0} \frac{e^{ikr}}{r} \left\{ k^2 [(\mathbf{n} \times \mathbf{p}) \times \mathbf{n}] + \frac{1}{r} \left(\frac{1}{r} + ik \right) \frac{[3\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{p}) - \mathbf{p}]}{r} \right\} e^{-i\omega t} \quad (1.16)$$

On peut alors définir deux zones. La première zone, dite de champ proche, correspond à la région où $kr \ll 1$, et l'expression du champ diffusé peut être simplifiée en

$$\mathbf{E}_{scat}(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi \varepsilon_0} \frac{[3\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{p}) - \mathbf{p}]}{r^3} e^{-i\omega t} \quad (1.17)$$

Ce champ est représenté à la Fig. 3.a. On constate que ce champ prend la forme d'une onde non propagative (le temps et l'espace sont découplés) et qu'il décroît très rapidement lorsqu'on s'éloigne de la nanoparticule, c'est un champ dit confiné. D'un point de vue physique, cela signifie qu'une partie de l'énergie électromagnétique incidente est redistribuée de manière concentrée dans une zone très localisée autour de la nanoparticule. En ce sens, la nanoparticule permet de concentrer une partie du champ électromagnétique absorbé dans de faibles volumes, que l'on appelle communément « points chauds ».

Dans la seconde zone, pour $kr \gg 1$, dite zone de champ lointain, le champ diffusé se simplifie en

$$\mathbf{E}_{scat}(\mathbf{r}) = \frac{k^2}{4\pi \varepsilon_0} \frac{(\mathbf{n} \times \mathbf{p}) \times \mathbf{n}}{r} e^{i(kr - \omega t)} \quad (1.18)$$

Ce champ est représenté à la Fig. 3.b. On constate que, contrairement au champ proche, le champ lointain est un champ propagatif. En tant que tel, il est donc mesurable et observable par des moyens classiques comme la spectroscopie de champ lointain. Concernant la forme du diagramme de rayonnement, on remarque qu'il est très similaire à celui d'une antenne radio, à la différence près qu'on considère ici une antenne nanométrique qui interagit avec le rayonnement visible. Il a été montré notamment qu'il est possible de guider le rayonnement en travaillant sur la forme et la disposition des nanostructures. On parle alors de nano-antennes [32].

Ce sont ces propriétés particulières permettant le contrôle en termes d'amplification, de localisation et de direction du champ électromagnétique, qui font des nanostructures plasmoniques un outil extrêmement puissant pour « dompter la lumière ». En particulier, ces concepts sont utilisés systématiquement dans le domaine de la photonique.

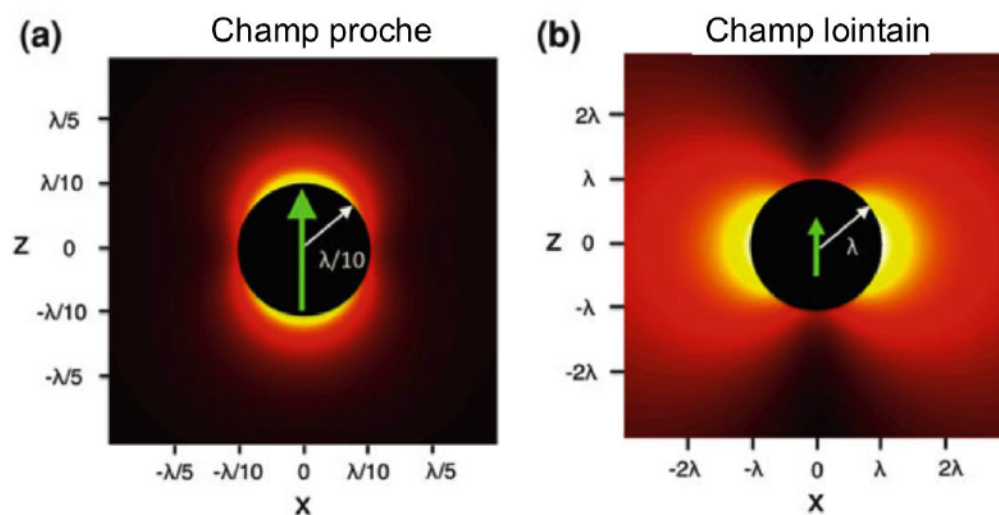


Figure 3: (a) Carte de champ proche (a) et de champ lointain (b) diffusé par une nanoparticule.

Nous venons de voir que, malgré sa simplicité, le modèle dipolaire permet de décrire de manière phénoménologique nombre des propriétés originales des plasmons dans les nanoparticules. Il s'avère donc utile certaine pour raisonner et appréhender la physique d'une nanoparticule métallique dans une situation donnée. Cependant, cette approche, basée sur l'approximation quasi-statique, ne permet pas la prise en compte des phénomènes temporels et du déphasage. Elle n'est pas non plus adaptée au traitement de cas plus complexes, et en particulier le cas de géométries avancées. Dans ce genre de situation, des théories plus élaborées, ou même des approches de résolution numérique sont nécessaires.

1.2 Simulations des propriétés optiques de nanostructures plasmoniques complexes

Dans cette section, nous allons nous intéresser aux méthodes permettant de décrire les propriétés optiques de nanostructures plasmoniques complexes. De manière générale, la connaissance des propriétés optiques d'un système repose sur la connaissance du champ électromagnétique en tout point de l'espace, et cette information est donnée par la résolution des équations de Maxwell. Nous allons donc décrire rapidement les théories qui permettent d'y parvenir et les méthodes numériques associées. Nous commencerons par l'étude de nanostructures isolées mais pouvant présenter des géométries complexes, puis nous aborderons également la question de la description de matériaux composites à bases de nanoparticules plasmoniques (assemblées de nanoparticules) via la théorie des milieux effectifs.

1.2.1 Théorie de Mie

Malgré le fait que les nanoparticules étaient utilisées depuis l'antiquité, il a fallu attendre le début du 20^{ème} siècle pour commencer à vraiment comprendre la nature des principes physiques mis en jeu. Historiquement, les premiers développements théoriques permettant la description des propriétés optiques des nanoparticules d'or ont été menés par Maxwell-Garnett en 1904 [33] puis par Mie en 1908 [34]. Nous allons rapidement décrire l'approche de Mie qui permet de prendre en compte l'effet de la taille pour calculer les sections efficaces optiques de nanoparticules sphériques. Nous reviendrons sur les travaux de Maxwell-Garnett qui traitent de la description de matériaux composites à la fin de cette section.

La vitesse de la lumière étant finie, l'interaction d'une onde propagative avec une nanoparticule peut entraîner des effets de déphasage. En effet, lorsque la taille d'une nanostructure soumise à une excitation optique s'approche de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde du rayonnement, le champ ressenti par celle-ci n'est pas homogène dans l'espace. Dans ce cas, le calcul des propriétés optiques du système nécessite forcément la résolution exacte des équations de Maxwell. La théorie de Mie est une des seules approches analytiques qui le permet, mais elle se limite au cas de sphères dont on peut faire varier le diamètre⁴. Cette théorie s'appuie sur l'utilisation des symétries et d'une description du champ électromagnétique sous forme de développement multipolaire en

⁴ Une extension de la théorie de Mie qui est la théorie de Mie-Gans a également été développée pour la description de nanoparticules ellipsoïdales [164].

harmoniques sphériques. Les détails de la dérivation des équations sont donnés dans [35]. *In fine*, on obtient l'expression des sections efficaces de diffusion C_{scat} et d'extinction C_{ext}

$$C_{scat} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1)(|a_1^2| + |b_1^2|), \quad (1.19)$$

$$C_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1)\text{Re}(a_1 + b_1), \quad (1.20)$$

où k est le vecteur d'onde et a_1 et b_1 sont les coefficients de Mie qui dépendent du diamètre de la nanoparticule et de l'indice de réfraction complexe du métal et du milieu environnant [35].

Etant donné que nous ne l'utiliserons pas dans le cadre de cette thèse, nous sommes limités ici à en faire une description très brève. Elle est cependant incontournable dans la mesure où elle constitue une référence pour la validation des différentes méthodes numériques qui ont été développées pour calculer les propriétés optiques de nanoparticules plasmoniques complexes, et que nous allons maintenant décrire.

1.2.2 Méthodes numériques usuelles

La description théorique des plasmons a donné lieu à de très nombreux développements, mais on peut cependant identifier trois méthodes numériques qui sont aujourd'hui les plus utilisées dans la littérature :

- **DDA : Discrete Dipole Approximation**
- **FDTD : Finite Difference Time Domain**
- **BEM : Boundary Element Method**

La première approche, DDA, qui est aussi la plus ancienne, se démarque des deux autres dans la mesure où elle ne se fonde pas sur la résolution des équations de Maxwell, comme c'est le cas pour FDTD et BEM. Nous allons maintenant décrire les principes sur lesquels reposent ces trois méthodes numériques.

a. Discrete Dipole Approximation

Cette méthode a été introduite pour la première fois par Purcell et Pennypacker en 1973 [36] pour étudier la diffusion de la lumière par des poussières présentes dans les nuages interstellaires d'une taille allant de quelques nanomètres à quelques microns et possédant une géométrie arbitraire. L'idée de cette approche est de modéliser la nanostructure par une assemblée de dipôles localisés sur un réseau régulier, voir Fig. 4.

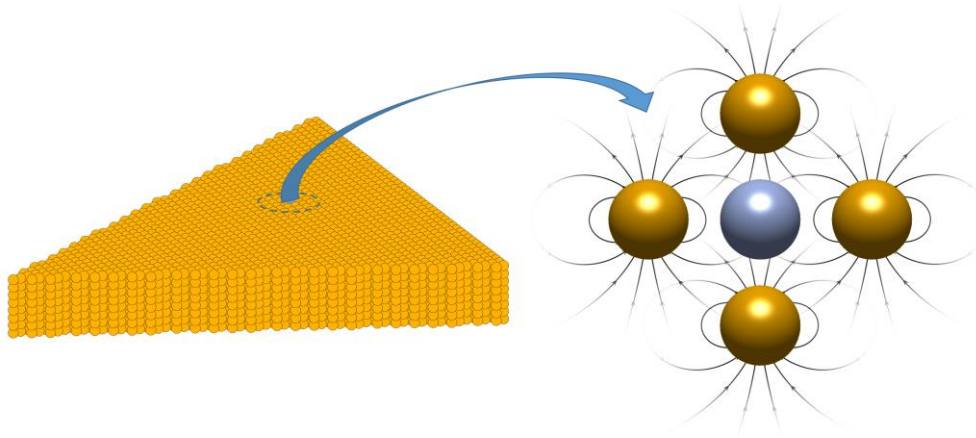


Figure 4: Exemple de modélisation d'un nano-prisme par une assemblée de dipôles élémentaires dans le cadre de la méthode DDA. (D'après Andreas Trügler, [37])

Il est alors possible de décrire une nanostructure ayant une forme quelconque en adaptant la distribution des dipôles dans l'espace. D'un point de vue physique, chaque dipôle est défini par sa polarisabilité (formule de Clausius Mossotti, Eq. (1.1)), de telle manière que l'on transforme le problème complexe qu'est la résolution des équations de Maxwell pour un système arbitraire en une étude du couplage dans une assemblée de dipôles interagissant entre eux et avec un champ extérieur. On peut alors calculer la réponse optique de la nanoparticule en calculant celle de l'assemblée de dipôles. La seule limitation de cette méthode est qu'il faut utiliser une distance inter-dipôle qui soit petite par rapport à la longueur d'onde du rayonnement et aux tailles caractéristiques de la nanostructure.

De nos jours, la plupart des chercheurs utilisent un code en accès libre et rédigé en FORTRAN appelé DDSCAT. Cet algorithme, développé par Drain et Flatau [38] en 1994, est régulièrement mis à jour depuis. Nous allons maintenant résumer les principales étapes permettant le calcul des sections efficaces optiques par la méthode DDA.

Chaque dipôle décrivant la nanostructure est soumis au champ extérieur appliqué, noté $\mathbf{E}_{ext}$, et au champ diffusé par tous les autres dipôles. Si l'on considère une assemblée de N dipôles, chaque dipôle j à la position $\mathbf{r}_j$ est alors soumis au champ total

$$\mathbf{E}_j = \mathbf{E}(\mathbf{r}_j) = \mathbf{E}_{ext}(\mathbf{r}_j) + \sum_{k \neq j} A_{jk} \mathbf{P}_k \quad (1.21)$$

où A_{jk} est le tenseur décrivant l'interaction entre un dipôle « émetteur » à la position $\mathbf{r}_j$ et un dipôle receveur à la position $\mathbf{r}_k$, avec $\mathbf{P}_k$ le moment dipolaire du dipôle en $\mathbf{r}_k$. Pour calculer ce tenseur, on peut alors utiliser l'expression du champ diffusé par un dipôle. Ce champ peut être obtenu à partir des équations de Maxwell et est donné par

$$\mathbf{E}_{scat}(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[k^2 (\mathbf{u}_r \times \mathbf{p}) \times \mathbf{u}_r \frac{e^{ikr}}{r} + (3\mathbf{u}_r(\mathbf{u}_r \cdot \mathbf{p}) - \mathbf{p}) \left(\frac{1}{r^3} - \frac{ik}{r^2} \right) e^{ikr} \right] \quad (1.22)$$

avec $\mathbf{u}_r = \frac{\mathbf{r}}{\|\mathbf{r}\|}$. C'est cette expression qui a été utilisée par Draine et Flatau [38] pour déterminer les éléments non-diagonaux de la matrice d'interaction, qui s'écrit

$$A_{jk} = \frac{e^{ikr_{jk}}}{r_{jk}} \left[k^2 (\mathbf{u}_{jk} \mathbf{u}_{jk} - \mathbf{1}_3) + \frac{ikr_{jk} - 1}{r_{jk}^2} (3\mathbf{u}_{jk} \mathbf{u}_{jk} - \mathbf{1}_3) \right], \quad (1.23)$$

$$j \neq k, \quad \mathbf{u}_{jk} = \frac{\mathbf{r}_{jk}}{\|\mathbf{r}_{jk}\|}.$$

Enfin, il reste à réécrire les éléments diagonaux du tenseur d'interaction sous la forme $A_{jj} = (\alpha_j^{LDR})^{-1}$, en considérant qu'un dipôle qui est soumis à un champ $\mathbf{E}_j$ acquiert un moment dipolaire donné par

$$\mathbf{P}_j = \alpha_j^{LDR} \mathbf{E}_{ext,j}. \quad (1.24)$$

L'Eq. (1.21) peut alors être réécrite comme suit

$$\mathbf{E}_j = A_{jj} \mathbf{P}_j + \sum_{k \neq j} A_{jk} \mathbf{P}_k = \sum_{k=1}^N A_{jk} \mathbf{P}_k. \quad (1.25)$$

On obtient ainsi un système d'équations linéaires couplées dont les inconnues sont les moments dipolaires $\mathbf{P}_j$. On peut donc écrire $\mathbf{A}\mathbf{P} = \mathbf{E}$, où $\mathbf{A}$ est appelé matrice d'interaction. Ce système peut alors être résolu en utilisant les procédures numérique classiques.

Une fois que l'on connaît tous les moments dipolaires $\mathbf{P}_j$, on peut utiliser les expressions données par Draine [39] pour calculer les sections efficaces optiques

$$C_{ext} = \frac{4\pi k}{|E_{ext}|^2} \sum_{j=1}^N \text{Im}(E_j^* \cdot P_j), \quad (1.26)$$

$$C_{abs} = \frac{4\pi k}{|E_{ext}|^2} \sum_{j=1}^N \left\{ \text{Im}[P_j \cdot (\alpha_j^{-1})^* P_j^*] - \frac{2}{3} k^3 |P_j|^2 \right\}. \quad (1.27)$$

Pour conclure, on peut dire que la méthode DDA est intéressante car simple à mettre en oeuvre, autant au niveau de la résolution numérique que dans la paramétrisation du système. Cette méthode est cependant très coûteuse en temps et en puissance de calcul, et est donc, en général, limitée à de petites structures.

b. Finite Difference Time Domain

La FDTD est une approche volumique qui permet de calculer de manière directe les solutions des équations de Maxwell. Cette méthode repose sur la discrétisation dans le temps et l'espace des équations de Maxwell sous leur forme différentielle, ce qui permet de calculer l'évolution spatio-temporelle du champ électromagnétique en chaque point via un processus itératif. Une introduction détaillée est donnée dans le Réf. [40].

La première étape est de définir la région de l'espace dans laquelle les champs doivent être calculés, à savoir la nanostructure et son environnement direct. En général, on considère une absorption totale pour les conditions au bord afin d'éviter les effets de réflexion parasite. Le volume d'étude est alors entièrement discrétisé et les propriétés diélectriques de chaque cellule doivent être spécifiées. Un exemple de discrétisation est donné à la Fig.5. Ceci permet notamment d'utiliser des fonctions diélectriques complexes et même de traiter le cas de matériaux non-linéaires. Il existe, cependant, certaines contraintes techniques liées à la nécessité de pouvoir interpoler la fonction diélectrique, ce qui n'est pas toujours compatible avec l'utilisation directe des données tabulées fournies par les expériences (détails explicités dans la Réf. [40]). Une fois l'ensemble du système paramétré, on l'excite par un champ électromagnétique dont on fixe les conditions initiales. Il n'y a pas vraiment de limitations sur la forme de l'onde excitatrice, ce qui permet d'étudier des cas d'excitations « exotiques » (onde sphérique, onde à front déformé, etc).

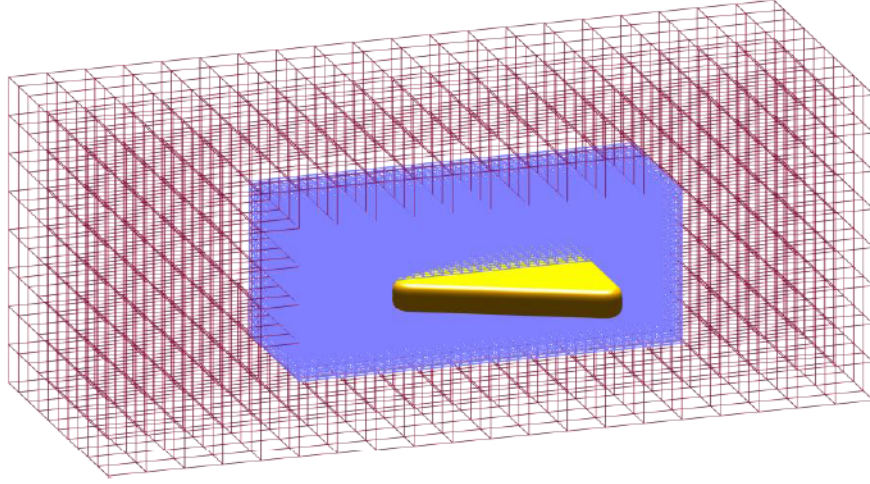


Figure 5: Exemple de discrétisation d'un système décrivant un nano-prisme dans son environnement dans le cadre de la méthode FDTD. Plusieurs niveaux de maillage peuvent être utilisés selon la résolution spatiale requise (Droits d'auteur Andreas Trügler, [37]).

Les équations de Maxwell sont alors résolues par un processus d'itération dans le temps qui est, lui aussi, discrétisé. Afin d'illustrer le processus de résolution, nous allons prendre l'exemple de l'équation de Maxwell-Faraday. Cette équation peut s'écrire

$$\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\frac{\partial \mathbf{B}(\mathbf{r}, t)}{\partial t}. \quad (1.28)$$

Il est alors possible d'approcher la dérivée temporelle du champ magnétique par l'expression suivante

$$\frac{\partial \mathbf{B}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \frac{\mathbf{B}(\mathbf{r}, t + \delta t) - \mathbf{B}(\mathbf{r}, t - \delta t)}{2(\delta t)}, \quad (1.29)$$

ce qui permet d'écrire

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t + \delta t) = \mathbf{B}(\mathbf{r}, t - \delta t) - 2(\delta t) \nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, t), \quad (1.30)$$

de telle manière que le champ magnétique $\mathbf{B}$ au temps $(t + \delta t)$ peut être déterminé si l'on connaît ce champ à $(t - \delta t)$ et le champ électrique $\mathbf{E}$ au temps t . On obtient alors les valeurs des champs $\mathbf{E}$ et $\mathbf{B}$, qui sont définis sur deux grilles de temps différentes, ayant un pas de $2\delta t$ et décalées de δt . De la même manière, la discrétisation dans l'espace est effectuée via le produit vectoriel ce qui donne lieu à deux grilles spatiales pour les champs $\mathbf{E}$ et $\mathbf{B}$. Connaissant les conditions initiales du champ électromagnétique, on peut alors calculer sa propagation au sein du système d'étude dans le temps et l'espace. Enfin, on peut déterminer le flux d'énergie résultant en calculant le vecteur de

Poynting $S = \frac{1}{\mu} \mathbf{E} \times \mathbf{B}$ associé et, également, le champ lointain rayonné par des calculs d'intégrales [41]. C'est la connaissance de ces champs qui permet de déterminer les propriétés optiques du système étudié.

La FDTD est une méthode puissante et très versatile. De plus, comme c'est une méthode temporelle, elle permet d'obtenir des spectres complets en une seule simulation, ce qui n'est pas le cas des autres méthodes. Les temps de calcul restent cependant élevés et le choix initial pour la discrétisation du système est souvent subtil. Il existe aujourd'hui des packages complètement interfacés très performants, comme *LUMERICAL* ou *COMSOL*.

c. **Boundary Element Method**

Nous allons apporter plus d'attention à cette dernière méthode dans la mesure où elle a été utilisée pour certaines simulations des propriétés optiques de matériaux plasmoniques réalisées dans cette thèse. Ces études ont été effectuées en collaboration avec Andreas Trügler, de l'université de Graz en Autriche, qui est un spécialiste de cette approche numérique. Nous avons utilisé l'outil numérique MNPBEM (Metallic Nano-Particle Boundary Element Method), qu'il a développé dans les années 2010 avec Ulrich Hohenester, à partir des travaux de Garcia de Abajo [42]. Cet outil a été publié en accès libre sous la forme d'une « toolbox » de Matlab pour calculer les propriétés optiques de nanoparticules métalliques de formes complexes [43], [44]. La méthode a également été implémentée de manière à pouvoir traiter le cas de nanoparticules bi-métalliques ou encore de nanoparticules insérées dans des strates possédant des permittivités diélectriques définies, ce qui est intéressant pour l'étude de couches minces nanocomposites.

BEM est une méthode générale qui permet de résoudre des équations différentielles linéaires aux dérivées partielles en les reformulant en termes d'équations intégrales. Cette approche peut être utilisée dans de nombreux domaines de la physique mais elle est particulièrement adaptée à la résolution des équations de Maxwell. Nous allons maintenant voir comment utiliser cette méthode pour le calcul des propriétés optiques de nanoparticules métalliques. Dans cette section, nous utiliserons le système d'unité Gaussien (CGS), dans la mesure où il permet de traiter le champ électrique et le champ magnétique sur un même pied d'égalité, ce qui est pratique lors des simulations.

Afin de pouvoir décrire les principales étapes de la méthode, il est tout d'abord nécessaire de rappeler les définitions du déplacement diélectrique $\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E}$ et du champ d'induction magnétique $\mathbf{B} = \mu \mathbf{H}$ pour décrire les équations de Maxwell pour un milieu quelconque, à savoir

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 4\pi\rho, \quad (1.31)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} + ik\mathbf{D} = \frac{4\pi}{c}\mathbf{j}, \quad (1.32)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad (1.33)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} - ik\mathbf{B} = \mathbf{0}, \quad (1.34)$$

où ρ et $\mathbf{j}$ sont les densités de charge et de courant dits « libres ». Dans la mesure où l'on n'injecte aucun courant dans le système, et où les objets que l'on cherche à simuler sont neutres, ces quantités seront mises à zéro. On rappelle que $k = \frac{\omega}{c}$ est le vecteur d'onde dans le vide.

A ce stade, on peut montrer à partir des expressions (1.33) et (1.34) qu'il est possible de réécrire les champs $\mathbf{E}$ et $\mathbf{H}$ en fonction du potentiel scalaire ϕ et du potentiel vecteur $\mathbf{A}$

$$\mathbf{E} = ik\mathbf{A} - \nabla\phi, \quad (1.35)$$

$$\mathbf{H} = \frac{1}{\mu} \nabla \times \mathbf{A}. \quad (1.36)$$

On considère ensuite que ε et μ sont des variables locales qui ne dépendent que des coordonnées de l'espace décrites par le vecteur $\mathbf{r}$ et de la pulsation ω . On utilise alors la condition de jauge de Lorentz afin de fixer les potentiels

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = ik\varepsilon\mu\phi. \quad (1.37)$$

On montre alors que si on injecte les Eqs. (1.35) et (1.36) dans les deux premières équations de Maxwell (Eqs. (1.31) et (1.32)), des développements standards permettent d'obtenir les équations de Helmholtz pour les potentiels

$$(\nabla^2 + k^2\varepsilon\mu)\phi = -4\pi\left(\frac{\rho}{\varepsilon} + \sigma_s\right), \quad (1.38)$$

$$(\nabla^2 + k^2\varepsilon\mu)\mathbf{A} = -\frac{4\pi}{c}(\mu\mathbf{j} + \mathbf{m}), \quad (1.39)$$

où

$$\sigma_s = \frac{1}{4\pi} \mathbf{D} \cdot \nabla \left(\frac{1}{\epsilon} \right), \quad (1.40)$$

et

$$\mathbf{m} = -\frac{1}{4\pi} [i\omega\phi \nabla(\epsilon\mu) + c\mathbf{H} \times \nabla(\mu)]. \quad (1.41)$$

Ces expressions sont valables pour n'importe quelle fonction diélectrique ϵ ou perméabilité magnétique μ dépendantes du temps. Afin de simplifier l'étude, nous allons désormais nous focaliser sur le cas qui nous intéresse, celui d'une nanostructure métallique plongée dans un milieu donné, voir Fig.6.

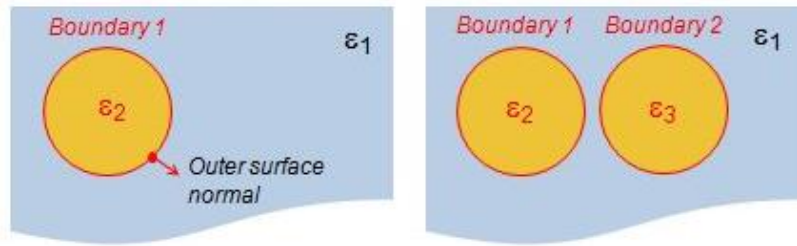


Figure 6: Exemples de systèmes typiques que l'on peut résoudre avec l'outil MNPBEM.

Le système sera modélisé par une interface abrupte entre deux milieux, 1 et 2, caractérisés par les permittivités diélectriques $\epsilon_1(\omega)$ et $\epsilon_2(\omega)$. Etant donné que nous nous intéressons à des matériaux non magnétiques, on prendra $\mu = 1$.

Ici, les quantités σ_s et $\mathbf{m}$ sont non nulles seulement aux interfaces entre deux milieux. On peut alors les interpréter comme des densités surfaciques de charge et de courant, respectivement.

Afin de résoudre les équations de Helmholtz pour ce type de système, on introduit les fonctions de Green qui correspondent aux noyaux de ces équations en considérant comme terme source la fonction delta de Dirac

$$(\nabla^2 + k_j^2)G_j(\mathbf{r}) = -4\pi\delta(\mathbf{r}), \quad (1.42)$$

où $k_j = k\sqrt{\epsilon_j(\omega)\mu_j(\omega)}$ pour chaque milieu $j = 1, 2$. On montre alors que la solution de cette équation s'écrit [27]

$$G_j(\mathbf{r}) = \frac{e^{ik_j r}}{r}. \quad (1.43)$$

Les potentiels scalaire et vecteur dans chaque milieu s'expriment facilement sous la forme intégrale suivante

$$\phi_j(\mathbf{r}) = \frac{1}{\epsilon_j(\omega)} \int d\mathbf{r}' G_j(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \rho(\mathbf{r}') + \int d\mathbf{s} G_j(|\mathbf{r} - \mathbf{s}|) \sigma_j(\mathbf{s}), \quad (1.44)$$

et

$$\mathbf{A}_j(\mathbf{r}) = \frac{1}{c} \int d\mathbf{r}' G_j(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \mathbf{j}(\mathbf{r}') + \int d\mathbf{s} G_j(|\mathbf{r} - \mathbf{s}|) \mathbf{h}_j(\mathbf{s}). \quad (1.45)$$

Dans chacune de ces expressions, la première intégrale sur le volume correspond à la contribution du champ extérieur appliqué, c'est-à-dire l'onde incidente. En notant les potentiels associés à ce champ ϕ_{ext} et $\mathbf{A}_{ext}$, on peut écrire

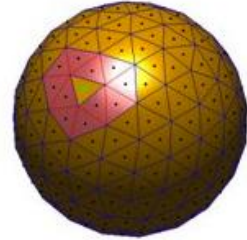
$$\phi_j(\mathbf{r}) = \phi_{ext,j} + \int d\mathbf{s} G_j(|\mathbf{r} - \mathbf{s}|) \sigma_j(\mathbf{s}), \quad (1.46)$$

et

$$\mathbf{A}_j(\mathbf{r}) = \mathbf{A}_{ext,j} + \int d\mathbf{s} G_j(|\mathbf{r} - \mathbf{s}|) \mathbf{h}_j(\mathbf{s}). \quad (1.47)$$

La seconde intégrale, dans laquelle le vecteur $\mathbf{s}$ appartient à la surface de séparation entre les milieux correspond donc uniquement à la contribution de cette dernière. A ce stade, on a donc montré qu'il suffit de connaître les quantités σ_j et $\mathbf{h}_j$, densités surfaciques de charge et de courant, pour pouvoir calculer les champs en tout point de l'espace. Cela constitue l'un des atouts de cette méthode. Ces densités surfaciques sont définies de manière séparée de chaque côté de l'interface $j=1,2$ et peuvent alors être calculées en appliquant les conditions au bord du champ électromagnétique entre les milieux 1 et 2 (détails donnés dans la Réf. [43]).

La dernière étape consiste à numériser le problème via la discrétisation de la surface des nanoparticules. En effet, il est possible de ré-exprimer les équations intégrales (2.46) et (2.47) comme des sommes discrètes portant sur de petits éléments de surface. C'est principalement cette étape complexe qu'est la discrétisation des surfaces qui fait de Matlab un choix intéressant pour l'écriture du code, dans la mesure où il dispose d'outils adaptés comme la fonction mesh2D. Une fois la surface discrétisée, on va attribuer à chaque élément de surface une valeur locale de σ_j et $\mathbf{h}_j$, qui sont définis en leur centre (point vert sur la figure ci-contre). Chaque élément interagit avec les densités de charge et de courant ponctuelles de tous les autres éléments. En utilisant les conditions au bord pour les équations de Maxwell, on peut alors obtenir un système d'équations qui portent sur



σ_j et $\mathbf{h}_j$ ⁵. Ces équations peuvent alors être réécrites sous la forme d'un système algébrique qui peut être résolu par des opérations standard d'inversion de matrice. Enfin, une fois que l'on connaît les densités surfaciques de charge et de courant, on peut alors calculer les potentiels et les champs électrique et magnétique associés en tout point de l'espace.

Enfin, pour déduire les propriétés optiques de la nanostructure étudiée, il reste à définir les sections efficaces optiques. Dans l'approche électromagnétique, ces sections efficaces optiques sont définies par

$$C_{ext} = \frac{P_{ext}}{I_{inc}}, \quad (1.48)$$

$$C_{scat} = \frac{P_{scat}}{I_{inc}}, \quad (1.49)$$

où P_{ext} et P_{scat} correspondent respectivement à la puissance (en W) perdue par extinction (perte globale) et à la puissance perdue par diffusion, et I_{inc} est l'intensité de l'onde incidente (en W/m²). Ces quantités sont liées seulement à la contribution de champ lointain. En pratique, on considère comme « détecteur » pour l'évaluation de ces puissances une sphère de diamètre infini, c'est-à-dire que l'on intègre le vecteur de Poynting sur toutes les directions de l'espace. Dans ce cas, on peut alors montrer que les expressions des sections efficaces peuvent être réécrites à partir des champs

$$C_{ext} = \frac{4\pi}{k^2} - \frac{1}{\sqrt{\epsilon_m}} \iint Re\{ \mathbf{E}_{scat} \times \mathbf{B}_{ext}^* + \mathbf{E}_{ext}^* \times \mathbf{B}_{scat} \} \cdot d\mathbf{S}, \quad (1.50)$$

$$C_{scat} = \sqrt{\epsilon_m} \iint Re\{ \mathbf{E}_{scat} \times \mathbf{B}_{scat}^* \} \cdot d\mathbf{S} \quad (1.51)$$

où ϵ_m est la permittivité du milieu environnant et les intégrales portent sur la surface du détecteur, i.e. 4π stéradians. Les champs diffusés $\mathbf{E}_{scat}$ et $\mathbf{B}_{scat}$ correspondent aux champs calculés à partir des distributions de charge et de courant (intégrales de surface dans les Eqs. (1.46) et (1.47)). Enfin, la section efficace d'absorption est déduite à partir des deux autres

⁵ Les expressions étant très longues, elles ne sont pas données ici. Le lecteur trouvera plus d'informations dans la Réf.[165].

$$C_{abs} = C_{ext} - C_{scat} . \quad (1.52)$$

Cette méthode et, en particulier, l'outil MNPBEM, a révélé sa puissance, notamment dans sa capacité à reproduire des résultats expérimentaux avec précision, mais aussi en raison de sa rapidité de calcul. En effet, des trois méthodes présentées, BEM est de loin la plus rapide.

En conclusion, ces méthodes numériques sont des outils puissants qui permettent de calculer avec précision les propriétés optiques de nanostructures métalliques complexes placées dans un environnement donné. Elles présentent cependant une limitation majeure car elles ne sont pas adaptées pour traiter des systèmes volumineux présentant de nombreuses nanostructures. En effet, même s'il est tout à fait possible d'étudier les effets de couplage entre 2 ou 3 nanoparticules avec ces méthodes [45], [46], le temps de calcul et les besoins en termes de stockage des données augmentent très vite avec le nombre de particules [47]. En conséquence, la détermination des propriétés optiques d'un matériau nanocomposite, qui se définit comme une assemblée de nanoparticules de géométries quelconques et en interaction, est *a priori* difficile par ces approches. L'étude de ce type de système est donc en général effectuée à l'aide d'une approche analytique phénoménologique, appelée théorie des milieux effectifs.

1.2.3 Description des propriétés optiques de nanocomposites plasmoniques

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à la théorie des milieux effectifs et, en particulier, au modèle de Maxwell-Garnett, qui est le modèle le plus utilisé dans l'étude des propriétés optiques de nanocomposites plasmoniques.

Le principe du modèle de Maxwell-Garnett est relativement simple. Considérons une version différente de la relation de Clausius–Mossotti qui exprime le lien entre la polarisabilité α à l'échelle microscopique d'un matériau et sa permittivité diélectrique ϵ , qui est une grandeur macroscopique [27] :

$$\frac{n\alpha}{3} = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}, \quad (1.53)$$

où n est la densité volumique de dipôles dans le matériau. Imaginons maintenant un milieu composite constitué d'inclusions métalliques nanométriques dans une matrice diélectrique de permittivité notée ϵ_m ; une illustration est donnée à la Fig.7.

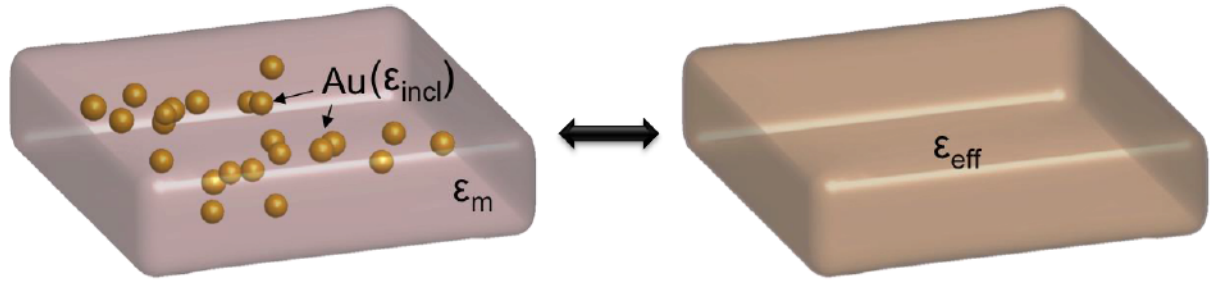


Figure 7: Modélisation d'un matériau nanocomposite à base d'inclusions métalliques dans le cadre de la théorie des milieux effectifs. A gauche, ϵ_{incl} et ϵ_m représentent respectivement les permittivités diélectriques du métal et de la matrice, et à droite ϵ_{eff} correspond à la permittivité effective du matériau global.

L'idée maîtresse de la théorie des milieux effectifs est d'essayer de décrire ce matériau comme un matériau continu. Pour cela, il faut faire le lien entre l'information microscopique, qui est la quantité de nanostructures présentes dans le matériau et la réponse globale de l'assemblée de nanoparticules. Si on se place dans l'approximation dipolaire, et que l'on considère ces inclusions métalliques nanométriques comme une assemblée de dipôles, on peut alors directement transposer l'Eq. (1.53) à ce système :

- En remplaçant la polarisation microscopique α par la polarisabilité d'une nanoparticule α_p donnée par l'Eq. (1.1).
- En considérant que ces dipôles ne sont plus dans le vide mais dans un milieu de permittivité ϵ_m .

On obtient alors la formule suivante

$$\frac{n_p \alpha_p}{3} = \frac{\epsilon_{eff} - \epsilon_m}{\epsilon_{eff} + 2\epsilon_m}, \quad (1.54)$$

avec n_p la densité de nanoparticules dans le matériau et ϵ_{eff} la permittivité effective du composite. On peut alors utiliser l'expression de α_p (donnée à l'Eq. (1.1), p.15) de manière à obtenir l'expression de la permittivité effective, ce qui donne

$$\epsilon_{eff} = \epsilon_h + 3f\epsilon_h \frac{\epsilon_{incl} - \epsilon_m}{\epsilon_{incl} + 2\epsilon_m - f(\epsilon_{incl} - \epsilon_m)}, \quad (1.55)$$

où ϵ_{incl} correspond à la permittivité diélectrique des inclusions métalliques. On introduit également la fraction volumique de nanoparticules dans le composite

$$f = n_p V \quad (1.56)$$

avec V le volume d'une nanoparticule. L'expression donnée à l'Eq. (1.55) est appelée communément modèle de Maxwell-Garnett. Ce modèle n'est cependant valable que sous les conditions suivantes:

- Etudier des composites à base d'inclusions sphériques et de tailles petites devant la longueur d'onde. Ceci est dû au fait qu'on utilise l'expression de la polarisabilité d'une sphère calculée dans le cadre du modèle dipolaire.
- Avoir une répartition homogène des nanoparticules dans le matériau. En d'autres termes, il ne doit pas y avoir de corrélations spatiales spécifiques (réseau régulier de nanoparticules, forte agrégation) entre les nanoparticules.

La dérivation formelle de la formule de Maxwell-Garnett, que nous avons introduite ici de manière ad-hoc est détaillée dans la Réf. [48]. Pour aller au-delà de ce modèle, nous étudierons au chapitre 4 certaines extensions ou améliorations qui ont été proposées pour traiter le cas de nanocomposites plus complexes. On s'intéressera notamment à l'effet de la taille des nanoparticules et également au cas où la fraction volumique de métal devient trop importante pour se limiter uniquement à un couplage dipolaire. Enfin, la comparaison des résultats obtenus à partir de ces modèles avec des mesures expérimentales, effectuées sur les nanocomposites fabriqués et caractérisés dans le cadre de cette thèse (cf. chapitre 5) permettra de tester leur fiabilité. En attendant d'aborder ces cas d'assemblées de nanoparticules, nous allons finir ce chapitre introductif sur les plasmons par une illustration détaillée des propriétés optiques de nanostructures isolées.

1.3 Illustrations des propriétés optiques des nanoparticules plasmoniques dans leur diversité avec MNPBEM

Après avoir posé les bases théoriques permettant d'appréhender le phénomène des plasmons dans les nanoparticules d'un point de vue formel, nous allons illustrer rapidement les effets des différents paramètres discutés dans la première partie de ce chapitre. En particulier, nous

analyserons l'effet de la nature du matériau, de la forme et de l'environnement des nanoparticules sur leurs propriétés optiques. Pour ce faire, nous utiliserons l'outil numérique MNPBEM [43], [44], que nous venons de décrire. Cette étude sera donc également l'occasion d'illustrer les possibilités offertes par cet outil, qui sera utilisé dans le chapitre 5.

1.3.1 Influence du métal

Regardons tout d'abord l'effet du métal dont sont constituées les nanoparticules. C'est un paramètre fondamental dans la mesure où il définit la position moyenne de la résonance plasmon dans le spectre électromagnétique. Afin d'avoir une référence pour différencier les métaux, nous baserons sur la position de la résonance plasmon d'une nanosphère dans l'air. Les principaux métaux qui sont connus pour développer des plasmons de surface localisés sont l'or, l'argent, le cuivre, le platine ou encore l'aluminium. On retrouve cependant majoritairement l'usage de l'or ou de l'argent dans la littérature car c'est dans ces matériaux que la résonance plasmon présente une amplitude à la fois intense et située dans le spectre visible. Les résonances de l'argent et de l'or sont respectivement situées à environ 400 nm [49] et 550 nm [50] ; quant à celle du cuivre, elle est aux alentours de 650 nm, mais elle est cependant moins marquée et moins intense [51]. La résonance de l'argent a la spécificité de présenter une largeur spectrale très étroite alors que celle de l'or est légèrement plus étendue. Les nanoparticules de platine [52] et d'aluminium [53] possèdent elles une résonance plasmon dans l'UV, ce qui les rend moins intéressantes du point de vue des applications.

Les spectres d'extinction de nanosphères d'argent, d'or et de cuivre ayant un diamètre de 50 nm sont donnés à la Fig.8. On peut voir que pour l'or et le cuivre, l'extinction reste importante même pour des longueurs d'onde en dessous de la résonance. On attribue cette partie du spectre à l'excitation des transitions inter-bande. Ce phénomène est beaucoup moins marqué pour l'argent. Enfin, les alliages de métaux et, en particulier les alliages or-argent, permettent d'ajuster de manière très fine la position de la résonance plasmon des nanoparticules en contrôlant la stoechiométrie des deux métaux [54].

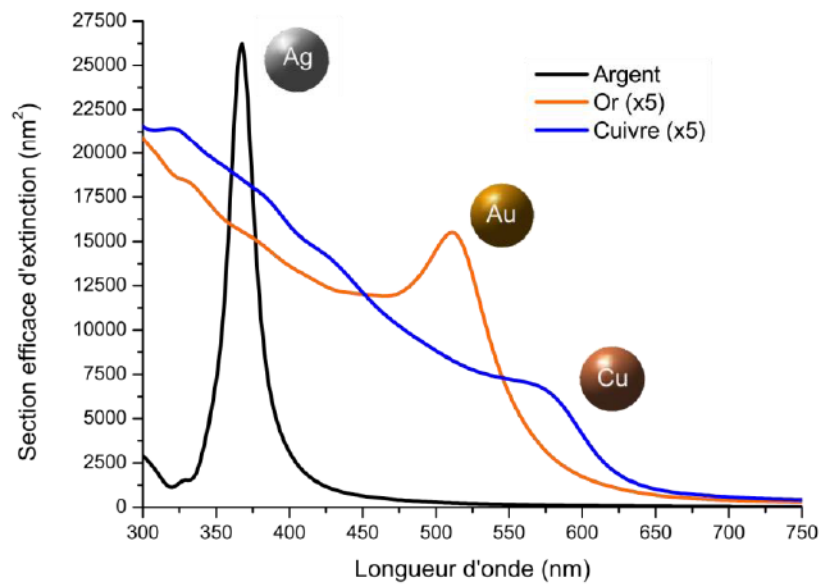


Figure 8: Spectres d'extinction montrant les résonances plasmon de nanosphères de 50 nm dans l'air à base d'argent, d'or et de cuivre. Simulation effectuée avec le code MNPBEM [43], [44].

1.3.2 Influence de la forme des nanoparticules

La forme des nanoparticules a une grande influence sur la position de la résonance plasmon. Comme nous le verrons dans le chapitre suivant, les avancées en synthèse inorganique et autres approches de fabrication nous permettent aujourd'hui de fabriquer des nanoparticules de toutes sortes de forme, et cela constitue un moyen puissant de contrôler la résonance plasmon. Avant d'aborder quelques exemples, il est important de souligner que lorsque les nanoparticules ne sont plus sphériques, la direction du champ électrique exciteur ou, en d'autres termes la direction de la lumière incidente par rapport à l'orientation dans l'espace de la nanoparticule, a une influence sur la résonance plasmon. En effet, prenons par exemple le cas de nano-bâtonnets d'or, que l'on sait aujourd'hui synthétiser et pour lesquels on peut ajuster avec précision le rapport d'aspect, c'est-à-dire le rapport entre le diamètre et la longueur du bâtonnet. On obtient alors des résonances plasmon positionnées à différentes zones du spectre visible selon que l'on excite la nanoparticule avec un champ électrique parallèle à son axe (mode longitudinal) ou perpendiculaire à son axe (mode transverse). Cet effet est illustré à la Fig.9.

Dans le cas où les nanoparticules sont orientées de manière aléatoire dans l'espace, comme par exemple dans une suspension colloïdale, on mesure des spectres où apparaissent tous les modes de résonance possibles. Quelques exemples de formes typiques de nanoparticules d'or et les spectres plasmon correspondant sont donnés dans la Fig.10 et la Fig.11.

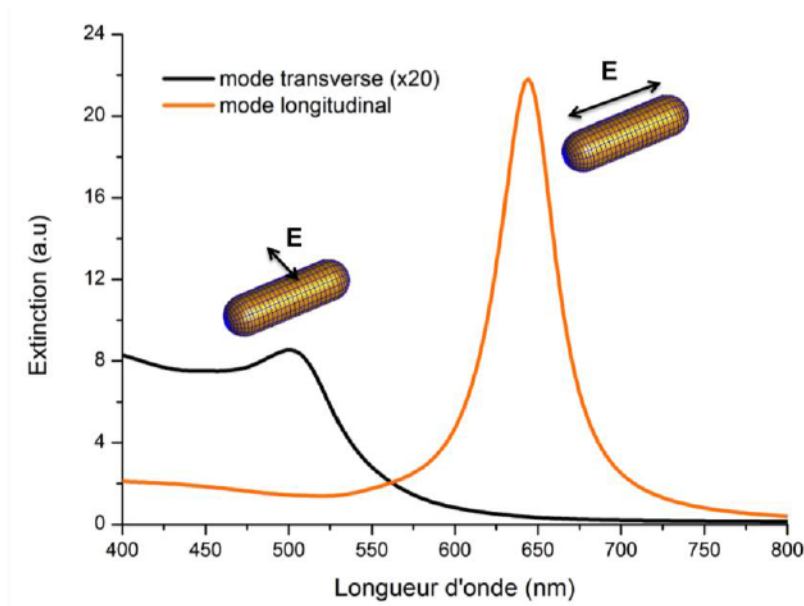


Figure 9 : Spectres d'extinction correspondant au mode plasmon transverse (noir) et longitudinal (orange) d'un nano-bâtonnet d'or de 30 nm de large et 100 nm de long. Simulation effectuée avec le code MNPBEM [43], [44]

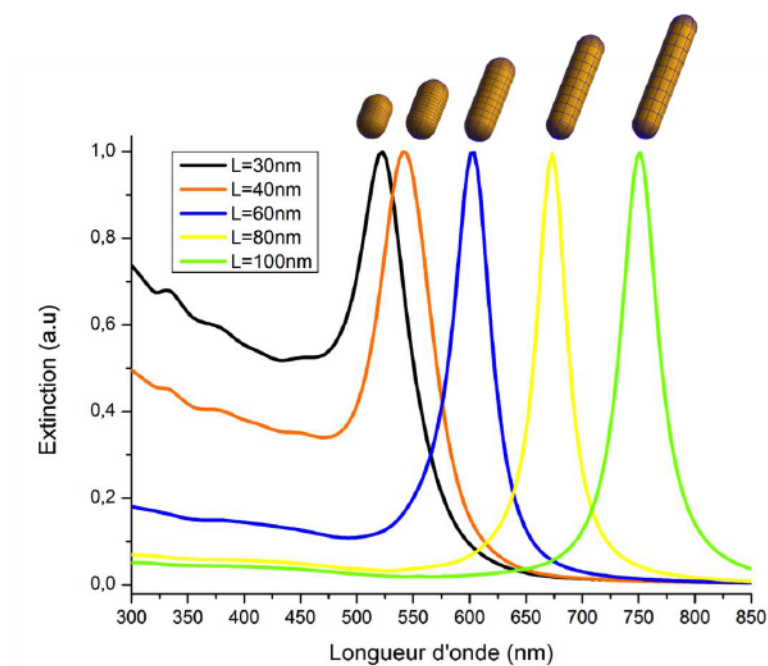


Figure 10: Décalage vers le rouge de la résonance plasmon correspondant au mode longitudinal de nano-bâtonnets d'or de 20 nm de diamètre quand leur longueur augmente. Simulation effectuée avec le code MNPBEM [43], [44].

On observe par exemple le décalage vers le rouge de la résonance du mode longitudinal pour des nano-bâtonnets lorsque leur rapport d'aspect augmente et également les positions des résonances

spécifiques à certains polyèdres. Des mesures expérimentales qui corroborent ces résultats de simulations peuvent être trouvées dans la Réf.[55].

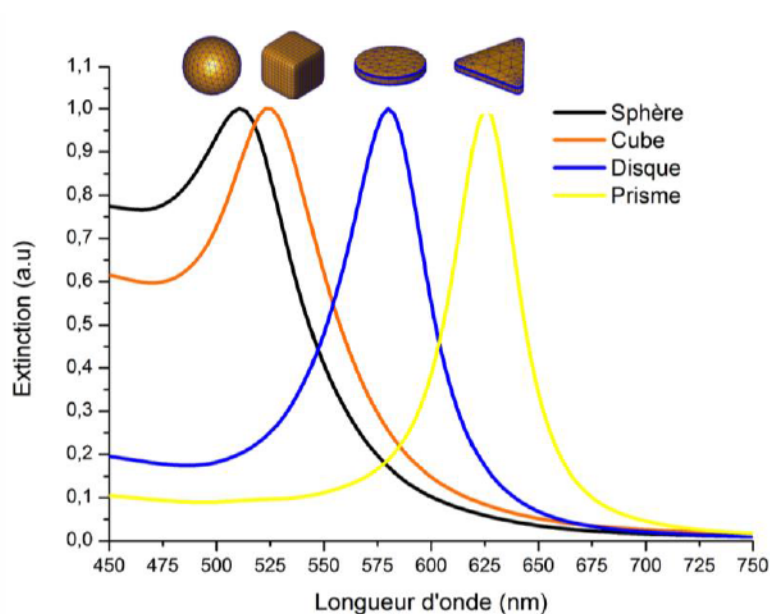


Figure 11: Spectres d'extinction pour des nanoparticules d'or de différentes formes ayant une taille de 60 nm dans l'air. Simulation effectuée avec le code MNPBEM [43], [44] en considérant une polarisation circulaire pour l'onde excitatrice.

1.3.3 Influence de l'environnement

Le milieu dans lequel baigne la nanoparticule a également une forte influence sur la résonance plasmon. Comme on l'a vu au début de ce chapitre, la permittivité diélectrique du milieu apparaît systématiquement dans la formule de la polarisabilité (voir Eq. (1.1)). De ce fait, la position de la résonance d'une même nanoparticule sera différente selon qu'elle est placée dans l'air, l'eau ou le verre. Cet effet est illustré à la Fig.12 pour une nanoparticule d'argent de 50 nm. On remarque que plus l'indice de réfraction du milieu environnant augmente, plus la résonance est décalée vers le rouge. Il est donc nécessaire de prendre en compte ce paramètre, en particulier lorsque l'on souhaite insérer des nanoparticules dans un matériau pour modifier ses propriétés. Si les nanoparticules vont en général conférer leurs propriétés optiques au matériau qui les accueille, ce matériau lui aussi peut influencer leurs propriétés plasmoniques.

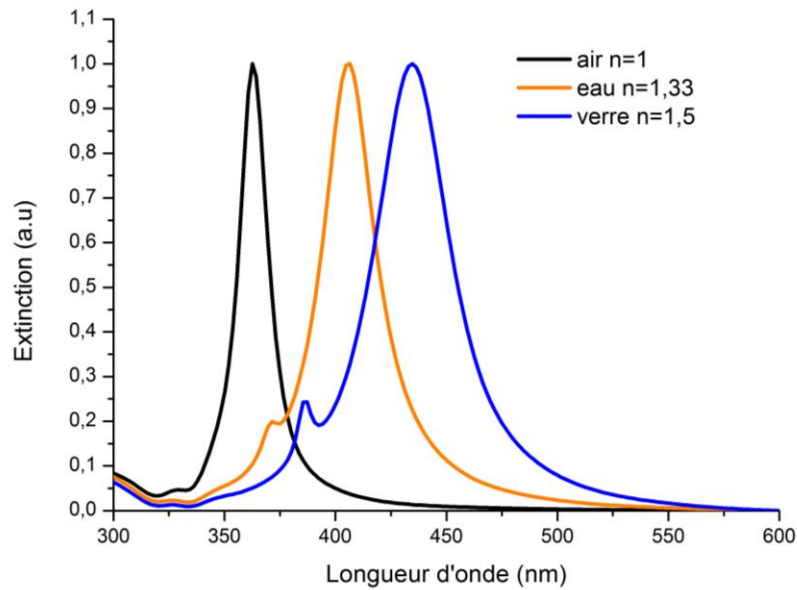


Figure 12: Effet de l'indice de réfraction de l'environnement sur la position de la résonance plasmon d'une nanoparticule d'argent de 50 nm de diamètre. Simulation effectuée avec le code MNPBEM [43], [44].

De même, une nanoparticule déposée sur une surface ou à proximité d'une surface subit une influence qui modifie non seulement la position de sa résonance plasmon [56], mais aussi et surtout le diagramme de rayonnement de la nanoparticule, c'est-à-dire les directions dans lesquelles elle diffuse la lumière [57]. A titre d'illustration, le diagramme de rayonnement d'un dipôle dans le vide et placé à différentes distances d'une surface de silicium est donné à la Fig. 13.

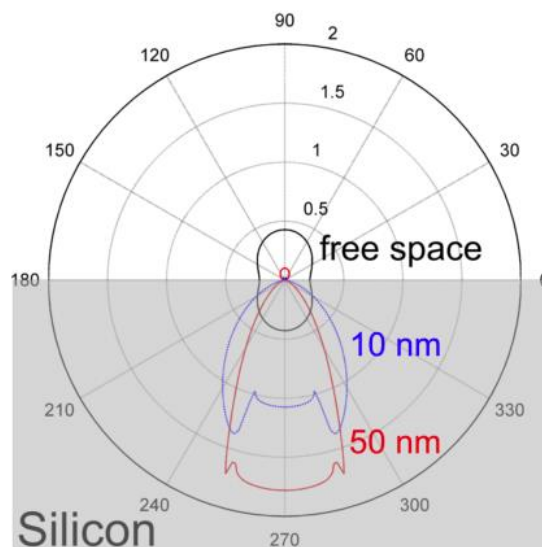


Figure 13 : Diagramme de rayonnement d'un dipôle dans le vide, placé à proximité d'une surface de silicium. (D'après F. Beck, [57])

De manière générale, comme le matériau ou la forme des nanoparticules, leur environnement joue un rôle clé dans l'établissement et la modulation des propriétés plasmoniques. Dans le cas de matériaux composites, l'environnement direct des nanoparticules est également constitué d'autres nanoparticules, qui exercent une influence mutuelle.

1.3.4 Effets du couplage entre nanoparticules

Nous avons vu dans le paragraphe 1.1.2.e. (p.20) que les nanoparticules soumises à un rayonnement électromagnétique en absorbent une partie et réémettent un rayonnement dont la distribution spatiale peut être décrite par une zone de champ proche et une zone de champ lointain. Il est donc naturel de se poser la question sur les effets de couplage qui peuvent avoir lieu lorsque plusieurs nanoparticules sont mises en présence et qu'elles subissent donc l'influence des champs rayonnés par leur(s) voisine(s). Afin d'illustrer cet effet, les spectres d'extinction de deux nanosphères d'or placées à différentes distances sont donnés à la Fig.14.

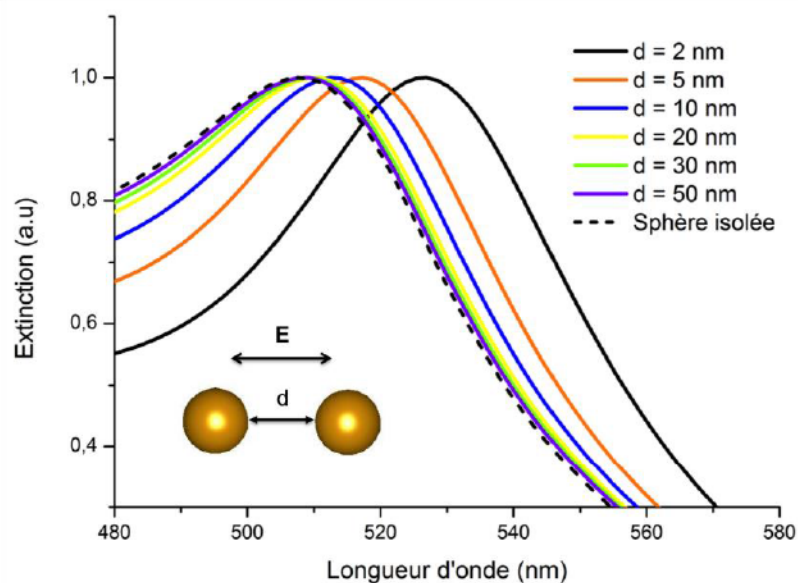


Figure 14: Evolution de la position de la résonance plasmon de deux nanoparticules d'or sphériques de 30 nm de diamètre en fonction de la distance entre leurs surfaces.

Dans cet exemple, la polarisation de la lumière incidente est orientée selon l'axe inter-particule. On constate qu'à mesure que l'on rapproche les nanoparticules l'une de l'autre, le maximum du pic plasmon du système se décale vers le rouge. De plus, on peut voir que l'effet observé est significatif seulement lorsque les nanoparticules sont très proches l'une de l'autre⁶. Ceci s'explique par le fait

⁶ Pour des distances inférieures à 1 nm, d'autres phénomènes physiques peuvent apparaître (transfert d'électrons par effet tunnel, non localité) qui ne peuvent pas être décrits par MNPBEM.

qu'elles ressentent alors les effets du champ proche (ondes évanescentes de grande intensité) qu'elles génèrent. En conséquence, l'espace entre les nanoparticules est une zone de fort champ électromagnétique, ce qui présente un intérêt certain pour des applications. Cet effet est illustré à la Fig. 15.

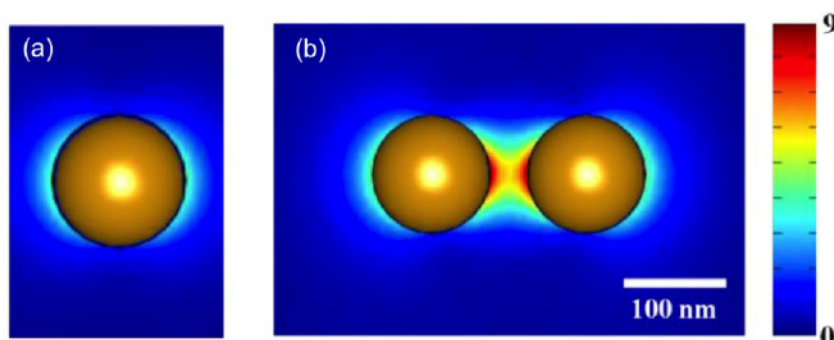


Figure 15: Carte donnant l'intensité du champ électrique normalisé par le champ incident pour une sphère isolée (a) et pour deux sphères proches l'une de l'autre soumises à un champ longitudinal (b).

L'analyse des effets de couplage que l'on vient d'effectuer ici est spécifique à cette configuration spatiale. En réalité, ces effets dépendent à la fois de la position des nanoparticules et de la direction du champ électrique par rapport à ces dernières. L'étude des effets de couplage dans des dimères de nanoparticules ou des assemblées (assemblées aléatoires ou réseaux) représente une partie significative des recherches effectuées en plasmonique et peut s'avérer très complexe. Plusieurs revues présentant des résultats expérimentaux et théoriques détaillés ont été publiées à ce sujet [58], [59]. Pour ce qui concerne le travail effectué dans cette thèse, l'étude des effets du couplage sur les propriétés optiques d'assemblées aléatoires de nanoparticules sera abordée en détail au chapitre 5 dans le cadre de l'étude de matériaux composites.

Nous venons de voir à quel point les propriétés optiques développées par les nanoparticules plasmoniques sont riches et variées. Force est de constater, cependant, que le contrôle de ces propriétés nécessite la capacité de pouvoir ajuster avec précision de nombreux paramètres comme la taille, la forme ou l'organisation spatiale des nanoparticules. De plus, ces nanoparticules permettent une valeur ajoutée d'un point de vue des applications seulement lorsqu'elles sont incorporées ou déposées sur un matériau. En conséquence, le développement des méthodes de fabrication des nanoparticules plasmoniques et des matériaux nanocomposites associés a fait l'objet d'intenses recherches dans les dernières décennies, et est encore aujourd'hui tout à fait d'actualité. Dans le chapitre suivant, nous allons donc entreprendre la description de ces méthodes et présenter deux approches de fabrication originales qui ont été développées au cours de ces travaux de thèse.

2 Fabrication de nanocomposites plasmoniques

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à la fabrication de nanocomposites plasmoniques, et plus particulièrement au cas de couches minces diélectriques contenant des inclusions métalliques. Dans un premier temps, nous effectuerons une revue succincte des différentes approches qui existent et qui sont le plus couramment utilisées pour l'élaboration de ce type de systèmes. Il ne s'agit pas d'être exhaustif mais de donner un aperçu de la diversité et de la richesse des travaux qui ont été effectués dans ce domaine. Cela nous permettra de souligner les défis majeurs à relever, notamment pour ce qui est du contrôle des propriétés optiques grâce aux paramètres de structure des nanocomposites, mais également en ce qui concerne des aspects plus pragmatiques comme le coût ou la technicité. Enfin, nous présenterons en détail les deux approches de fabrication qui ont été développées dans cette thèse pour tenter de répondre en partie à ces défis.

2.1 Les méthodes de fabrication standard

Lorsque l'on souhaite fabriquer un matériau composite à base de nanoparticules, plusieurs options sont possibles, et le choix de la méthode dépend de plusieurs critères. Le premier critère est le niveau de précision requis, autant en termes de forme et de taille des nanoparticules que de leur distribution spatiale dans le composite. Le second est la quantité de matériau que l'on souhaite synthétiser, les méthodes n'étant pas toutes compatibles avec la fabrication à grande échelle. Enfin, les troisième et quatrième sont le coût et le temps nécessaire à la fabrication, qui peuvent varier de manière significative. Le coût peut être dû soit aux matières premières et au procédé de synthèse de celles-ci, soit à l'utilisation de technologies avancées.

Afin de recentrer cette section sur les objectifs de cette thèse, nous allons nous focaliser sur les méthodes de fabrication de films minces nanocomposites à base d'inclusions d'or ou d'argent dans des matrices diélectriques, et en particulier les matrices polymères. Rappelons qu'il s'agit ici de rendre compte simplement de la diversité d'approches possibles pour la fabrication de tels nanocomposites, et des avantages et inconvénients qu'elles peuvent comporter. L'objectif principal de ce tour d'horizon est de pouvoir justifier les choix qui ont été faits pour élaborer les méthodes de fabrication que nous avons mises au point au cours de cette thèse et montrer en quoi elles sont innovantes.

2.1.1 Approche technologique : la lithographie électronique

La lithographie électronique, qui est une approche « top-down », est la méthode la plus précise pour la formation de nanostructures organisées dans l'espace présentant des formes complexes et des tailles raisonnablement grandes (>50 nm). Le principe est relativement simple dans la mesure où l'idée générale est de dessiner avec un faisceau d'électron la structure du matériau que l'on souhaite fabriquer. Le niveau de technicité nécessaire à la mise en œuvre de cette idée est cependant, extrêmement avancé. Voici les étapes principales de la méthode :

- 1) On commence par déposer sur un substrat une couche d'un matériau appelé « résine », qui peut changer de propriété sous l'effet d'une irradiation par un faisceau d'électrons. On utilise, en général, le procédé de spin-coating pour déposer les couches de résine qui sont des polymères photosensibles.
- 2) On « dessine » alors les nanostructures que l'on souhaite fabriquer à la surface du substrat en irradiant la résine avec le faisceau d'électrons.
- 3) On utilise ensuite un bain chimique qui a pour effet de dissoudre seulement les parties de la résine qui ont été irradiées et laisse les parties non irradiées intactes (l'inverse est possible aussi). On parle de « développement » de la résine.
- 4) On utilise alors des méthodes comme le « sputtering » pour déposer une couche uniforme du métal dont seront constituées les nanostructures. Cette couche métallique vient couvrir toute la surface de l'échantillon et donc également remplir les « trous » correspondant aux zones ayant été irradiées.
- 5) Enfin, on utilise un autre bain chimique afin de retirer la totalité de la résine restante et, ce faisant, on retire également la couche de métal que l'on vient de déposer et qui est sur la résine. Cette dernière étape s'appelle le « lift-off ». On obtient ainsi des nanostructures à base de ce matériau qui suivent la forme des zones dessinées au départ.

L'ensemble de ces étapes est résumé à la Fig. 16.

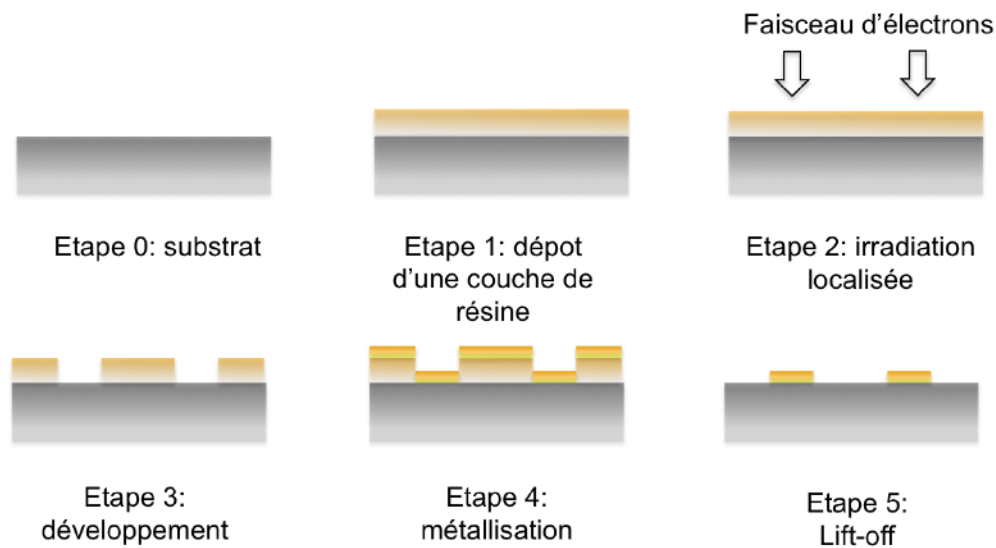


Figure 16: Etapes de la méthode de lithographie électronique.

A ce stade, on peut éventuellement déposer une couche d'un matériau diélectrique pour enrober les nanostructures et obtenir un nanocomposite au sens propre du terme. Il est alors également envisageable de recommencer le processus afin d'obtenir un matériau en trois dimensions. Quelques exemples de structures réalisées par lithographie électronique sont donnés Fig. 17.

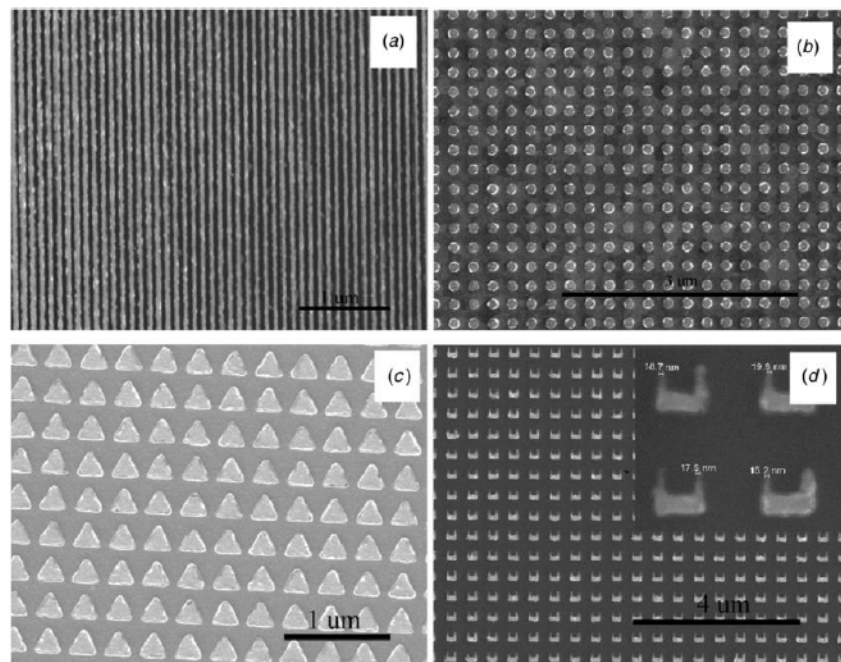


Figure 17: Images MEB d'assemblées de nanostructures métalliques déposées sur une surface de silicium par lithographie électronique [60].

La nécessité d'utiliser un faisceau d'électrons est imposée par la taille des motifs que l'on souhaite dessiner (typiquement de l'ordre de 100 nm). En effet, il existe aussi la lithographie dite optique dont

le principe est exactement le même mais qui utilise une irradiation à base d'un rayonnement UV au lieu d'un faisceau d'électrons. Dans les deux cas, la résolution est dictée par la limite de diffraction. C'est là que la résolution permise par la lithographie électronique est bien meilleure dans la mesure où la longueur d'onde de De Broglie des électrons, de l'ordre du nanomètre, est beaucoup plus faible que pour les UVs, qui est de l'ordre de la centaine de nanomètres. C'est pourquoi il est en général nécessaire d'avoir recours à la lithographie électronique pour la fabrication de matériaux nanostructurés.

Les variantes des techniques de lithographie sont nombreuses et en perpétuelle évolution. On peut mentionner notamment une de ces alternative les plus utilisées, la lithographie par faisceau d'ions [61], qui permet également d'atteindre une très haute résolution. Cependant, même si ces approches sont les seules qui permettent de contrôler de manière exacte l'ensemble des paramètres structuraux d'un matériau nanostructuré, elles restent extrêmement coûteuses et contraignantes. Au vu de la complexité technologique de ce type d'approche, les chercheurs, et en particulier les chimistes, ont naturellement cherché à développer des méthodes plus simples du point de vue de la mise en œuvre pour la fabrication de nanostructures.

2.1.2 Fabrication par voie chimique: la synthèse inorganique

Nous allons maintenant nous intéresser aux méthodes bottom-up. Dans ces approches, l'idée est de construire les briques élémentaires du nanocomposite, les nanoparticules, par voie chimique. De ce fait, on bénéficie alors de la richesse extraordinaire des méthodes de synthèse inorganique, qui permettent de fabriquer des nanostructures métalliques très complexes, de toutes formes et de toute tailles. Par ailleurs, ces méthodes sont relativement simples d'un point de vue technologique si l'on compare aux approches physiques. Quelques exemples de nanoparticules d'or obtenues par voie chimique sont donnés à la Fig. 18. Ces images nous montrent clairement la complexité des morphologies de nanoparticules que l'on peut fabriquer de nos jours. De plus, la synthèse par voie chimique permet également d'obtenir des nanoparticules extrêmement petites, de seulement quelques nanomètres. Ceci est un point non négligeable, car de telles tailles, qui ne sont pas accessibles à la lithographie, sont souvent nécessaires pour développer les propriétés physiques requises pour de nombreuses applications telles que la catalyse.

Pour résumer, il y a au moins trois avantages majeurs que possède la synthèse par voie chimique comparée à des approches plus physiques comme la lithographie : la complexité des formes et les gammes de taille disponibles pour les nanoparticules, et bien sûr le coût. Concernant les inconvénients, le principal est certainement la difficulté à obtenir de manière systématique des

nanosstructures dont la taille et la forme sont parfaitement contrôlées. En effet, dans la grande majorité des cas, le résultat de la synthèse va donner le type de nanoparticules escompté, mais également quelques nanoparticules de nature différente, pour lesquelles la réaction n'a pas parfaitement fonctionné, et qu'il est très difficile d'éliminer. De plus, on obtient en général des nanoparticules présentant une distribution de taille plus ou moins étendue. Ces deux aspects peuvent avoir un impact significatif sur les propriétés plasmoniques des nanoparticules, qui comme nous l'avons vu précédemment, y sont très sensibles.

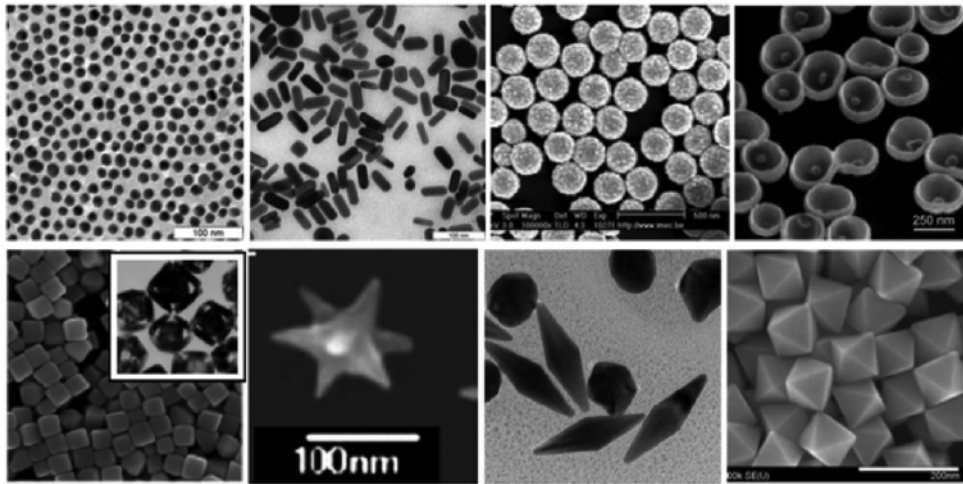


Figure 18: Images TEM illustrant la diversité des nanoparticules d'or que l'on peut obtenir par voie chimique. Figure issue de [62].

2.1.3 Préparation d'un matériau nanocomposite à partir de nanoparticules obtenues par voie chimique

Il y a par ailleurs des difficultés à surmonter lorsque l'on souhaite utiliser ces nanoparticules (le plus souvent obtenues en suspension ou en poudre) pour fabriquer un matériau composite. En effet, un des points clés de la synthèse de nanoparticules est la stabilisation de ces dernières, ou en d'autres termes, la séparation des nanoparticules pour éviter l'aggrégation [63]. La grande majorité des synthèses sont effectuées dans un environnement liquide, et il est alors nécessaire d'« habiller » les nanoparticules métalliques de molécules leur permettant d'une part d'être stables dans le liquide, et d'autre part d'éviter de se coller les unes aux autres. On appelle ces molécules des surfactants. C'est lorsque l'on souhaite incorporer les nanoparticules dans une matrice, que cette notion de stabilité peut s'avérer délicate. En effet, afin d'éviter l'aggrégation, il faut que la matrice elle-même puisse jouer le rôle de surfactant. On rencontre alors toutes sortes de problèmes de compatibilité, d'homogénéisation ou de transfert des nanoparticules d'un milieu à un autre qui peuvent rendre le processus parfois très complexe et incertain.

Pour le cas spécifique des nanoparticules métalliques dans une matrice polymère, il est souvent possible de trouver des polymères permettant la stabilisation des nanoparticules, ou même de synthétiser directement les nanoparticules dans une solution de polymère. Cependant, de manière générale, ce type de contrainte limite fortement la diversité en termes de forme et la précision en termes de distribution de taille des nanoparticules.

En outre, la mise en forme du nanocomposite sous forme de couches minces nous confronte au problème de l'organisation spatiale des nanoparticules au sein de cette couche, qui est une des thématiques centrales étudiées dans cette thèse. En effet, si l'on considère une fois encore l'exemple d'une couche de polymère avec des inclusions métalliques, les méthodes de dépôt les plus probables seront alors le dip-coating [64] ou le spin-coating⁷. L'organisation des nanoparticules au sein du film polymère obtenu est alors en général aléatoire (sauf cas très spécifiques non abordés ici) et il est très difficile d'éviter complètement les processus d'agrégation des nanoparticules, voir Fig.19.

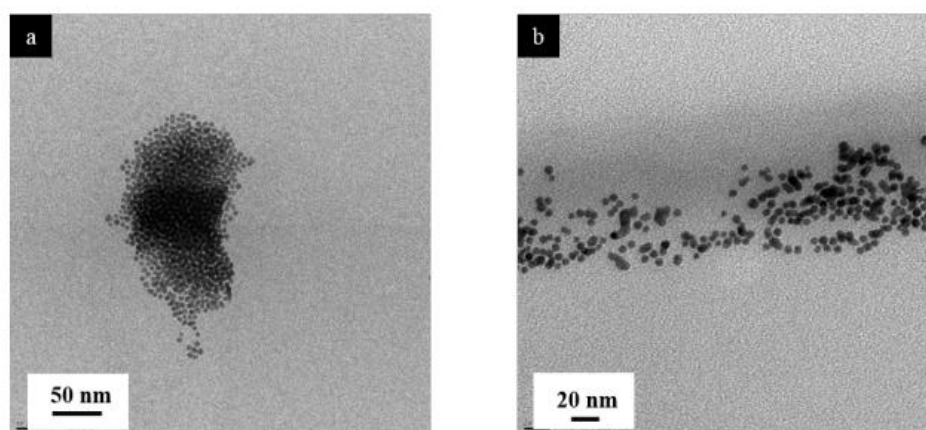


Figure 19: Exemple de problématique d'agrégation dans un film de polymère contenant des nanoparticules et déposé par spin-coating [65].

Pour résumer, cette approche ne permet donc quasiment aucun contrôle quant à la distribution des nanoparticules dans le volume du film polymère. De plus, si on s'intéresse maintenant à la concentration en nanoparticules, ou plutôt à la fraction volumique qu'elles occupent dans la couche, on fait face à une nouvelle difficulté. En effet, les synthèses par voie chimique ne permettent pas toujours d'obtenir des solutions très concentrées de nanoparticules stabilisées. De ce fait, l'obtention de nanocomposites présentant de fortes fractions volumiques de nanoparticules est difficile. Il est parfois possible d'utiliser la centrifugation pour augmenter la concentration en

⁷ La méthode du spin-coating, ou « tournette » en français, est décrite plus loin dans ce chapitre à la section 2.4.1.b.

nanoparticules dans le mélange initial qui sert à réaliser le dépôt, mais la conséquence est que l'on augmente grandement le risque d'agrégation.

Enfin, il est nécessaire de discuter la compatibilité des approches décrites précédemment avec le besoin d'effectuer des dépôts à grande échelle. Pour certaines applications, comme le revêtement de surface, la catalyse ou le photovoltaïque, il est parfois nécessaire de pouvoir déposer un film composite sur une grande surface. Or, si on considère la lithographie ou la synthèse de nanoparticules par voie chimique, cette contrainte peut rapidement mettre ces approches en défaut. Pour le cas de la lithographie, c'est essentiellement le coût qui devient rapidement prohibitif, limitant son utilisation uniquement aux systèmes à très haute valeur ajoutée. Concernant la synthèse chimique, les difficultés résident dans le fait que certaines synthèses, en particulier celles qui permettent l'obtention des nanostructures les plus complexes, sont très difficilement transposables pour la production de volumes importants.

Pour résumer, on peut dire que les approches de type lithographie sont efficaces, mais sont réservées à une certaine gamme d'applications, alors que l'approche chimique, bien que séduisante au premier abord, comporte finalement de nombreuses limitations. En effet, malgré l'immense diversité de nanostructures qu'elle permet d'obtenir, l'insertion de ces dernières dans une matrice et la formation d'une couche mince peut s'avérer délicate, voire impossible. Enfin, cette approche ne permet pas un contrôle systématique de la concentration et de la distribution spatiale des nanoparticules dans les composites, ce qui est très limitatif.

2.2 Les approches de synthèse *in situ*

Afin de pallier les problématiques que nous avons évoquées jusqu'à présent, d'autres approches ont été développées, parmi lesquelles les approches de synthèse de nanoparticules *in situ*. Comme nous allons le voir, le concept est ici un intermédiaire entre les approches décrites précédemment. Concrètement, cela consiste à former les nanoparticules directement dans le composite, donc *in situ*, comme c'est le cas de la lithographie, mais par voie « chimique », c'est à dire en les synthétisant, ou en les « assemblant » sur place. Il existe essentiellement deux types de procédés fondés sur cette approche : le dépôt en phase vapeur et la réduction de précurseurs métalliques *in situ* dans des films de polymère.

2.2.1 Formation de nanocomposite par dépôt en phase vapeur

Un des procédés de dépôt en phase vapeur les plus couramment utilisés et permettant de former des films nanocomposites est la PVD (Physical Vapor Deposition) et, plus particulièrement, la pulvérisation cathodique [66]. Le principe consiste à utiliser un plasma afin de pulvériser des cibles faites de matériaux à l'état massif afin de les atomiser (phase vapeur) pour pouvoir ensuite les déposer sur un substrat. Il s'agit donc de fabriquer le matériau atome par atome, ou molécule par molécule, par assemblage à la surface du substrat. Cette technique a été développée à la base pour le dépôt de couches minces et non pas pour la fabrication de nanocomposites. Cependant, pour de faibles temps de dépôt, on peut obtenir des îlots de tailles nanométriques et répartis de manière homogène à la surface du substrat. Afin d'obtenir un film composite en trois dimensions et constitué d'inclusions métalliques dans une matrice diélectrique, il est nécessaire de coupler la PVD à une technique légèrement différente appelée PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) [67]. Le principe est similaire à celui de la pulvérisation cathodique, mais dans le cas de la PECVD, on injecte un précurseur sous forme de gaz, qui se décompose dans le plasma et génère des espèces permettant la formation d'une matrice. La combinaison de ces deux approches permet alors la fabrication de nanoparticules, qui sont toujours issues des cibles bombardées par le plasma, mais enrobées dans la matrice formée par PECVD. Il est possible de contrôler la concentration en nanoparticules dans la couche en variant les paramètres physiques du plasma (puissance, fréquence etc, ...) et la proportion de précurseurs que l'on injecte dans le mélange gazeux pour former la matrice [68].

Ces techniques sont assez répandues de nos jours et permettent de fabriquer des composites sur des surfaces relativement grandes et avec une bonne reproductibilité. Elles permettent également en général de limiter les effets d'aggrégation. Un exemple de composites à base de nanoparticules d'argent enrobées dans une matrice silicatée fabriqués à l'aide de ces techniques [69] est donné Fig. 20. Du point de vue pratique, on est ici dans le cas de synthèse dites « sèches », et qui possèdent de nombreux avantages du point de vue industriel.

Outre ces points positifs, ces techniques ne permettent cependant toujours pas de contrôler avec précision l'organisation spatiale des nanoparticules. En ce qui concerne leur taille et leur forme, là encore, même si il est parfois possible de favoriser les petites tailles ou inversement, on est loin de la richesse que l'on peut obtenir par voie chimique directe.

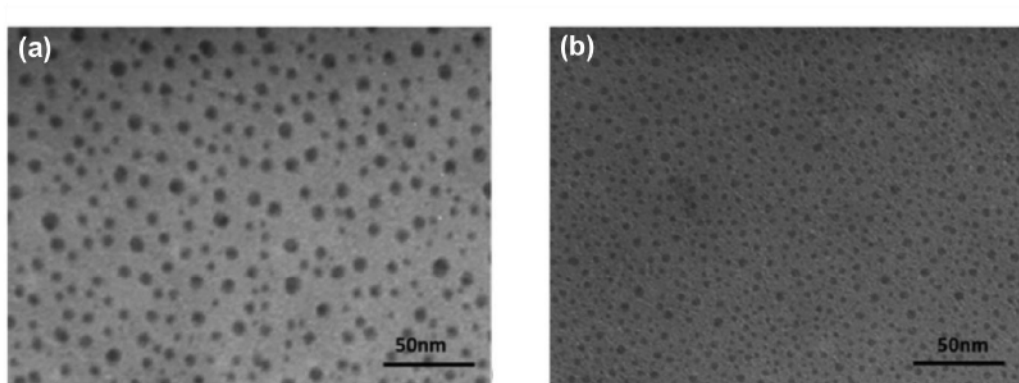


Figure 20: Images TEM de nanoparticules d'argent déposées par PECVD sur une surface de SiO_xC_y (a) et les mêmes nanoparticules après encapsulation dans la matrice de SiO_xC_y (b) [69].

2.2.2 Réduction de précurseurs métalliques *in situ* dans des couches de polymère

Nous allons maintenant aborder une dernière méthode et qui est celle que nous avons choisie d'étudier dans le cadre de cette thèse : la synthèse *in situ* dans un polymère à partir de précurseurs métalliques. Le principe est le suivant : on prépare une couche mince de polymère dopée en précurseurs métalliques, puis on utilise des méthodes physiques (recuit, irradiation, micro-onde) pour venir synthétiser les nanoparticules *in situ* à partir des précurseurs déjà présents. Le principe est illustré en Fig.21.

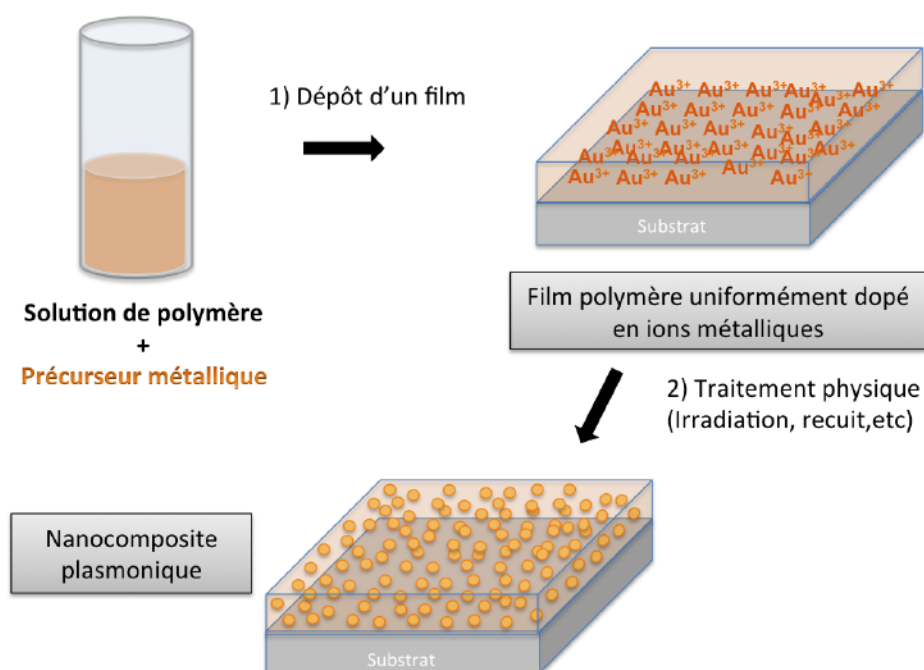


Figure 21: Illustration des principales étapes de la synthèse de nanoparticules métalliques *in situ* dans un polymère.

Comme nous allons le voir, les avantages de cette approche sont nombreux, le premier d'entre eux étant certainement la simplicité de mise en œuvre. Nous allons maintenant passer en revue quelques exemples issus de la littérature, en nous focalisant sur des nanocomposites à base de nanoparticules plasmoniques (or ou argent) et dont les matrices sont constituées de deux polymères, le PVA (alcool polyvinylique) et le PMMA (Poly méthacrylate de méthyle)⁸. La raison de ce choix est le fait que ces derniers sont, d'une part, les deux polymères les plus étudiés et, d'autre part, que ce sont ceux sur lesquels nous avons essentiellement travaillé. De plus, ils sont faciles à manipuler, compatibles avec le spin-coating et transparents dans la gamme du spectre visible.

Dans tous les travaux cités ci-dessous, la première étape du protocole de fabrication est sensiblement la même. On commence par préparer une mixture contenant le polymère, le précurseur métallique et un solvant approprié. Les précurseurs sont des sels d'or ou d'argent (les plus couramment utilisés étant HAuCl_4 ou AgNO_3) et les solvants sont en général l'eau pour le PVA et des solvants organiques usuels pour le PMMA. Ensuite, on utilise une méthode de dépôt standard pour fabriquer une couche de polymère contenant les précurseurs métalliques (spin-coating, dip-coating [70] ou même simplement par évaporation du solvant). A ce stade, on a donc un matériau constitué d'une matrice polymère dopée en ions métalliques. Afin de former des nanoparticules, il faut générer la réduction de ces ions pour former des atomes, et promouvoir la formation de nanoparticules à partir de ces atomes de métal. Cette dernière étape de réduction et de formation des nanoparticules peut être induite par différents traitements physiques.

a. Traitement par recuit thermique

Le traitement le plus simple que l'on puisse envisager est le recuit. On chauffe le composite à des températures se situant en général au-dessus de la température de transition vitreuse du polymère, ce qui peut parfois suffire à initier la réduction des ions métalliques et la formation de nanoparticules. Les premiers travaux concernant des nanocomposites Au/PVA [71] et Ag/PVA [72] ont été réalisés par Porel et collaborateurs en 2005. La première étude qui porte sur des nanocomposites Au/PVA a montré qu'il était possible de contrôler la forme des nanoparticules d'or générés dans le PVA en ajustant à la fois la fraction volumique d'or dans le mélange et la température de recuit. Les résultats qu'ils ont obtenus sont donnés à la Fig. 22. Dans la seconde étude portant sur des nanocomposites Ag/PVA, il a été montré qu'il est possible d'ajuster la taille des nanoparticules, cette fois-ci de forme sphérique, toujours en faisant varier le ratio Ag/PVA et la température de recuit [72].

⁸ Les formules chimiques des monomères sont données à la Fig. 27 de la section 2.4.1.a

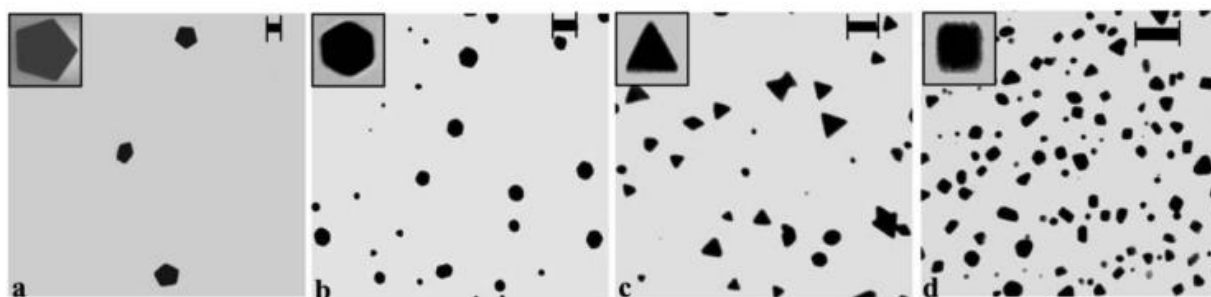


Figure 22: Images TEM de films minces nanocomposites Ag/PVA [71] obtenus pour différents ratio Au/PVA , températures de recuit (°C) et durée de recuit (min) : (a) pentagones (0.04, 170, 5) ; (b) hexagones (0.08, 130, 30) ; (c) triangles (0.12, 100, 60) et (d) rectangles et carrés (0.18, 100, 60). La barre d'échelle est de 50 nm.

Ces deux exemples illustrent bien la puissance de cette approche de synthèse *in situ*. En effet, on a pu voir qu'en faisant varier seulement le ratio métal/polymère et les paramètres de recuit, on peut contrôler dans une certaine mesure, la forme, la taille et la concentration des nanoparticules dans le composite. De plus, il est clair d'après les images TEM que cette technique n'engendre aucune aggrégation. On a donc partiellement résolu certains des problèmes qui se posaient avec l'utilisation d'autres approches de fabrication et ce avec un protocole extrêmement simple. Poursuivons maintenant cette revue avec d'autres exemples de traitements physiques.

b. Irradiation UV puis recuit thermique

On considère maintenant un nouveau moyen de générer la réduction des espèces métalliques *in situ*, qui est l'irradiation à l'aide d'un rayonnement UV (ou de plus haute énergie) ; on parlera alors de photo-réduction des ions. La formation des nanoparticules à partir des atomes obtenus par cette photo-réduction est alors soit spontanée, soit induite par un recuit effectué *a posteriori*. Cette approche de synthèse, assistée par rayonnement UV, a été étudiée pour des nanocomposites à base de nanoparticules d'argent dans le PMMA [73], et de manière extensive pour des composites à base de nanoparticules d'or dans le PVA [74], [75] et le PMMA [76]–[80]. Pour le cas de l'or, il est possible de suivre la dynamique de photo-réduction des ions induite par irradiation en mesurant par spectroscopie UV la disparition du pic d'absorption à environ 320 nm qui correspond aux ions Au^{3+} [77], [80]. Cependant, la nature exacte du processus de photo-réduction n'est pas clairement établie. Une proposition de mécanisme réactionnel pour la photo-réduction et la formation des nanoparticules *in situ* est donnée dans la Réf.[77] pour le cas de composites

Au/PMMA. C'est le polymère qui servirait à la fois d'intermédiaire réactionnel pour la photo-réduction et d'agent passivant pour la stabilisation des nanoparticules dans la matrice.

Du point de vue de la qualité des composites fabriqués, que ce soit en termes de concentration, de taille ou de forme, l'utilisation d'une première étape de photo-réduction ne présente pas d'avantage majeur comparé à l'utilisation d'un simple recuit. Cependant, certains couples polymère/précurseur (par exemple Au/PMMA) ne permettent pas d'initier la réduction uniquement par un procédé de recuit, et la photo-réduction est alors une étape nécessaire. Par ailleurs, elle ouvre de nouvelles possibilités et notamment, en ce qui concerne la structuration des composites, i.e. l'organisation spatiale des nanoparticules dans le film polymère, qui est un des paramètres qu'il reste à maîtriser.

c. Structuration des nanocomposites par irradiation contrôlée

L'idée que l'on souhaite aborder maintenant, et qui est à la base d'une des techniques de fabrication développées dans cette thèse, consiste à réaliser une photo-réduction contrôlée dans l'espace afin de localiser la formation des nanoparticules dans certaines zones de la couche de polymère. En d'autres termes, il s'agit d'utiliser la lumière pour structurer le nanocomposite. Le seul problème que cette approche soulève est de savoir ce qu'il advient des ions métalliques qui ne seraient pas photo-réduits car situés dans des zones non irradiées. A ce propos, il a été montré pour la cas d'irradiation UV, que des ions Au^{3+} peuvent migrer depuis des zones non irradiées vers des zones irradiées sur des distances de plusieurs microns dans une couche de polymère [81]. Le principe de l'expérience réalisée est schématisé à la Fig. 23.

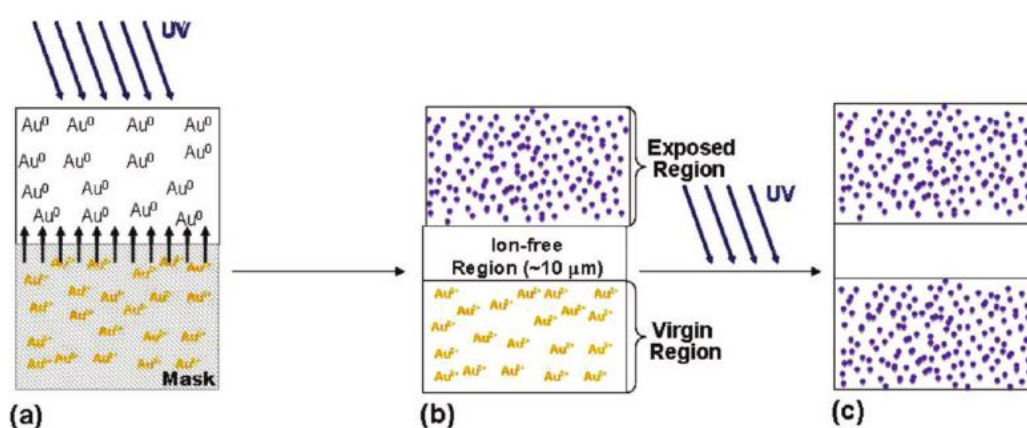


Figure 23: Principe de l'expérience réalisée dans la Réf. [81] ; (a) on irradie avec un rayonnement UV le film de PMMA dopé au sel d'or en présence d'un masque ; (b) on constate la création d'une zone vierge d'ions induite par diffusion ; (c) on irradie l'ensemble de l'échantillon pour confirmer la stabilité de la relocalisation des espèces.

Les auteurs de la Réf.[81] ont irradié une couche de PMMA dopée en ions Au^{3+} mais en prenant soin de masquer une partie de l'échantillon. Après irradiation, ils ont alors constaté l'absence d'ions sur une zone de 10 μm de largeur sous le masque, en limite de la zone irradiée. Ce résultat ne peut être obtenu que par migration des ions présents sous le masque vers la zone irradiée. Afin de tester la stabilité de cette relocalisation des ions, ils ont ensuite irradié l'ensemble de l'échantillon et ont montré que la bande dans laquelle les ions ont disparu reste stable. On notera que toutes ces étapes ont été réalisées à température ambiante.

Ce résultat nous montre qu'il est donc possible de localiser les ions dans la couche en les faisant diffuser vers des zones irradiées dans lesquelles a lieu la photo-réduction. Ce phénomène de diffusion peut s'expliquer par une approche purement thermodynamique. En effet, à mesure que l'on photo-réduit les ions dans une zone délimitée de l'espace pour les transformer en atomes, on crée un déséquilibre d'espèces dans le milieu et donc une variation importante du potentiel chimique. Le système cherche alors à revenir à un état d'équilibre en minimisant cette variation, ce qui se traduit par la diffusion des ions [82]. **Cette étude valide donc, en principe, la possibilité d'utiliser une irradiation localisée pour structurer les nanocomposites.**

A ce jour, l'irradiation localisée en vue d'organiser un nanocomposite a été utilisée à deux reprises avec succès pour la fabrication de réseaux de nanoparticules d'or dans du PVA [83], [84]. Cependant, les auteurs ont utilisé des lasers pulsés pour effectuer l'irradiation, qui génèrent des mécanismes très différents de ceux que l'on a évoqué jusqu'à présent. En effet, dans ces études, les lasers sont focalisés sur de petites surfaces de sorte que les flux engagés sont relativement importants et la puissance crête des impulsions est très élevée. Dans cette situation, on travaille à des intensités suffisantes pour générer la photo-réduction à deux photons, qui est un processus non-linéaire. La photo-réduction et la formation des nanoparticules ont alors lieu de manière simultanée. Le résultat le plus probant est celui obtenu par Kaneko et ses collaborateurs [83], les images AFM des réseaux fabriqués sont données à la Fig. 24. Dans cette étude, la photo-réduction localisée a été réalisée à partir d'un dispositif interférométrique afin d'irradier l'échantillon avec un profil d'intensité qui varie sinusoïdalement dans l'espace, ce qui permet la formation d'un réseau. Le fait de devoir focaliser le faisceau afin de conserver un flux important limite cependant la taille de la zone irradiée à quelques dizaines de μm^2 . Par ailleurs, on peut voir sur les images AFM que la localisation des nanoparticules n'est pas très nette, et on ne dispose d'aucun moyen de contrôle sur la formation des nanoparticules et donc sur leur taille et leur forme, paramètres qui sont en général dépendants de l'étape de recuit, qui n'a pas lieu ici. Une autre étude, qui a été réalisée plus récemment en 2016 [84] est en tout point similaire à celle que nous venons d'évoquer, excepté le fait que les auteurs ont utilisé un laser pulsé focalisé à partir d'un objectif de microscope pour générer un spot d'irradiation dont la taille est de l'ordre du μm^2 . Ils utilisent alors un dispositif de translation piézo-électrique afin de balayer la

surface pour y inscrire le réseau à la place du dispositif interférentiel. Cette approche permet de dessiner des motifs beaucoup plus complexes, mais reste toujours limitée à de toutes petites surfaces.

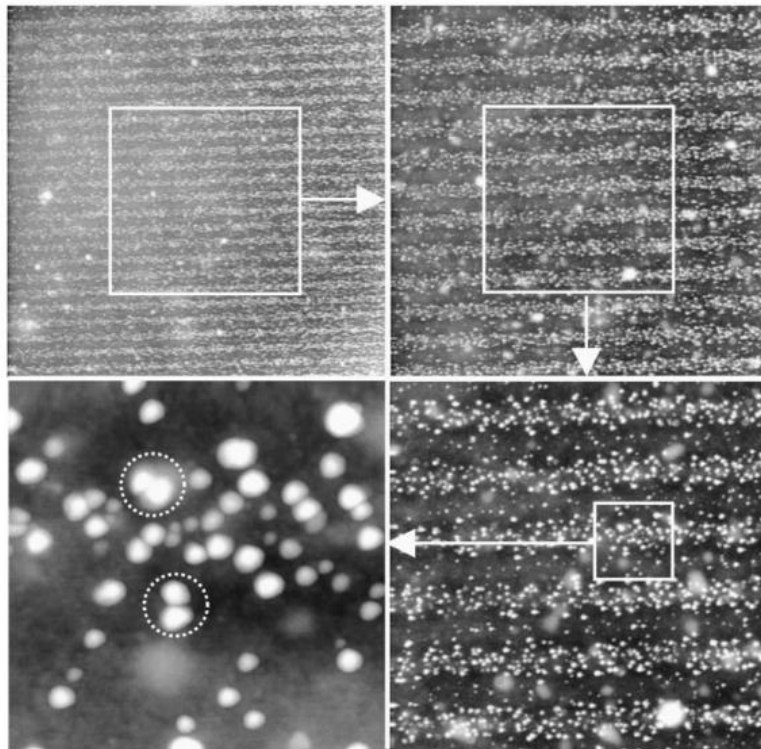


Figure 24: Images AFM de réseaux de nanoparticules d'or synthétisées dans un film de PVA par irradiation à l'aide d'une figure d'interférence générée par un laser pulsé à 780 nm. Les images représentent des zones ayant une dimension de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$, $10 \times 10 \mu\text{m}^2$, $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ et $1 \times 1 \mu\text{m}^2$.

Les lasers pulsés utilisés dans ces travaux sont des lasers Titane-Saphir dont la longueur d'onde, $\lambda = 780 \text{ nm}$, est située dans le proche infra-rouge. La photo-réduction à deux photons opère alors à une énergie deux fois supérieure, c'est-à-dire autour de $\lambda = 390 \text{ nm}$. Cette information est un premier indice qui nous montre qu'il est peut être envisageable d'utiliser un rayonnement visible pour effectuer l'étape de photo-réduction, comme nous allons le montrer par la suite.

2.3 Bilan global des différentes techniques de fabrication de nanocomposites plasmoniques – quels enjeux ?

Comme nous l'avons déjà précisé, cette revue des différentes approches de fabrication de nanocomposites à base de nanoparticules métalliques dans une couche de polymère n'est pas exhaustive. De plus, des raffinements dans chacune de ces techniques, qui se développent activement, ont été proposés ou sont en cours de développement, et permettent certainement de

répondre partiellement aux lacunes qui ont été soulevées ici. Enfin, chaque type de nanoparticules, chaque métal, chaque matrice présente ses propres difficultés, ce qui rend ce genre de revue très généraliste. Parmi les techniques envisageables pour la fabrication de nanocomposites plasmoniques et qui n'ont pas été abordées ici, on peut citer la méthode sol-gel, les procédés d'auto-assemblage dans des copolymères [85] ou sur des surfaces fonctionnalisées [86], ou encore l'implantation ionique dans des matrices dures comme le verre ou des matrices de polymère [87].

Nous soulignons, cependant, que la conclusion de l'analyse effectuée ci-dessus, à savoir que les techniques de synthèse *in situ* à partir de précurseurs métalliques présentent de nombreux avantages, est difficilement contestable. Une des forces de ce type d'approche vient notamment de la diversité des précurseurs envisageables, et par conséquent des matériaux et des propriétés qu'elles peuvent permettre de générer. En effet, les travaux présentés ici se focalisent sur les particules plasmoniques, mais de nombreux travaux ont été effectués dans des domaines très différents, comme le magnétisme ou le génie électrique. Il y a donc un intérêt certain à développer ces méthodes pour les exploiter au maximum de leur potentiel, qui reste encore à explorer.

Parmi les défis qui restent à relever dans le développement de ce type d'approches de fabrication de nanocomposites plasmoniques, nous pouvons en identifier deux principaux:

- **Le contrôle de l'organisation spatiale des nanoparticules** sur de grandes surfaces
- **Le contrôle de la taille, de la forme et de l'orientation des nanoparticules** indépendamment de la concentration en métal dans le polymère ou de la nature de ce dernier.

2.3.1 Contrôler l'organisation spatiale des nanoparticules dans la couche de polymère

Pour ce qui concerne ce premier défi, nous avons vu que les seuls résultats publiés dans la littérature ont été obtenus à l'aide de laser pulsés et sur de très petites surfaces. De plus, la précision de l'organisation en termes de localisation des nanoparticules peut-être grandement améliorée. Ces travaux cependant, semblent suggérer la possibilité d'utiliser un rayonnement dans la gamme du visible pour engendrer la photo-réduction des ions *in situ*. Par ailleurs, nous avons vu qu'il était possible de faire migrer les ions métalliques sous l'effet d'un rayonnement. De ce fait, nous pensons que l'utilisation de lasers continus, conjointement à des techniques d'interférométrie, pourrait être une approche intéressante pour organiser les nanoparticules dans le polymère. Un des avantages majeurs d'une telle approche serait notamment de pouvoir traiter de plus grandes surfaces, ce qui n'était pas possible avec les lasers pulsés. C'est ce concept que nous allons explorer à travers la 1^{ère}

méthode de fabrication : utiliser un rayonnement continu, dans la gamme du visible, pour contrôler la localisation des nanoparticules dans l'espace.

2.3.2 Contrôler la taille, la forme et l'orientation des nanoparticules dans le polymère

Comme nous l'avons vu, les seuls résultats notables concernant la possibilité de contrôler la morphologie des nanoparticules ont été obtenus par Porel et ses collaborateurs (voir Fig.22 et Fig.23). Ils ont démontré la possibilité de contrôler la taille des nanoparticules d'argent et, dans une certaine mesure, la forme des nanoparticules d'or dans le PVA, en ajustant la concentration en métal et la température du recuit. Dans ces études, le contrôle de la morphologie des nanoparticules dépend de la concentration, ce qui est grandement limitatif. On notera, de plus, qu'aucun contrôle de l'orientation des nanoparticules n'est possible.

Lors du développement d'applications à base de nanocomposites plasmoniques, il est souvent nécessaire de pouvoir choisir à la fois la concentration en nanoparticules dans le matériau et la position de la bande plasmon. Ceci ne peut être obtenu que si l'on peut dissocier le contrôle de la forme de celui de la concentration en métal. En pratique, cela implique qu'il faut trouver un stimulus externe, autre que la température, qui va permettre de contrôler l'étape de croissance des nanoparticules afin de privilégier certaines formes. Une fois encore, nous pensons que la lumière et, plus particulièrement, l'interaction entre la lumière et la nanostructure lors de sa croissance est une solution prometteuse pour répondre à cette problématique. On souhaite s'inspirer ici d'une approche qui fait actuellement l'objet de nombreuses recherches, en particulier en chimie inorganique, qui est la croissance de nanoparticules assistée par plasmon. Ce concept sera introduit lors de la présentation de la **2^{ème} méthode de fabrication qui concerne la croissance de nanoparticules *in situ* dans un film de polymère sous flux solaire concentré.**

Nous allons maintenant présenter les deux techniques de fabrication qui ont été mises au point et qui ont pour buts respectifs :

- **l'élaboration de réseaux de nanoparticules d'or dans des films minces de polymère par interférométrie laser.**
- **la fabrication de films nanocomposites à base de nanoparticules d'or et d'argent présentant des morphologies contrôlées sous irradiation solaire concentrée.**

Pour ces deux méthodes, nous détaillerons les protocoles utilisés et les différents montages associés. Le développement de ces méthodes originales constitue une part importante de ces travaux de recherche et fera donc l'objet d'une description approfondie.

Les différents montages optiques qui ont dû être mis en place pour la caractérisation des propriétés optiques des matériaux étudiés dans le cadre de cette thèse, ainsi que les méthodes de caractérisation structurale, seront présentés dans le chapitre 4.

2.4 Première méthode de fabrication: synthèse de réseaux de nanoparticules d'or *in situ* dans des films polymères par interférométrie laser

Nous allons donc maintenant décrire la 1^{ère} méthode de fabrication dont l'objectif principal est d'organiser les nanoparticules synthétisées dans le film composite. Pour cela, nous proposons d'utiliser une approche de synthèse *in situ* dont les deux étapes sont:

- La fabrication d'une couche de polymère dopée avec un sel métallique, c'est-à-dire des métaux sous forme ionique.
- Le traitement de cette couche composite par voie physique (irradiation, recuit, etc.) afin d'engendrer la réduction des précurseurs métalliques et la formation de nanoparticules *in situ*.

Dans notre approche, l'idée est d'essayer d'effectuer cette synthèse de manière localisée dans l'espace pour former un nanocomposite structuré et, en l'occurrence, un réseau. Pour ce faire, nous proposons d'utiliser une irradiation contrôlée à partir d'une figure d'interférence pour générer la photo-réduction localisée des précurseurs métalliques. L'organisation des nanoparticules se fait donc lors de l'étape d'irradiation (photo-réduction des ions) et la formation des nanoparticules est générée *a posteriori* par une étape de recuit, au cours de laquelle la structuration obtenue par irradiation est préservée. De plus, le fait de séparer l'étape de photo-réduction de celle de la formation des nanoparticules devrait nous permettre d'avoir un meilleur contrôle des paramètres physiques qui gouvernent cette seconde étape (type de recuit, température du recuit, durée du recuit) et donc éventuellement la possibilité d'influencer la taille et la forme des nanoparticules générées. Il est important de rappeler que nous avons ajouté la contrainte de travailler avec des lasers continus de faible puissance et opérant dans le visible pour engendrer la photo-réduction. Ceci permet en particulier d'utiliser notre approche pour le traitement de grandes surfaces à un coût

raisonnable. Pour développer notre méthode, nous avons fait le choix de travailler sur la formation de nanoparticules d'or dans le PVA et le PMMA. Les principales étapes de cette première technique de fabrication sont schématisées à la Fig. 25.

Comme on peut le voir sur cette figure, la méthode de fabrication comprend 3 étapes :

1. La préparation d'un film polymère dopé au sel d'or par spin-coating
2. L'irradiation contrôlée de ce film pour engendrer la photo-réduction des ions d'or ($\text{Au}^{3+} \rightarrow \text{Au}^0$) manière localisée dans l'espace
3. Un recuit pour générer la formation des nanoparticules

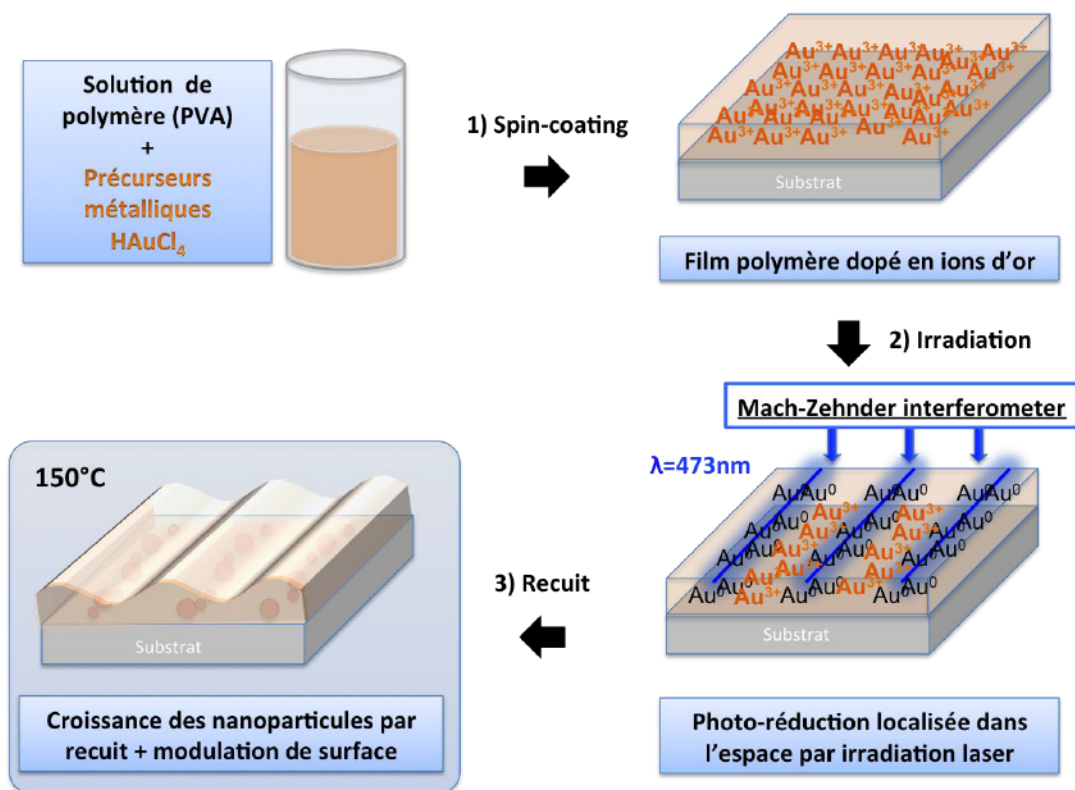


Figure 25 : Etapes principales de la technique de fabrication de réseaux nanocomposites par interférométrie laser.

L'étape la plus importante est l'irradiation, car elle engendre la structuration : elle s'effectue en irradiant le film de polymère à l'aide d'une figure d'interférence générée à partir d'un interféromètre de Mach-Zehnder (le montage est décrit plus loin à la section 2.4.2, p.65). On utilise des interférences à deux ondes, de sorte que l'on crée un profil sinusoïdal de l'intensité lumineuse. De

cette manière, la structuration du composite conduit à la formation d'un réseau de nanoparticules. De plus, nous avons constaté que cette organisation a tendance à générer une déformation superficielle de la couche de polymère donnant lieu à l'apparition d'un réseau de surface. On obtient donc *in fine* un réseau plasmonique à base de nanoparticules d'or dont les propriétés seront étudiées dans le chapitre 5. Nous allons maintenant présenter les détails de chaque étape de fabrication de ces réseaux.

2.4.1 Préparation des films dopés au sel d'or par spin-coating

Il s'agit ici de la toute première étape du processus de fabrication des réseaux de nanoparticules d'or. L'objectif est de déposer sur un substrat de verre un film mince de polymère possédant une concentration donnée en ions d'or (Au^{3+}). Pour cela, il faut tout d'abord préparer une solution contenant le mélange : polymère + sel d'or.

a. Préparation de la solution de polymère

Nous avons travaillé avec deux polymères, le PVA et le PMMA, dont les formules chimiques sont données à la Fig. 26. Ce sont des polymères transparents dans la gamme du visible, peu coûteux et qui ont été largement utilisés dans des approches de synthèse *in situ*. De plus, ils sont compatibles avec la technique de spin-coating. La différence principale entre ces polymères réside dans leur solvabilité. En effet, le PVA est soluble dans l'eau alors que le PMMA nécessite des solvants organiques comme l'acétone, l'acétate d'éthyle ou encore le toluène.

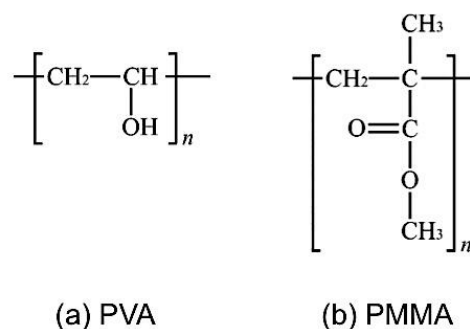


Figure 26: Formules chimiques des monomères du PVA (alcool polyvinylique) et du PMMA (Poly méthacrylate de méthyle).

Nous allons décrire le protocole expérimental pour le cas du PVA. On commence par préparer une solution de PVA de concentration massique connue C_{PVA} (mg/ml) en dissolvant directement la poudre dans de l'eau désionisée. Afin que la dissolution soit totale, le mélange est chauffé à ébullition dans un montage à reflux. La concentration en PVA a une influence directe sur la viscosité

de la solution et donc sur les épaisseurs des films minces que l'on veut fabriquer par spin-coating. Nous avons travaillé avec des concentrations allant de 50 à 150 mg/ml.

La solution ainsi obtenue peut être conservée dans un contenant hermétique et peut être utilisée pour la préparation de nombreux nanocomposites.

b. Ajout du sel d'or dans la solution de polymère

Il faut maintenant incorporer le sel d'or dans la solution de polymère. On utilise du tétrachlorure d'or tri-hydraté ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), qui est un précurseur très couramment utilisé dans la synthèse de nanoparticules d'or. Dans le cas du PVA, différents tests ont montré que la meilleure façon de mélanger le sel d'or au polymère en termes de reproductibilité, était de dissoudre directement le sel dans la solution de polymère. On prélève donc un volume donné de solution de PVA dans laquelle on ajoute une certaine masse de sel d'or de manière à obtenir une concentration massique donnée C_{HAuCl_4} (en mg/mL). On obtient alors un mélange qui contient du solvant, du PVA et des ions Au^{3+} . La donnée intéressante, concernant la quantité d'or présente dans le mélange, n'est alors pas la concentration massique absolue mais plutôt la fraction massique d'or dans le mélange « or-polymère ».

Cette fraction massique, définie à partir des concentrations massiques respectives en or et en polymère, notées C_{Au} et C_{Pol} , est donnée par

$$\%w_{\text{Au}} = \frac{C_{\text{Au}}}{C_{\text{Au}} + C_{\text{Pol}}} \cdot 100. \quad (2.1)$$

La concentration en or, qui correspond à la concentration en ions Au^{3+} , dépend alors directement de celle de HAuCl_4 via la relation

$$C_{\text{Au}} = \frac{m_{\text{Au}}}{m_{\text{HAuCl}_4}} C_{\text{HAuCl}_4}, \quad (2.2)$$

où m_{Au} est la masse atomique de l'or et m_{HAuCl_4} celle du tétrachlorure d'or tri-hydraté. On peut alors fixer la fraction massique dans le nanocomposite final en ajustant les concentrations de HAuCl_4 et de PVA. Une fois la solution préparée, on effectue les dépôts par spin-coating.

Il faut préciser qu'il n'est pas complètement juste de parler des ions Au^{3+} pour décrire l'or introduit dans le mélange. En réalité, après dissolution, le précurseur d'or va rester sous la forme d'un complexe avec un atome d'or central et trois atomes de chlore qui l'entourent. Il serait donc plus

juste de parler d'or au degré d'oxydation trois (Au^{III}). Pour ne pas compliquer les notations, on continuera cependant d'utiliser la notation Au^{3+} pour décrire l'or présent dans le système avant qu'il subisse la photo-réduction.

c. Spin-coating

Le spin-coating s'effectue sur des substrats de verre qui sont nettoyés avec soin. Cette étape de préparation des substrats est importante pour l'obtention de films sans défauts et ayant une bonne homogénéité. Les substrats de verre sont des carrés de 25 mm de côté qui sont d'abord lavés à la main avec une solution savonneuse. Ensuite, ils subissent successivement 3 bains à ultra-sons dans de l'acétone, puis du propan-2-ol et finalement de l'eau distillée et désionisée. Enfin, les substrats sont séchés sous flux d'azote avant d'être stockés.

Nous avons choisi un verre (Menzel Glaser) qui possède une transmittance relativement élevée dans l'UV ce qui permet d'effectuer des mesures optiques à partir de 300 nm.

Le substrat est ensuite placé dans le spin-coater et à l'aide d'une micro-pipette, on vient déposer une goutte de la solution décrite précédemment (typiquement 0.2 ml) à la surface du verre. Cette goutte est ensuite étalée délicatement sur le substrat de manière à recouvrir la totalité de sa surface. Enfin, on fait subir au substrat une rotation très rapide de manière à former un film mince de polymère par étalement de la solution via la force centrifuge qui induit également une évaporation du solvant. Ces étapes sont illustrées sur la Fig. 27.



Figure 27: Spin-coater: illustration de la procédure de dépôt.

Pour la phase de rotation, nous avons utilisé de manière générale un protocole en deux étapes : une première étape de 60s avec des vitesses assez faibles (de 1500 à 3000 tours/min) qui va déterminer

l'épaisseur finale de la couche puis une seconde étape de 5s à 5000 tours/min avec une forte accélération qui sert à finaliser le dépôt et à éjecter les surplus qui peuvent s'accumuler sur les angles de l'échantillon. Pour des concentrations en PVA allant de 50 à 150 mg/ml cette gamme de vitesse permet d'obtenir des dépôts ayant des épaisseurs de 100 nm à 1.5 μm . La plupart des échantillons qui font l'objet de cette thèse ont été déposés à 1500 tours/min et ont une concentration en PVA de 150 mg/ml, ce qui correspond à une épaisseur finale de l'ordre de 1 μm .

A ce stade, nous obtenons des dépôts de composite avec une matrice de PVA, contenant des ions Au^{3+} (entre autres, présence de Cl^-) répartis de manière homogène dans la couche. Cependant, le spin-coating ne permet pas l'évaporation complète du solvant (ici l'eau) et il est donc habituellement nécessaire d'effectuer un recuit des échantillons après le dépôt pour sécher les films et retirer les résidus d'eau. De plus, dans le cas de film de polymère, si cette étape de recuit est effectuée à une température supérieure à la température de transition vitreuse du polymère ($T_g=100^\circ\text{C}$ pour le PVA), elle permet une réorganisation des chaînes qui conduit également à un lissage de la surface. On peut ainsi atteindre des rugosités de l'ordre du nm.

Dans le cadre de la technique de fabrication qui est décrite dans cette section, cette étape de recuit est fortement problématique et doit donc être évitée. En effet, comme nous l'avons dit précédemment, nous souhaitons effectuer une photo-réduction des ions Au^{3+} par irradiation laser, ce qui est l'élément clé de la méthode de fabrication proposée. Or, il s'avère que ces ions peuvent subir une réduction thermique lors d'un recuit. Effectivement, nous avons observé que lors d'un recuit des films composites à des températures allant de 80 à 100°C, ce qui correspond à la gamme de températures permettant l'élimination de l'eau, on observe une réduction systématique des ions Au^{3+} (disparition partielle ou totale du pic d'absorption caractéristique à 320 nm). Un recuit prolongé peut même parfois générer la formation directe de nanoparticules lorsque la fraction massique d'or est élevée (> 10%). C'est la raison pour laquelle il est impossible d'utiliser un recuit après le dépôt pour éliminer les résidus de solvant.

Une alternative à ce recuit est de laisser l'échantillon sécher naturellement, ce qui nécessite une durée relativement longue, typiquement plusieurs jours. Nous avons donc opté pour cette approche, mais elle soulève la question de la stabilité des ions Au^{3+} dans le PVA au cours du temps. En effet, les ions dans le film PVA peuvent subir une réduction lente dont la nature n'est pas clairement identifiée. Nous avons donc effectué des mesures afin de quantifier la quantité d'ions Au^{3+} dans les dépôts dans le temps. Nous avons donc mesuré des spectres d'extinction d'un dépôt juste après le spin-coating puis les jours qui ont suivi. Nous avons alors observé que la réduction spontanée une semaine après dépôt est extrêmement faible (< à 3%). Par la suite, nous avons attendu systématiquement une période de 3 jours après dépôt en conservant les échantillons à l'abri de la

lumière et à température ambiante. A la fin de cette période de 3 jours, on considère que la majeure partie de l'eau résiduelle dans les films s'est évaporée et que ces derniers sont à l'équilibre avec l'humidité ambiante. On peut alors passer à la seconde étape de la méthode de fabrication, à savoir la photo-réduction par irradiation. Les procédures d'irradiation pouvant demander beaucoup de temps, les échantillons issus d'une même série sont conservés au frigidaire après la durée de 3 jours afin de minimiser les risques de réduction spontanée dans le temps et permettre ainsi une bonne reproductibilité⁹.

2.4.2 Photo-réduction par interférence laser

Nous décrivons ici la deuxième étape du processus de fabrication qui correspond à la photo-réduction des ions Au^{3+} de manière contrôlée dans l'espace par irradiation laser. L'objectif est de générer une distribution spatiale périodique des atomes d'or dans le plan de la couche de polymère. Pour cela on utilise un interféromètre de Mach-Zehnder afin de produire une figure d'interférence ayant un profil sinusoïdal. Le schéma du dispositif est donné à la Fig. 28. On utilise un laser TEM_{00} à 473 nm de 50 mW (Modèle Cobolt *blues*) ayant une longueur de cohérence de 50 m et une résolution spectrale inférieure à 1 MHz (attributs nécessaires pour l'obtention d'interférences sur une zone spatiale étendue). On utilise ensuite un filtre spatial à la fois pour isoler avec certitude le mode TEM_{00} et pour augmenter le diamètre du faisceau. Le filtre spatial est constitué d'un *pinhole* de 10 μm et deux lentilles de 7.5 mm et 50 mm, permettant d'obtenir un faisceau parfaitement gaussien d'environ 6 mm de diamètre. La direction de polarisation du faisceau est ensuite ajustée à l'aide d'une lame demi-onde. Le faisceau traverse alors un polariseur de Glan-Thomson qui améliore la qualité de la polarisation (ratio d'extinction 1 :10000). On utilise alors un diviseur de faisceau pour obtenir deux faisceaux d'intensités égales que l'on redirige ensuite de manière à les faire interférer à la surface de l'échantillon avec deux miroirs. Le contrôle de la durée de l'irradiation se fait par le biais d'un obturateur optique. L'angle entre les faisceaux qui interfèrent, correspondant à 2θ sur le schéma de la Fig. 28, va déterminer la période de la figure d'interférence, notée Λ , via la formule suivante

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2 n \sin(\theta)} \quad (2.3)$$

⁹ Comme nous le verrons dans le chapitre 5, des tests ont été effectués en irradiant les échantillons directement après le dépôt, i.e. avant séchage. On observe alors que la cinétique de réduction est différente mais que, de manière générale, cela n'altère pas de manière significative le processus de fabrication.

où $\lambda = 473 \text{ nm}$ est la longueur d'onde du laser et n l'indice de réfraction du milieu (ici l'air où $n = 1$). Pour pouvoir varier rapidement le pas du réseau, l'échantillon est monté sur une platine qui peut être déplacée pour faire varier l'angle θ en approchant ou en éloignant l'échantillon du diviseur de faisceau et en ajustant les miroirs de renvoi. On peut ainsi facilement varier la valeur théorique de Λ de $0.5 \mu\text{m}$ à $2 \mu\text{m}$.

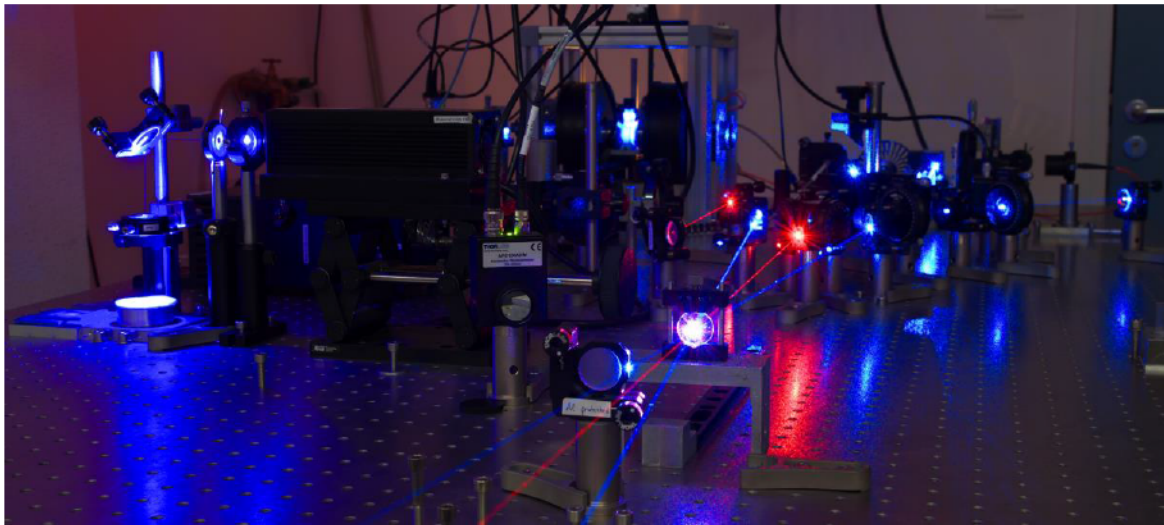
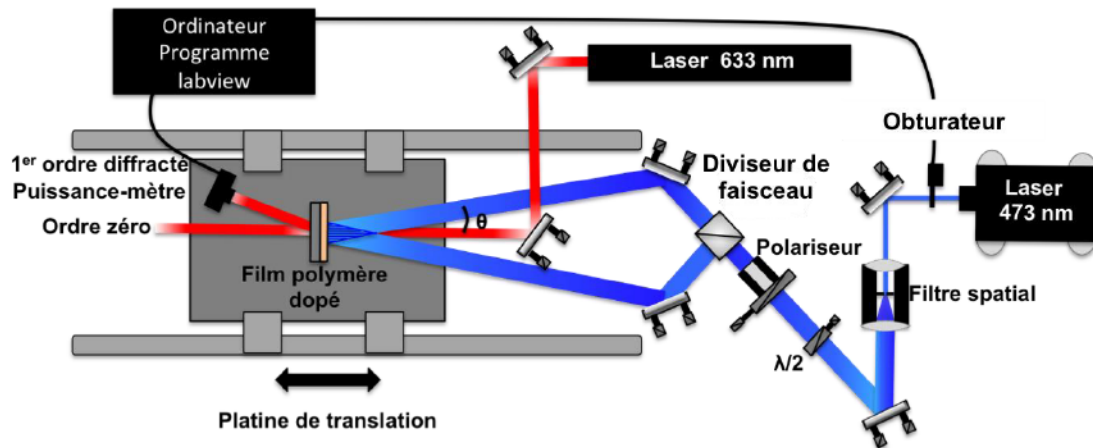


Figure 28 : Interféromètre de Mach-Zehnder (laser bleu) associé à un dispositif de mesure de l'efficacité de diffraction du réseau en formation (laser rouge)

Ensuite, nous utilisons un second laser, (HeNe, 632.8 nm, 1 mW) dont l'objectif est de suivre la dynamique de photo-réduction dans le temps pendant l'irradiation. En effet, lorsque les ions Au^{3+} commencent à être photo-réduits, cela induit une modulation périodique de la concentration en ions Au^{3+} et en atomes d'or Au^0 dans le plan. Cette modulation est reflétée dans l'indice de réfraction de la couche mince qui devient également périodique. Ce phénomène est illustré à la Fig. 29.

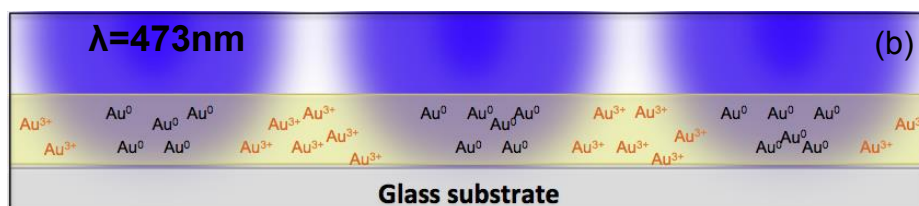


Figure 29: Illustration de la formation d'un réseau d'indice dans le film induit par la photo-réduction localisée des ions d'or sous irradiation laser.

On génère alors un réseau de diffraction, qui est ici un réseau d'indice, et qui diffracte les différents faisceaux lasers qui arrivent à la surface de l'échantillon. C'est ici qu'intervient le laser HeNe¹⁰. On utilise ce laser en incidence normale sur le réseau en formation, afin de suivre dans le temps l'évolution de la diffraction qui reflète les processus de photo-réduction qui ont lieu dans la couche mince. Pour cela, on mesure l'évolution de l'intensité du 1^{er} ordre diffracté dans le temps. Ceci est réalisé à l'aide d'un puissance-mètre équipé d'un filtre optique qui isole seulement la raie laser à 632 nm afin de minimiser l'influence de la lumière parasite. Il est important de noter qu'à ce stade (durant l'irradiation), la diffraction générée par le réseau est extrêmement faible, ce qui est dû à la faible intensité du laser et à la nature même du réseau, et cela en particulier pour de faibles fractions massiques d'or. C'est pourquoi il est nécessaire d'utiliser un détecteur très sensible pour la mesure du 1^{er} ordre diffracté. Pour des concentrations inférieures à 10% en masse d'or, nous avons du recourir à l'utilisation d'un hacheur optique (*chopper*) et d'une détection synchrone afin d'améliorer le rapport signal sur bruit. Le montage correspondant est donné à la Fig. 30. Le contrôle de l'obturateur et l'acquisition des données sont effectués à l'aide d'un programme *Labview*.

Des exemples typiques de profil de diffraction mesurés pendant l'irradiation sont donnés à la Fig. 31. De manière générale, on observe tout d'abord une augmentation progressive de la diffraction qui correspond à la formation du réseau d'indice induit par la photo-réduction localisée des ions, puis soit une stabilisation, soit une diminution, selon la fraction massique d'or initiale dans la couche. Une analyse détaillée de ces processus sera effectuée dans le chapitre 4.

¹⁰ La puissance de ce laser est de 1 mW et le flux du laser est faible car on ajuste le diamètre du faisceau pour le faire correspondre à celui de la figure d'interférence. En conséquence, le flux effectif associé à ce laser lorsqu'il arrive sur le film de polymère est très faible ($< 0.1 \text{ mW/cm}^2$), de telle sorte qu'il n'intervient pas dans les processus de photo-réduction. Ceci a été vérifié en effectuant des mesures seulement avec le laser He-Ne et on n'observe alors ni photo-réduction ni diffraction.

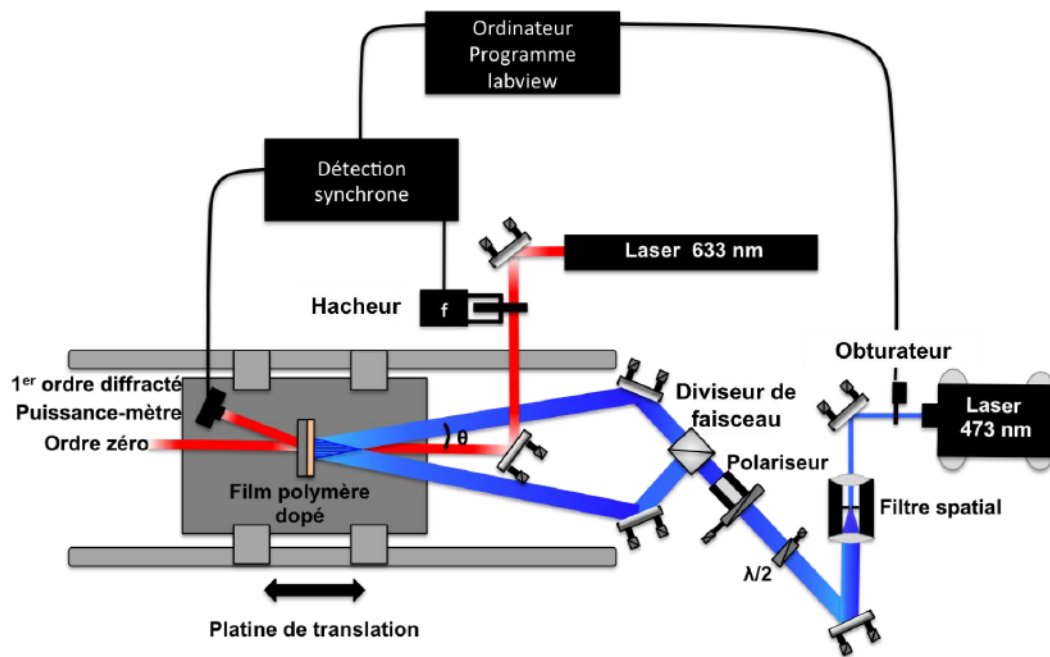


Figure 30: Interféromètre Mach-Zehnder avec modulation optique et détection synchrone pour la mesure de l'intensité du premier ordre diffracté au cours de l'irradiation. Dispositif utilisé pour les nanocomposites faiblement dopés en or (< 10%w).

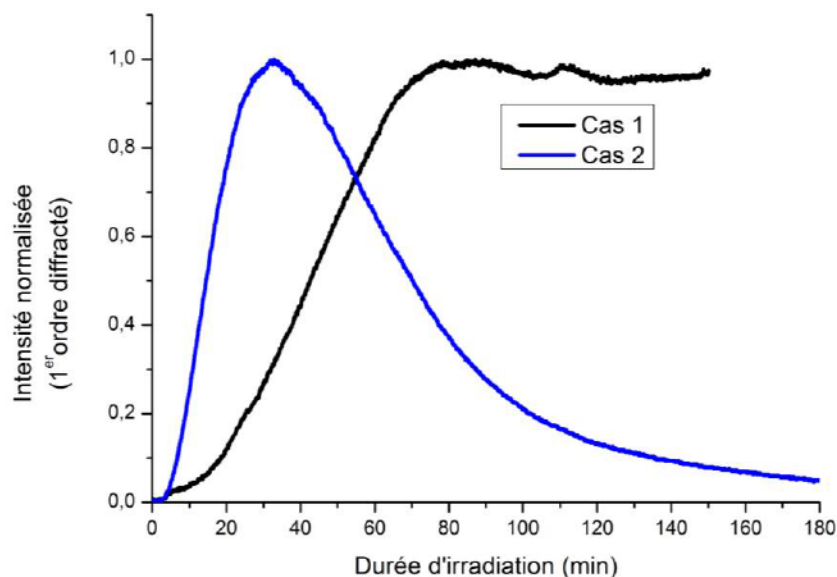


Figure 31: Exemples de profils normalisés de diffraction qui donnent l'évolution de l'intensité du premier ordre diffracté en fonction du temps pendant l'irradiation du film de polymère dopé. Le cas 1 correspond à une situation où l'on atteint un palier, ce qui signifie que l'on a obtenu un réseau stable une fois la photo-réduction terminée. Le cas 2 correspond à une situation où on atteint un optimum de diffraction pour une photo-réduction partielle des ions, l'organisation est ensuite perdue lorsque l'on continue l'irradiation.

L'intérêt majeur de ces profils réside dans l'obtention d'informations sur la cinétique de photo-réduction mais également sur la distribution spatiale des ions Au^{3+} et des atomes d'or dans les films. Comme nous le verrons par la suite, le choix de la durée d'irradiation a une influence notable sur la nature des réseaux de nanoparticules obtenus à l'issue du processus de fabrication.

Afin de compléter l'information concernant la cinétique et la distribution spatiale des ions qui nous sont données par ces profils de diffraction, il est intéressant de caractériser la quantité d'ions qui ont été photo-réduits. Cela peut se faire par une analyse des spectres d'absorption dans l'UV, en suivant l'évolution du pic des ions Au^{3+} à 320 nm, comme nous l'avons évoqué précédemment. On peut alors effectuer des corrélations entre l'intensité de la diffraction et l'avancement de la photo-réduction, de manière à choisir intelligemment la durée d'irradiation optimale.

Pour ce qui est du protocole expérimental, l'étude d'un échantillon se fait selon les étapes suivantes. On sépare l'échantillon en 4 zones, voir la Fig. 32, qui subissent ensuite différents types d'irradiation. La disposition de ces zones a été choisie de manière à ce que l'épaisseur de la couche soit toujours la même, c'est-à-dire à une distance égale du centre de l'échantillon. En effet, le spin-coating peut générer une légère variation radiale de l'épaisseur de la couche (en général en dessous de 5%) ce qui a incidence sur la quantité totale d'or présent dans le volume irradié. Ce choix de disposition permet donc de s'assurer que les quatre zones sont similaires en termes d'épaisseur et donc de quantité d'ions Au^{3+} .

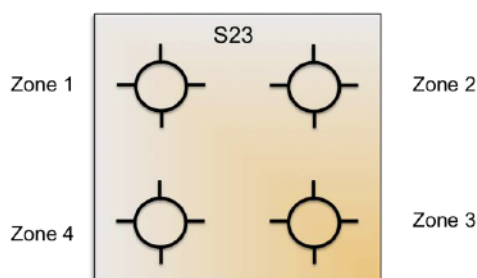


Figure 32: Zones d'irradiation sur un échantillon.

Protocole d'irradiation :

- La zone 1 subit une irradiation suffisamment longue pour obtenir un profil d'irradiation complet qui rend compte du comportement de l'échantillon étudié. On a alors une photo-réduction complète des ions Au^{3+} .
- On choisit ensuite une ou deux durées d'irradiation intéressantes, qui correspondent aux zones 2 et 3.
- Enfin, on irradie la zone 4 pendant une durée similaire à la zone 2 ou la zone 3 mais avec un faisceau homogène (pas d'organisation).

Pour la dernière irradiation, on place l'échantillon juste avant le diviseur de faisceau (voir Fig. 28) de manière à ce qu'il soit irradié par un faisceau homogène (gaussien) ayant la même intensité que la combinaison des faisceaux qui interfèrent à la surface de l'échantillon (on néglige ici les pertes par réflexion à la surface du diviseur de faisceau et des miroirs, de l'ordre de 2%). L'intérêt d'effectuer une irradiation de ce type est de pouvoir étudier l'influence de la structuration dans l'espace induite par la figure d'interférence en la comparant à un échantillon préparé dans les mêmes conditions mais ayant subi une irradiation homogène et ne présentant donc pas d'organisation particulière. Lorsque l'on irradie une zone, les autres zones sont masquées afin d'éviter au maximum une irradiation non désirée par diffusion.

Un fois la procédure d'irradiation terminée, on mesure les spectres d'absorption de toutes les zones irradiées et également de la zone non irradiée (idéalement zone mesurée avant irradiation et à l'emplacement d'une des zones irradiées), puis on passe à la dernière étape de fabrication qui est le recuit.

2.4.3 Croissance des nanoparticules par recuit thermique

Dans cette partie, nous allons décrire l'étape de recuit qui vient finaliser la formation des réseaux de nanoparticules, sachant que c'est lors de cette étape que sont formées ces dernières. En effet, l'état initial de l'échantillon avant recuit correspond à une couche contenant une certaine quantité d'ions Au^{3+} et d'atomes d'or Au^0 qui dépend de la durée d'irradiation et dont la répartition dans le plan de la couche de polymère est périodique ou aléatoire. Notons au passage que nous ne savons hélas rien à ce stade de la répartition de l'or dans l'épaisseur de la couche. Les échantillons sont alors recuits sur une plaque chauffante, initialement à température ambiante et dont on augmente progressivement la température jusqu'à atteindre la température de recuit désirée. La température qui nous intéresse est celle de la couche de polymère qui est sensiblement différente de la température imposée à la plaque et cela est dû aux pertes thermiques entre la face arrière du substrat de verre et la couche nanocomposite sur la face supérieure. Afin de pouvoir suivre cette température, on utilise un thermocouple possédant un temps de réponse rapide ($< 1\text{ }^{\circ}\text{C/s}$) et que l'on met en contact avec la partie supérieure de l'échantillon. On a alors une mesure de la température de la couche en temps réel. Un exemple de protocole de recuit est, par exemple : montée en température jusqu'à 120°C pendant 2 min puis maintien de cette température pendant 1 min. Le choix des températures de recuit a été motivé par la température de transition vitreuse du PVA, de l'ordre de 100°C . C'est la température nécessaire pour générer une mobilité dans la matrice polymère qui se traduit par une réorganisation locale des chaînes vers un état d'énergie plus stable.

A cette température, la mobilité des atomes ou des ions d'or présents dans la matrice est fortement accrue, ce qui va permettre la formation des nanoparticules. En effet, on assiste à deux effets simultanés, les ions Au^{3+} qui n'ont pas été photo-réduits subissent une réduction thermique et les atomes d'or se regroupent pour former des nanoparticules. Ces deux mécanismes sont *a priori* simultanés et on peut supposer que la réduction des ions est catalysée par la présence des nanoparticules d'or en formation. Lors de cette étape de recuit, les échantillons prennent une coloration rougeâtre caractéristique des nanoparticules d'or. Par ailleurs, on voit apparaître une irisation sur les zones ayant été irradiées avec une figure d'interférence, qui atteste de la formation d'un réseau. Notre pensons que la formation de ce réseau est induite par formation localisée des nanoparticules : là encore, les détails seront discutés au chapitre 4.

Comme nous le verrons, cette méthode nous a permis, dans une certaine mesure, d'organiser les nanoparticules. Cependant, le nombre des paramètres mis en jeu (concentration en or, flux du laser, durée de l'irradiation, température et durée du recuit) rend cette synthèse difficile, notamment en ce qui concerne la reproductibilité des résultats. En effet, la phase d'irradiation en particulier est critique car la formation de la figure d'interférence est extrêmement sensible et les réglages sont difficiles à réaliser. En définitive, nous avons malgré tout atteint notre objectif et nous verrons d'ailleurs que la formation des réseaux de surface a permis l'émergence de propriétés optiques originales, comme la **diffraction amplifiée par plasmon**. Pour ce qui est du contrôle de la position de la résonance plasmon, nos résultats ont montré que l'organisation spatiale, à l'échelle que nous pouvons envisager avec cette méthode, reste limitée. De plus, nous n'avons pas à ce jour réussi à bien contrôler l'étape de formation des nanoparticules et, notamment, la taille et la forme de ces dernières, qui peuvent influencer fortement la résonance plasmon. Des travaux plus poussés seraient nécessaires afin d'identifier les paramètres clés qui permettent ce type de contrôle, mais la complexité du processus rend cette tâche délicate. C'est pour cette raison que nous avons cherché à mettre au point une méthode alternative, qui a pour but spécifique le contrôle de la taille et de la forme des nanoparticules, ce qui constitue le second défi majeur que nous avons identifié.

2.5 Deuxième méthode de fabrication : synthèse *in situ* de nanoparticules sous rayonnement solaire concentré

L'objectif principal de cette seconde approche est d'étudier comment le fait d'irradier les nanoparticules et d'exciter leur résonance plasmon à mesure qu'elles se forment peut influencer leur croissance. Cette idée est inspirée du principe de la croissance assistée par plasmon en solution, qui est une méthode très efficace pour la synthèse de nanoparticules d'argent de formes contrôlées sous irradiation [88]. La raison pour laquelle nous pensons que l'excitation des plasmons peut influencer la croissance *in situ* des nanoparticules dans les films de polymère, est lié aux phénomènes qu'ils engendrent, à savoir :

- une élévation de la température de la nanoparticule et de son environnement local
- l'amplification du champ électromagnétique local qui implique une grande augmentation du flux reçu par les molécules environnant la nanoparticule
- la génération d'électrons « chauds » qui peuvent participer à des réactions de type redox impliquant des transferts de charge.

On constate ici que chacune de ces propriétés peut influencer fortement les processus chimiques ayant lieu dans les films polymères pendant la fabrication des nanoparticules. En effet, on a vu dans la première méthode de fabrication que l'amplification du champ local et de la température vont influencer la cinétique de photo-réduction des ions et augmenter la mobilité des espèces. En outre, ces phénomènes seront dans des zones très localisées aux abords des nanostructures plasmoniques. De plus, les électrons chauds produits à la surface de ces dernières vont pouvoir prendre part aux réactions d'oxydo-réduction qui ont lieu tout au long de l'étape de réduction de précurseurs. Ce sont l'ensemble de ces observations qui nous font penser que l'excitation des nanoparticules peut influencer fortement la façon dont elles se forment sous irradiation.

Afin de pouvoir étudier ce type de phénomène, il faut donc trouver un moyen d'exciter fortement les nanoparticules optiquement tout en chauffant fortement le polymère, ce qui, comme on l'a vu, est une condition nécessaire pour amorcer la formation des nanoparticules. En d'autres termes, il faut irradier et chauffer l'échantillon en même temps. Après réflexion, il a semblé que l'utilisation d'un flux solaire concentré, en plus du fait qu'elle soit originale et écologique, était tout à fait appropriée.

2.5.1 Principe de la synthèse de nanocomposite plasmonique sous flux solaire concentré

Le principe général de la méthode de fabrication est sensiblement le même que pour la méthode n°1. On commence par préparer un film mince dopé en précurseurs métalliques par spin-coating. On effectue ensuite l'irradiation et le chauffage de manière simultanée sous flux solaire concentré. Ces étapes sont résumées à la Fig.33.

Nous allons donc maintenant décrire brièvement l'étape de préparation des dépôts, qui est légèrement différente selon que l'on travaille avec l'or ou l'argent dans le PVA ou le PMMA. Ensuite, nous décrirons en détail le dispositif expérimental utilisé pour l'irradiation solaire.

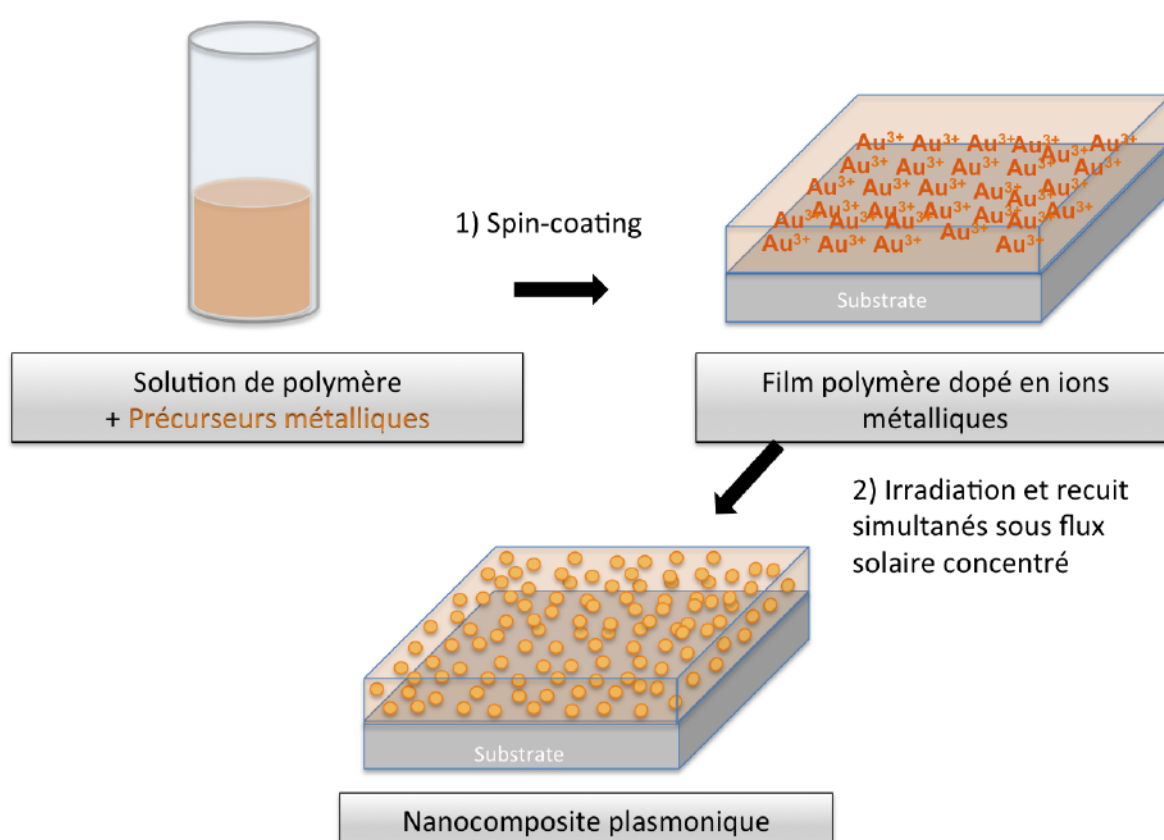


Figure 33: Principales étapes de la 2^{ème} méthode de fabrication par irradiation sous flux solaire concentré.

2.5.2 Préparation des films dopés au sel d'or et d'argent par spin-coating

Le protocole utilisé pour la préparation des couches minces polymères dopées en précurseurs métalliques est le même que celui décrit pour la méthode n°1 (voir section 2.4.1). Selon les couples métal/polymère, il est nécessaire de faire quelques ajustements concernant le choix du

solvant, car le précurseur d'argent ne possède pas toujours la même solubilité que celui pour l'or. Les différents mélanges qui ont été utilisés dans ces travaux sont récapitulés dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Solvant utilisé en fonction du choix du couple métal/polymère pour la préparation de la solution utilisée pour le spin-coating.

Metal/ Polymère	Ag/PVA	Au/PVA	Ag/PMMA	Au/PMMA
Solvant	eau	eau	Acétone	Acétone Acétate d'éthyle

Le choix des solvants n'est pas seulement une question de solubilité mais dépend également du spin-coating. En effet, lorsque l'on effectue des dépôts au spin-coater, la température d'ébullition du solvant est un paramètre clé pour contrôler l'épaisseur mais également la qualité des films, notamment en termes d'homogénéité et de rugosité de surface. C'est la raison pour laquelle on a par exemple utilisé l'acétate d'éthyle à la place de l'acétone pour les composites Au/PMMA, car la qualité des dépôts est meilleure avec ce solvant. L'acétate d'éthyle n'est cependant pas compatible avec le nitrate d'argent, pour lequel on est contraint d'utiliser l'acétone. En conclusion, malgré les nombreux tests que nous avons pu effectuer avec différents types de solvants, très peu permettent de solubiliser correctement d'une part les précurseurs métalliques utilisés ici, nécessitant un solvant polaire dissociant, et d'autre part les polymères, auquel cas nous avons besoin d'un solvant organique.

Dans le cadre de cette nouvelle méthode, nous avons cherché un moyen pour caractériser la distribution spatiale des nanoparticules dans le volume, ce qui est relativement difficile, comme nous le verrons au prochain chapitre. Une des solutions répondant partiellement à cette problématique est d'effectuer des mesures au microscope électronique à transmission (TEM). Il s'avère que ce type de mesure n'est possible que pour des films nanocomposites de faible épaisseur, de l'ordre de quelques centaines de nanomètres. Cela nécessite donc un accès au film « libre », c'est-à-dire sans le substrat. Afin de pouvoir obtenir ces films « libres », on a utilisé la technique de la couche sacrificielle. L'idée consiste à déposer une première couche d'un polymère ayant une solubilité différente du PVA (par exemple le polystyrène), avant d'effectuer le dépôt. A la fin du procédé de fabrication, on peut dissoudre cette couche en utilisant un solvant approprié sans dissoudre le nanocomposite déposé dessus, ce qui permet de le récupérer. Ce procédé est illustré à la Fig. 34. Il est important de préciser que la couche de polystyrène est recuite à 150°C afin d'évaporer

complètement le solvant résiduel avant d'effectuer le deuxième dépôt avec le mélange Métal/PVA/eau.

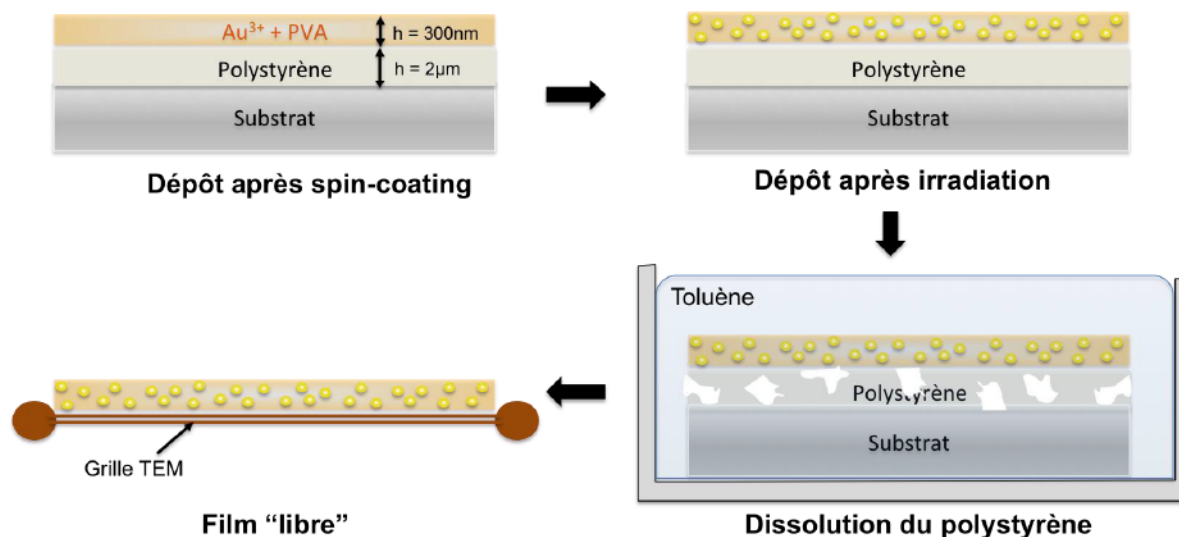


Figure 34: Illustration des étapes de la technique de la couche sacrificielle permettant de récupérer un film nanocomposite "libre". Le nanocomposite à base de PVA est déposé sur une couche sacrificielle de polystyrène qui est dissoute à la fin du procédé de fabrication afin de pouvoir récupérer le film libre et l'étudier en TEM.

2.5.3 Montage expérimental pour l'irradiation sous flux solaire concentré

a. Schéma d'ensemble du dispositif

Nous allons maintenant décrire le dispositif expérimental utilisé pour l'irradiation des nanocomposites sous flux solaire concentré. Le schéma d'ensemble du dispositif est décrit à la Fig.35.

On utilise un simulateur solaire comme source de lumière. Ce simulateur produit un faisceau collimaté sur une surface d'environ $30 \times 30 \text{ cm}^2$, correspondant au rayonnement solaire AM 1.5. Le flux du rayonnement est de 1000 W/cm^2 . On utilise ensuite une lentille de Fresnel pour focaliser le faisceau vers l'entrée d'un barreau d'homogénéisation hexagonal de 2 cm de diamètre et 20 cm de long. La lentille possède une focale de 15 cm. Le rôle du barreau est d'homogénéiser le faisceau incident en provenance du simulateur avant d'irradier l'échantillon. Cet élément est primordial car la source de lumière à l'intérieur du simulateur est un panneau de lampes. Lorsqu'on se place au point focal de la lentille, on obtient l'image optique de ce panneau, et donc une tache d'irradiation inhomogène. Cet élément optique permet alors de générer un front d'onde uniforme. Le barreau fonctionne selon le principe d'une fibre optique, c'est-à-dire par réflexion totale interne à l'interface

verre/air. La lumière incidente est réfléchiée de nombreuses fois et cela de manière complètement différente selon l'angle d'incidence à l'entrée du barreau. De cette manière, tous les modes qui se propagent sont mélangés de telle sorte que l'information spatiale est totalement homogénéisée.

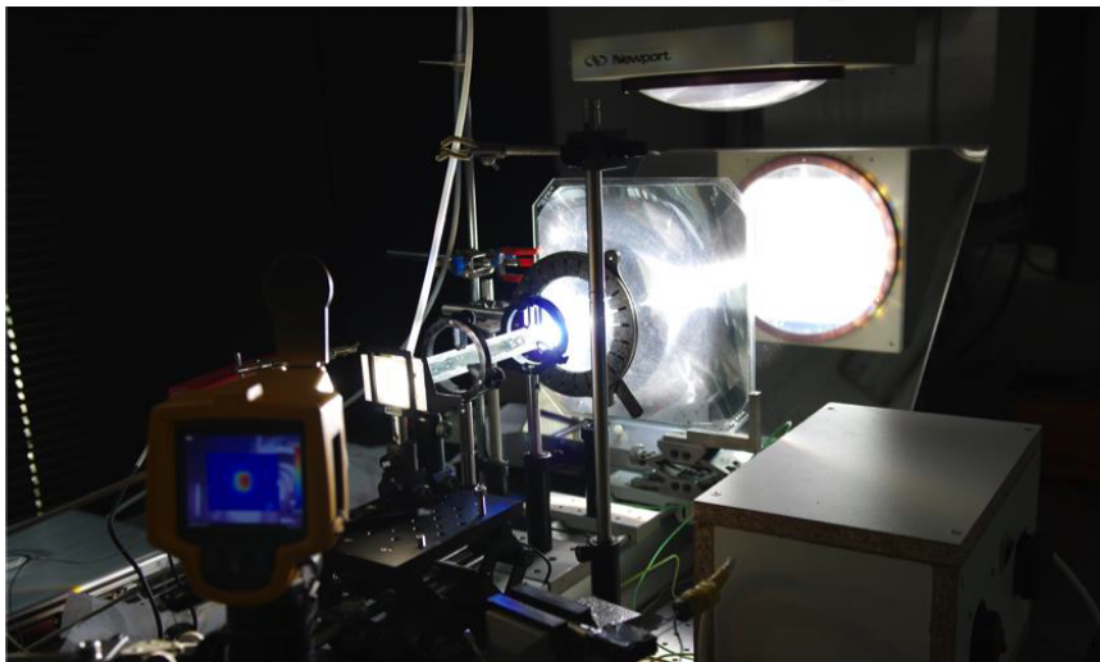
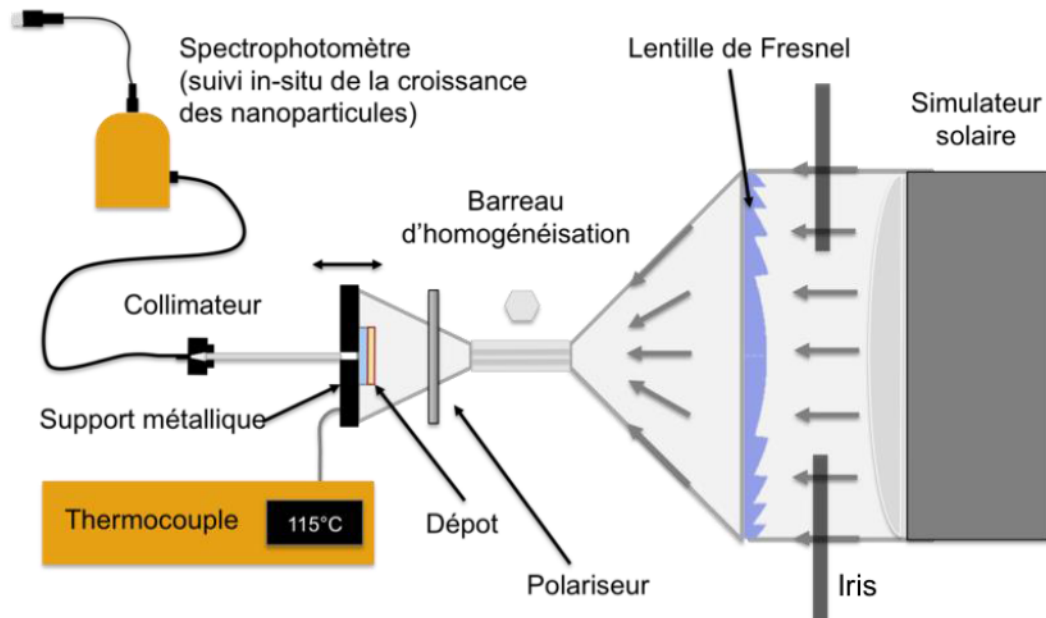


Figure 35: Schéma du dispositif expérimental utilisé pour l'irradiation et le chauffage des nanocomposites sous flux solaire concentré.

Le flux en sortie du barreau est alors utilisé pour irradier l'échantillon qui est fixé sur une plaque métallique noire. L'échantillon étant déposé sur un substrat de verre, il est relativement transparent, et ne peut pas chauffer suffisamment si on le place simplement sous le faisceau (60°C-80°C maximum). C'est pour cette raison qu'il est déposé sur une plaque métallique noire qui elle va

rapidement monter en température sous flux solaire concentré. La température de la plaque métallique est mesurée à l'aide d'un thermocouple (et éventuellement d'une caméra IR), permettant de suivre l'élévation de température appliquée à l'échantillon pendant l'irradiation, voir la Fig.36.a. Afin de pouvoir suivre également la croissance des nanoparticules *in situ*, on mesure l'évolution dans le temps de la résonance plasmon du système en mesurant des spectres d'extinction à intervalles réguliers. Pour cela, un trou de faible diamètre a été percé dans le support métallique afin de pouvoir effectuer une mesure en transmission. Le trou est supposé suffisamment petit pour ne pas modifier la distribution en température dans la plaque et l'échantillon¹¹. La lumière est collectée dans un collimateur puis envoyée vers un spectrophotomètre à travers une fibre optique. On peut alors mesurer les spectres d'absorption *in situ* au cours du temps pendant l'irradiation. A mesure que les nanoparticules se forment, on observe l'évolution de la résonance plasmon de ces dernières. Un exemple de spectres mesurés *in situ* est donné à la Fig.36.b.

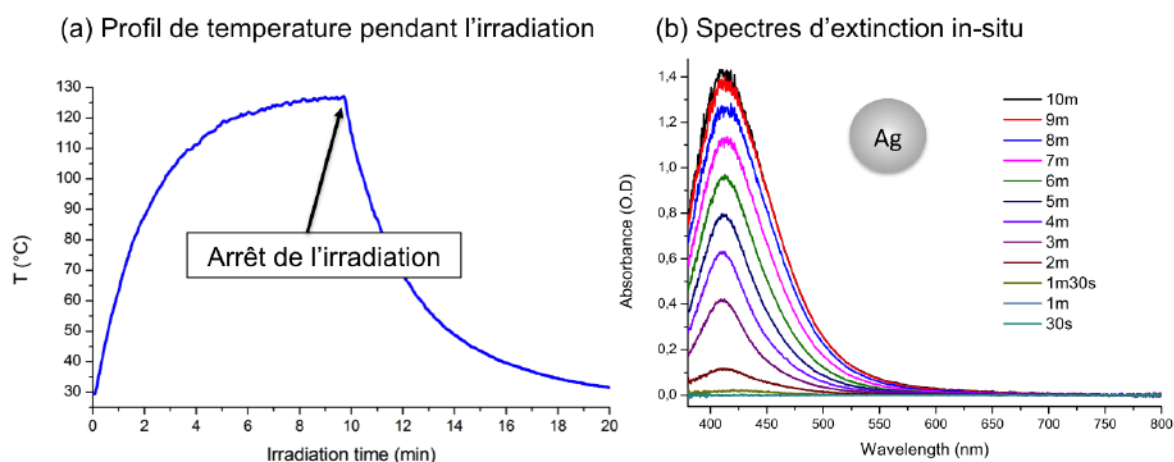


Figure 36: (a) Profil de température pour un échantillon Ag/PVA irradié pendant 10 minutes sous un flux de 50 soleils. (b) Spectres d'absorption mesurés *in situ* montrant l'évolution de la résonance plasmon de nanoparticules d'argent pendant la procédure.

Ces spectres et, en particulier, le profil et la position de la résonance nous fournissent des informations précieuses sur la dynamique de croissance des nanoparticules mais également sur la forme des nanoparticules¹².

Plusieurs raffinements peuvent ensuite être apportés au dispositif afin de pouvoir effectuer des études paramétriques et de comprendre l'influence des différents facteurs mis en jeu lors de la

¹¹ Cette hypothèse est confirmée par le fait qu'on n'observe aucune différence en termes de propriétés optiques entre la zone de l'échantillon au niveau du trou et le reste de l'échantillon.

¹² Comme nous l'avons vu, chaque forme de nanoparticules possède une résonance particulière.

fabrication d'un nanocomposite par irradiation. Parmi ces paramètres, les plus importants sont le flux du rayonnement solaire et la température appliquée à l'échantillon. Nous allons maintenant décrire les solutions techniques qui ont été mises en place pour ajuster ces paramètres lors d'une irradiation.

b. Contrôle du flux du rayonnement solaire concentré

Le premier paramètre à ajuster est le flux du rayonnement solaire, ou en d'autres termes le facteur de concentration effectif au niveau de l'échantillon. On notera ce facteur de concentration α . Si par exemple $\alpha = 30$, cela signifie qu'on irradie l'échantillon avec l'équivalent de 30 soleils. Pour ajuster ce facteur de concentration, il y a deux possibilités. La première consiste à obstruer partiellement le flux en sortie du simulateur (avant ou après la lentille) avec un iris de grande taille. Cette solution n'est cependant valable que si l'on ne souhaite pas obstruer une trop grande partie du faisceau. En effet, le barreau d'homogénéisation ne peut remplir sa fonction que s'il est illuminé avec un faisceau présentant une ouverture numérique importante, c'est-à-dire une grande gamme d'angles d'incidence. A mesure que l'on ferme l'iris, on réduit l'angle d'incidence de la lumière entrant dans le barreau et donc sa capacité à homogénéiser le flux. Afin de pallier ce problème, il est possible d'utiliser un obturateur sous forme de store vénitien, dont on peut régler l'angle des lames. Nous n'avons hélas pas eu le temps de faire fabriquer ce type d'obturateur. Une autre possibilité pour ajuster le flux est tout simplement d'éloigner l'échantillon de la sortie du barreau d'homogénéisation. En effet, la lumière en sortie du barreau est divergente, et le flux effectif diminue donc avec la distance. Afin de pouvoir travailler à faible flux c'est cette dernière solution que nous avons privilégiée. Le porte-échantillon et le collimateur utilisés pour la mesure des spectres *in situ* sont montés sur un rail afin de pouvoir ajuster la distance entre la sortie du barreau et la surface de l'échantillon.

Afin de connaître le facteur de concentration solaire en fonction de la position, on utilise un puissance-mètre avec filtre laser à 632 nm. On mesure alors la puissance en sortie du simulateur $P_{\text{Simulateur}}(632 \text{ nm})$ (avant la lentille) et au niveau de l'échantillon $P_{\text{film}}(632 \text{ nm})$. Le rapport des deux puissances nous donne alors le facteur de concentration du rayonnement

$$\alpha = \frac{P_{\text{film}}(632 \text{ nm})}{P_{\text{Simulateur}}(632 \text{ nm})}. \quad (2.4)$$

Cette méthode est simple et efficace pour trouver le facteur de concentration¹³ mais ne permet pas de connaître directement le flux réel en W/cm^2 au niveau de l'échantillon. En effet, le simulateur émet un rayonnement qui couvre la gamme UV-visible ; or la lentille de Fresnel et le barreau en verre absorbent une grande partie du rayonnement UV. On peut considérer au contraire que la transmission de ces éléments dans le visible est proche de 100%. Le facteur de concentration est lui mesuré dans le visible à 632 nm et ne prend donc pas en compte la partie UV qui est absorbée dans la lentille et le barreau. Si ces derniers étaient parfaitement transparents, on pourrait évaluer le flux en multipliant le flux initial par le facteur de concentration

$$\phi_{\text{film}} = \alpha \phi_{\text{sun}} \quad (2.5)$$

où ϕ_{film} et ϕ_{sun} sont respectivement les flux au niveau de l'échantillon et en sortie du simulateur, sachant que $\phi_{\text{sun}} = 1000 W/cm^2$.

L'utilisation de cette formule permet d'avoir une valeur approchée du flux au niveau de l'échantillon. Cependant, cette dernière est légèrement surestimée car elle ne prend pas en compte les pertes dues à l'absorption des UVs.

Il est possible de connaître exactement le flux solaire mais cela nécessite l'utilisation d'une lampe de calibration. Le principe de la mesure est le suivant :

- On mesure un spectre de référence avec une source spécifique dont on connaît l'intensité spectrale, ou irradiance en $W/cm^2/nm$ (données constructeur).
- On mesure ensuite, dans les mêmes conditions d'acquisition, un spectre de rayonnement solaire concentré à la position de l'échantillon, et également un spectre de bruit avec le simulateur éteint (ou l'obturateur activé).

On peut alors déduire l'irradiance du rayonnement solaire qui est donnée par

$$I_{\lambda} = B_{\lambda} \left(\frac{S_{\lambda} - D_{\lambda}}{R_{\lambda} - D_{\lambda}} \right) \quad (2.6)$$

où

- B_{λ} est l'irradiance de la source de référence (donnée constructeur en $W/cm^2/nm$),
- S_{λ} est le spectre du rayonnement solaire concentré,
- D_{λ} est le spectre de bruit ambiant toute source éteinte,

¹³ En pratique, on utilise cette méthode lors du réglage de la position de l'échantillon car c'est une mesure instantanée.

- R_λ est le spectre de référence mesuré avec la source de calibration.

A partir de l'irradiance I_λ , on peut alors directement déterminer le flux total émis par le simulateur ou encore le flux associé à une gamme spectrale donnée en intégrant le signal seulement sur une plage de longueur d'onde

$$P_{\lambda_1-\lambda_2} = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_\lambda d\lambda. \quad (2.7)$$

c. Contrôle de la température

Nous allons maintenant décrire le dispositif qui a été utilisé pour le contrôle de la température de l'échantillon. En effet, lorsque l'on ajuste le flux, on agit simultanément sur la puissance d'irradiation mais également sur la température à laquelle on chauffe l'échantillon. C'est pourquoi il est intéressant de pouvoir chauffer l'échantillon avec un autre moyen que l'irradiation ce qui permet d'ajuster sa température lorsque l'on est dans des conditions où le flux ne permet pas de l'obtenir directement. Pour cela, on a fabriqué un porte-échantillon contenant un enroulement chauffant (fil résistif) plaqué contre la plaque métallique sur laquelle on dépose l'échantillon, le tout étant fixé sur une plaque de bakélite, qui est un isolant thermique¹⁴. Le dispositif est schématisé à la Fig.37. Le fil résistif est alimenté par une source de tension variable contrôlée par un régulateur de température (West 6100), lui-même relié à un thermocouple. Le régulateur utilise un asservissement basé sur une PID (Proportionnel-Intégrale-Dérivée) pour ajuster la température sur une valeur de consigne en alimentant ou non la résistance chauffante via un relais statique. Ce dispositif permet de chauffer l'échantillon jusqu'à 200°C même en l'absence d'irradiation.

Nous allons maintenant décrire les outils qui ont été utilisés pour l'étude des propriétés optiques des nanocomposites fabriqués. Comme nous allons le voir, nous avons dû développer à la fois des dispositifs expérimentaux dédiés mais également des méthodes numériques adaptées aux spécificités de nos matériaux.

¹⁴ L'intérêt de la bakélite est d'avoir un élément qui permet à la fois de fixer le porte-échantillon et de l'isoler du reste du dispositif. De cette manière, la puissance thermique envoyée à l'échantillon est relativement confinée et les pertes n'ont lieu que par dissipation dans l'air ambiant.

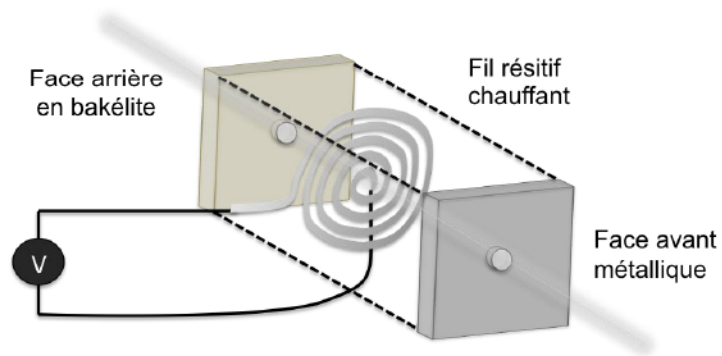


Figure 37: Vue éclatée du porte-échantillon avec résistance chauffante intégrée.

3 Outils expérimentaux et théoriques développés pour l'étude des nanocomposites plasmoniques

3.1 Outils expérimentaux

Dans cette section, nous présentons les différentes méthodes de caractérisation optique et structurale que nous avons utilisées pour l'étude des films nanocomposites.

3.1.1 Montages expérimentaux pour les caractérisations optiques

a. Principe d'une mesure spectroscopique

La grande majorité des mesures spectroscopiques que nous avons effectuées dans ces travaux sont des mesures en transmission. Lors d'une telle mesure, on envoie en incidence normale un faisceau incident sur l'échantillon d'intensité notée I_{inc} . Après avoir traversé l'échantillon le faisceau a une intensité I_t . La transmittance se définit alors par l'expression

$$T(\lambda) = \frac{I_t(\lambda) - I_{dark}(\lambda)}{I_{inc}(\lambda) - I_{dark}(\lambda)}, \quad (3.1)$$

où $I_{dark}(\lambda)$ est le spectre de bruit qui est mesuré lorsque la source de lumière est cachée. En pratique, le spectre de référence de la lampe I_{inc} est mesuré en présence du substrat afin de s'affranchir de la réponse optique de ce dernier. On obtient donc le spectre de transmission de l'échantillon. A partir de cette information, il est possible de calculer le spectre d'absorption (communément appelé absorbance), noté $A(\lambda)$, et qui est défini de la manière suivante :

$$A(\lambda) = -\log(T(\lambda)). \quad (3.2)$$

Cette grandeur est adaptée pour décrire les propriétés d'un échantillon macroscopique. Or comme nous l'avons vu, les simulations réalisées avec MNPBEM prédisent la réponse optique d'une nanoparticule seule, alors donnée par sa section efficace d'extinction, qui est définie comme la somme de l'absorption et de la diffusion. Dans nos montages, la mesure est effectuée en incidence normale de sorte que le rayonnement diffusé, qui est quasi isotope, n'est pas collecté. De cette

manière, la perte de l'intensité transmise mesurée est due non seulement à l'absorption, mais également à la diffusion. Dans ce cas, il est possible de comparer les spectres d'absorption aux sections efficaces d'extinction issus des simulations¹⁵. Nous allons maintenant décrire les montages permettant d'effectuer de telles mesures.

b. Spectrophotométrie UV-Visible

Deux montages expérimentaux ont été développés pour permettre la mesure des spectres d'absorption des films nanocomposites au long des différentes étapes des processus de fabrication. Nous avons alors deux contraintes:

- Pouvoir effectuer une mesure dans l'UV pour étudier la photo-réduction des ions Au^{3+} dont le pic d'absorption est centré à 320 nm.
- Etre capable de mesurer des spectres d'extinction dans la gamme du visible sur de toutes petites surfaces ($< 1 \text{ mm}^2$). En effet, les zones irradiées dans le cadre de la méthode de fabrication n°1¹⁶ étant parfois de petite taille, leur caractérisation nécessite une procédure adaptée.

Pour répondre à ces objectifs, deux montages ont été réalisés. Le premier, très simple, permet de mesurer les spectres d'absorption des zones irradiées dans la gamme 250 nm-1100 nm, et le second permet d'acquérir des spectres dans la gamme 400-1000 nm sur des zones de 60 μm de diamètre avec une visualisation de la zone à l'aide d'une caméra CCD.

La source de lumière utilisée pour l'ensemble de ces montages est une lampe Deutérium-Halogène, qui délivre un spectre de 180 à 1200 nm (modèle DH, Ocean Optics). Les fibres optiques ont un cœur de 200 μm et sont des fibres à large bande passante résistantes aux UVs. Enfin, le

¹⁵ Les simulations effectuées avec MNPBEM ne permettent cependant pas la prise en compte des effets collectifs. C'est pourquoi nous allons introduire dans la seconde partie de ce chapitre une autre méthode de simulation basée sur une description des composites en termes de milieu effectif.

¹⁶ Concernant les nanocomposites fabriqués sous flux solaire concentré, la totalité de l'échantillon est irradiée de manière homogène et il n'est pas nécessaire de travailler avec un faisceau de faible diamètre pour la prise de spectres. Cela permet cependant d'effectuer plusieurs mesures de différentes zones de l'échantillon afin d'évaluer l'homogénéité et, éventuellement, de pouvoir effectuer une moyenne sur plusieurs spectres.

spectrophotomètre utilisé est un MAYA 2000 (Ocean Optics) qui permet de mesurer des spectres de 200 nm à 1100 nm.

Montage n°1 : Mesure de spectres d'absorption (extinction) dans la gamme UV-Visible

Le montage utilisé pour effectuer les mesures des spectres d'absorption des différentes zones (irradiées ou non) des films nanocomposites est donné à la Fig. 38.

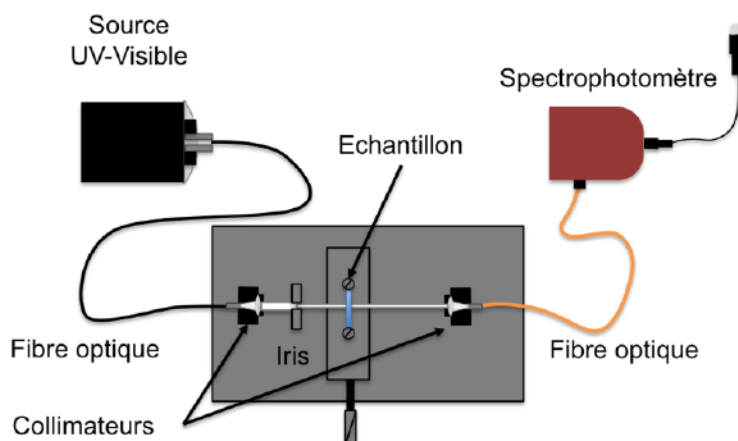


Figure 38: Montage pour la mesure de spectres d'extinction dans la gamme UV-Visible

Une source de lumière délivre un spectre de 180 à 1000 nm, cette lumière est redirigée à l'aide d'une fibre optique vers un collimateur afin de générer un faisceau parallèle. La taille de ce faisceau est ensuite ajustée à l'aide d'un iris de manière à ce que son diamètre soit plus faible que celui de la zone de l'échantillon que l'on souhaite étudier. Le faisceau est fixe et l'échantillon est fixé sur une platine de translation XY (plan de l'échantillon) de manière à pouvoir positionner précisément la zone à mesurer sur la trajectoire du faisceau. La lumière transmise est alors collectée à l'aide d'un second collimateur puis envoyée vers un spectrophotomètre via une seconde fibre optique. Le spectre de référence utilisé pour la normalisation des résultats est mesuré en plaçant un substrat nu à la place de l'échantillon de telle sorte que le résultat final corresponde à la couche nanocomposite seule¹⁷. Il est primordial d'utiliser des optiques (collimateurs) et des substrats ayant une bonne transmittance dans l'UV car ce sont eux qui vont déterminer la gamme spectrale que l'on peut étudier. Dans notre cas la limitation venait principalement des substrats et nous avons donc effectué

¹⁷ Dans le cas de films déposés sur une couche sacrificielle, par exemple de polystyrène, on effectuera la mesure du spectre de référence avec un substrat de verre sur lequel est déposée cette couche sacrificielle.

plusieurs essais sur des verres de nature différente avant d'opter pour des lames de verre de la marque Menzel Glaser (ISO 8037/I) qui laissent passer les UVs jusqu'à 280 nm.

Montage n°2 : Spectrophotométrie visible résolue dans l'espace avec visualisation

Ce second montage optique a pour but spécifique l'étude des propriétés optiques des réseaux de nanoparticules d'or. En effet, dans certaines configurations d'irradiation avec le laser et, en particulier, à forte puissance, la taille de la zone irradiée est très petite et il est difficile de la mesurer de manière précise¹⁸. De plus, la qualité des interférences n'est pas forcément exactement la même dans l'ensemble de la zone irradiée. Nous souhaitons donc visualiser le réseau afin de connaître avec précision la zone que l'on mesure. Pour cela, nous avons utilisé le montage décrit à la Fig.39.

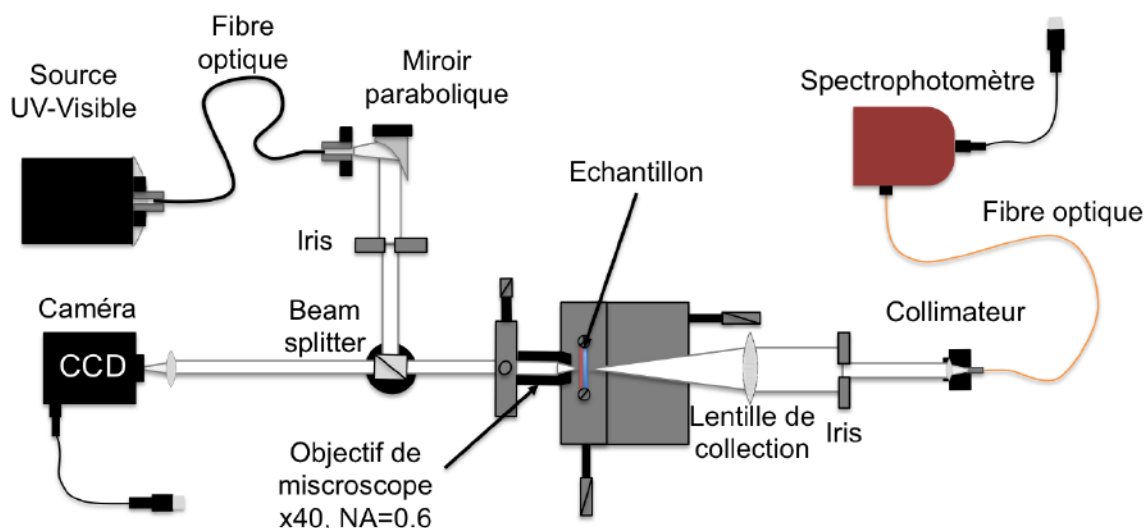


Figure 39: Montage de spectroscopie pour la caractérisation de surfaces de taille micrométrique avec visualisation par une caméra CCD.

On utilise la même source UV-visible que l'on collimate ici à l'aide d'un miroir parabolique, ce qui permet de s'affranchir complètement des effets d'achromaticité. Cela n'est pas le cas avec un collimateur à base de lentille classique, or la minimisation des effets d'achromaticité est importante pour obtenir des images de bonne qualité. Le faisceau est ensuite redirigé à l'aide d'une lame séparatrice (beam splitter) vers un objectif de microscope. Nous utilisons un objectif plan (NA=0.6, x40) pour focaliser le faisceau incident sur une zone d'environ 60 μm de diamètre, qui correspond à

¹⁸ Il est important de préciser que cette limitation concernant la taille de la zone irradiée est due au fait que le laser dont nous disposons a une puissance totale de seulement 50 mW. L'utilisation de lasers plus puissants, comme des lasers à argon par exemple, permet sans problème de travailler sur des surfaces beaucoup plus grandes.

notre zone d'étude. Le faisceau transmis est récupéré dans une lentille puis collecté avec un collimateur avant d'être envoyé vers le spectrophotomètre par une fibre optique¹⁹. On peut ainsi mesurer des spectres en transmission et donc des spectres d'extinctions. La partie du faisceau qui est réfléchi (très faible) repasse par l'objectif de microscope puis traverse la lame séparatrice avant d'être focalisée sur le détecteur d'une caméra CCD (Modèle Point Grey, Edmunds Optics). La lentille de collimation de la caméra est réglée pour donner une image nette à l'infini. Afin d'obtenir une image nette de l'échantillon, il faut alors ajuster la position de ce dernier à l'aide d'une platine micrométrique pour la placer exactement dans le plan focal de l'objectif de microscope. On utilise une platine XYZ de manière à pouvoir également déplacer l'échantillon dans le plan focal et choisir la zone à étudier. Des exemples d'images et les spectres correspondant obtenus à l'aide de ce montage sont donnés à la Fig.40.

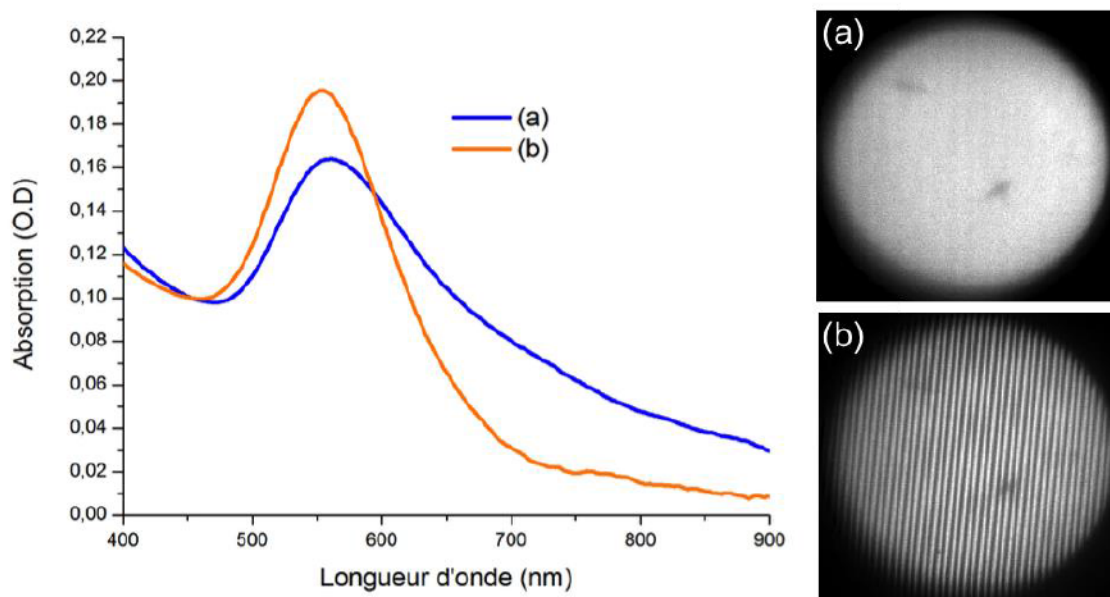


Figure 40: A droite: exemples d'images de nanocomposites prises à l'aide de la caméra CCD. (a) zone où les nanoparticules ne sont pas organisées (b) zone où les nanoparticules organisées en réseau (c). A gauche: spectres d'absorption correspondants mesurés sur les zones (a) et (b).

L'image visualisée correspond précisément à la zone mesurée et permet donc d'affirmer avec certitude que la mesure spectroscopique porte bien sur le réseau de nanoparticules. Par ailleurs, ces

¹⁹ La lentille et l'ouverture de l'iris permettent de s'assurer que l'on collecte seulement le faisceau transmis en incidence « quasi-normale », et de ne pas mesurer de rayonnement diffusé. La focale et le diamètre de la lentille sont d'ailleurs choisis de manière à ne pas collecter les ordres 1 et -1 diffractés dans le cas de réseaux.

images pourront également être comparées aux images AFM des réseaux (voir la section 3.1.2.a, p.90).

Nous nous sommes jusqu'ici intéressés à des mesures spectroscopiques classiques. Cependant, les réseaux de nanoparticules d'or présentent également des propriétés de diffraction originales. L'étude de ces propriétés nécessite l'utilisation d'un montage spécifique qui permet des mesures angulaires et que nous allons maintenant décrire.

c. Etude des propriétés de diffraction : spectro-goniomètre

Ce montage optique a pour but la caractérisation de la dépendance spectrale de la diffraction générée par les réseaux de nanoparticules d'or. En d'autres termes, on souhaite connaître l'efficacité de diffraction des réseaux en fonction de la longueur d'onde. Ceci requiert la réalisation d'une mesure spectrale résolue en angle, dans la mesure où chaque longueur d'onde est diffractée dans une direction différente. On peut utiliser l'expression qui suit pour déterminer la dépendance angulaire de la diffraction en fonction de la longueur d'onde du rayonnement

$$\sin \alpha = m \frac{\lambda}{\Lambda}, \quad (3.3)$$

où α est l'angle de diffraction, Λ est le pas du réseau et m désigne l'ordre diffracté. Notre objectif est alors d'effectuer une mesure spectroscopique pour n'importe quel angle de diffraction α . Pour cela, on place l'échantillon au centre d'un goniomètre. On utilise l'un des bras du goniomètre pour fixer un collimateur qui permet d'obtenir un faisceau collimaté arrivant sur l'échantillon en incidence normale. On ajoute également un polariseur afin de pouvoir étudier le réseau respectivement en mode TE et TM en ajustant la direction de la polarisation du faisceau incident, respectivement parallèle ou perpendiculaire au réseau²⁰. L'autre bras du goniomètre, qui est mobile, est utilisé pour effectuer la mesure spectroscopique à un angle donné. On utilise une fente de 1mm afin d'obtenir une bonne résolution angulaire. Le schéma du dispositif est donné à la Fig.41.

²⁰ Parallèle au réseau signifie que la polarisation est orientée le long des lignes du réseau, mais elle est alors perpendiculaire à la direction de la périodicité.

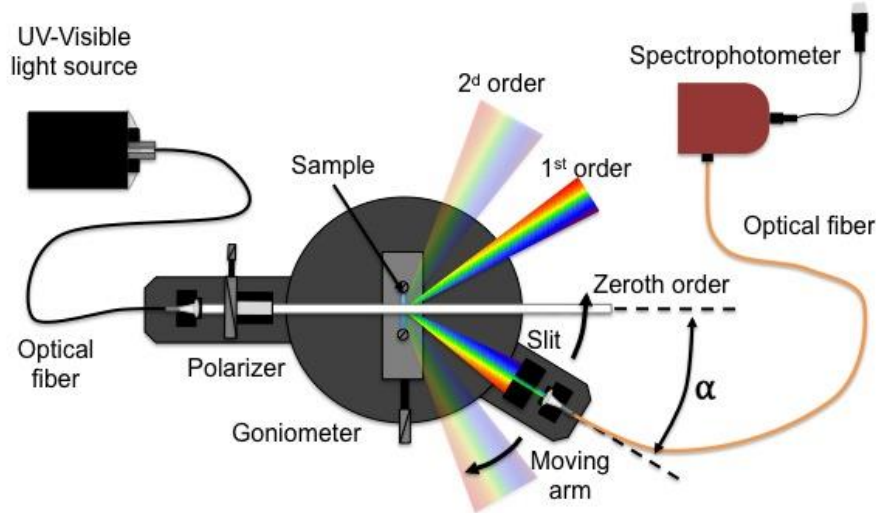


Figure 41: Montage de spectroscopie résolue en angle pour la mesure de l'efficacité de diffraction

L'efficacité de diffraction $\eta(\lambda, \alpha)$ est alors définie par l'expression suivante

$$\eta(\alpha, \lambda) = \frac{I_t^i(\alpha, \lambda)}{I_t^0(0, \lambda)}, \quad (3.4)$$

où α est l'angle de mesure, $I_t^0(0, \lambda)$ est l'intensité transmise à travers l'échantillon mesurée à $\alpha = 0$, elle correspond à l'ordre zéro diffracté, $I_t^i(\alpha, \lambda)$ est l'intensité transmise mesurée à l'angle α et correspondant à l'ordre i diffracté. Selon la plage de valeurs de α à laquelle on effectue la mesure, on étudiera un ordre diffracté spécifique ($i = 1, 2, \dots$). Un exemple de spectres de transmission mesurés pour des angles de diffraction allant de 10° à 65° est donné à la Fig. 42. On voit apparaître nettement le 1^{er} ordre diffracté et également le 2^{ème} ordre diffracté, qui est beaucoup plus faible en intensité. En ce qui concerne la dépendance spectrale de la diffraction, on constate qu'elle présente un profil résonant qui comme nous le verrons dans le chapitre suivant, est une spécificité des réseaux de nanoparticules plasmoniques.

Il est possible de représenter ces graphes différemment, sous la forme de cartes d'efficacité de diffraction qui permettent de lire de manière simultanée à la fois les dépendances spectrales et angulaires de la diffraction. Un exemple de carte d'efficacité de diffraction est donné à la Fig. 43. On voit alors clairement apparaître le 1^{er} et le 2^{ème} ordre diffracté ainsi que la présence de résonances dans la gamme 550-600 nm.

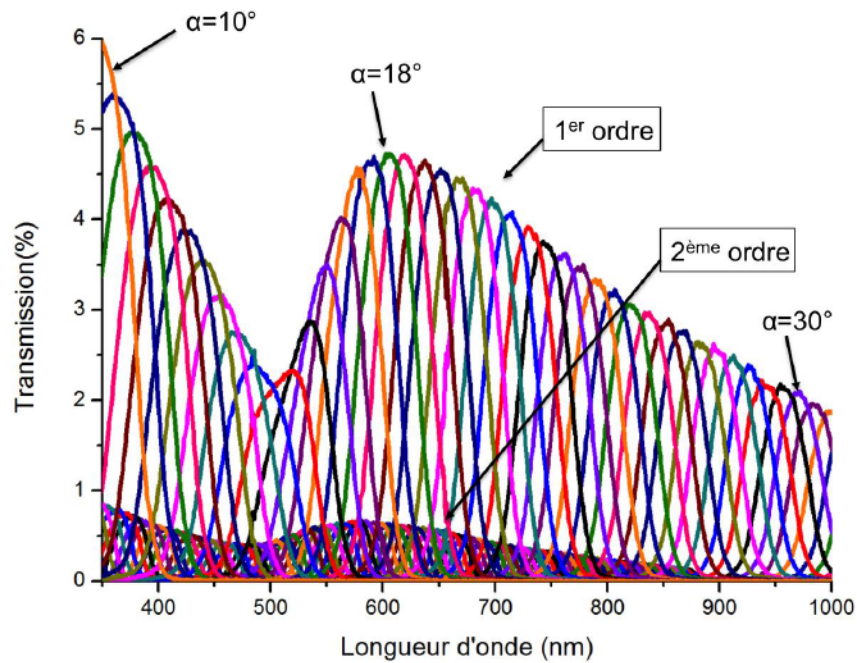


Figure 42: Mesure des spectres de transmission pour chaque angle α avec un pas de 0.5° . Chaque pic correspond à l'intensité transmise pour un angle donné. La première série de pics (de 10° à 30°) correspond au premier ordre diffracté et la seconde (de 25° à 65°), de plus faible amplitude, correspond au second ordre diffracté.

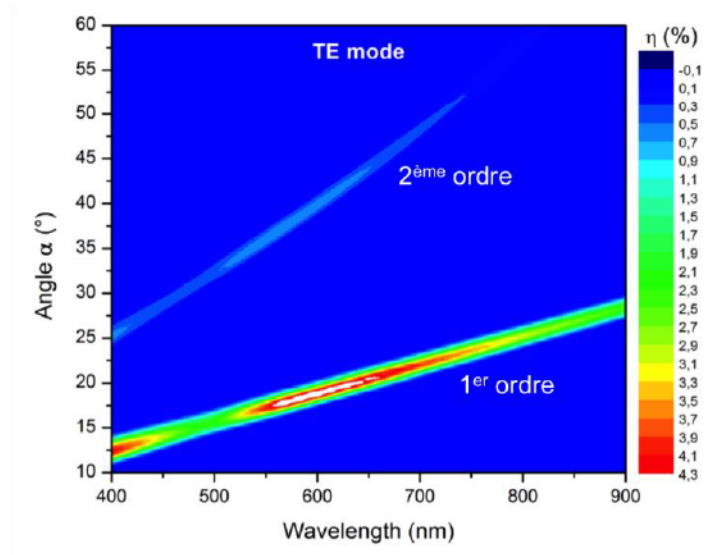


Figure 43: Exemple de carte mesurée avec le spectro-goniomètre et donnant la dépendance spectrale et angulaire de l'efficacité de diffraction d'un réseau de nanoparticules d'or.

Nous allons maintenant nous intéresser à la caractérisation des propriétés structurales des nanocomposites, ce qui est nécessaire pour l'interprétation des propriétés optiques.

3.1.2 Méthodes d'analyse structurale

Afin de mieux connaître la structure fine des nanocomposites obtenus, il est nécessaire d'effectuer des caractérisations structurales avancées. En particulier, nous nous sommes intéressés à la taille, à la forme et à la distribution dans l'espace des nanoparticules formées mais également au profil du réseau de surface qui est généré dans le cas des réseaux. Pour cela, nous avons utilisé les trois méthodes standard permettant d'« observer » le nano-monde et qui sont : l'AFM (Atomic Force Microscope), le MEB (Microscopie Electronique à Balayage) et le MET (Microscope Electronique à Transmission).

On peut d'ores et déjà distinguer l'AFM et le MEB, qui permettent d'étudier seulement des surfaces, du MET, qui permet d'obtenir une information sur l'intérieur des films nanocomposites. De plus, le TEM est le plus précis en termes de résolution. Chaque méthode présente cependant ses avantages et ses spécificités. Nous allons donc voir comment nous avons utilisé chacune d'elles pour étudier les films nanocomposites.

a. Mesures au Microscope à Force Atomique (AFM)

Des mesures AFM ont été effectuées de manière systématique sur tous les réseaux de nanoparticules d'or. Elles permettent, d'une part, de mesurer le profil du réseau de surface qui est formé, et d'autre part d'imager les nanoparticules présentes à la surface du film. Cependant, les nanoparticules sont parfois complètement ou partiellement immergées dans la matrice de polymère et il est donc difficile d'obtenir une information précise sur leur taille. En effet, on mesure en réalité la taille effective de la nanostructure qui émerge de la matrice et qui est potentiellement enveloppée par une fine couche de polymère. Des exemples d'images AFM de réseaux et les profils de surfaces correspondants sont donnés à la Fig. 44.

b. Mesures au Microscope Electronique à balayage (MEB)

On peut également envisager d'utiliser le MEB pour obtenir des images de la surface de nanocomposites. Cela nécessite, cependant, une étape de métallisation de la surface afin de rendre le film conducteur, ce qui est indispensable pour le bon fonctionnement de la mesure MEB. Il faut donc déposer une couche de métal (alliage Au-Pt) la plus fine possible (quelques nm) pour ne pas recouvrir les nanoparticules présentes à la surface du film de polymère. Cette contrainte et la résolution intrinsèque du MEB font qu'il est seulement possible d'imager des nanoparticules

relativement grosses, (au moins 30 nm-40 nm) avec cette technique. En définitive, le MEB ne présente aucun avantage concret par rapport à l'AFM pour faire des mesures de surface si ce n'est la possibilité de se déplacer rapidement sur l'échantillon afin d'évaluer, par exemple, l'homogénéité du dépôt sur de grandes surfaces.

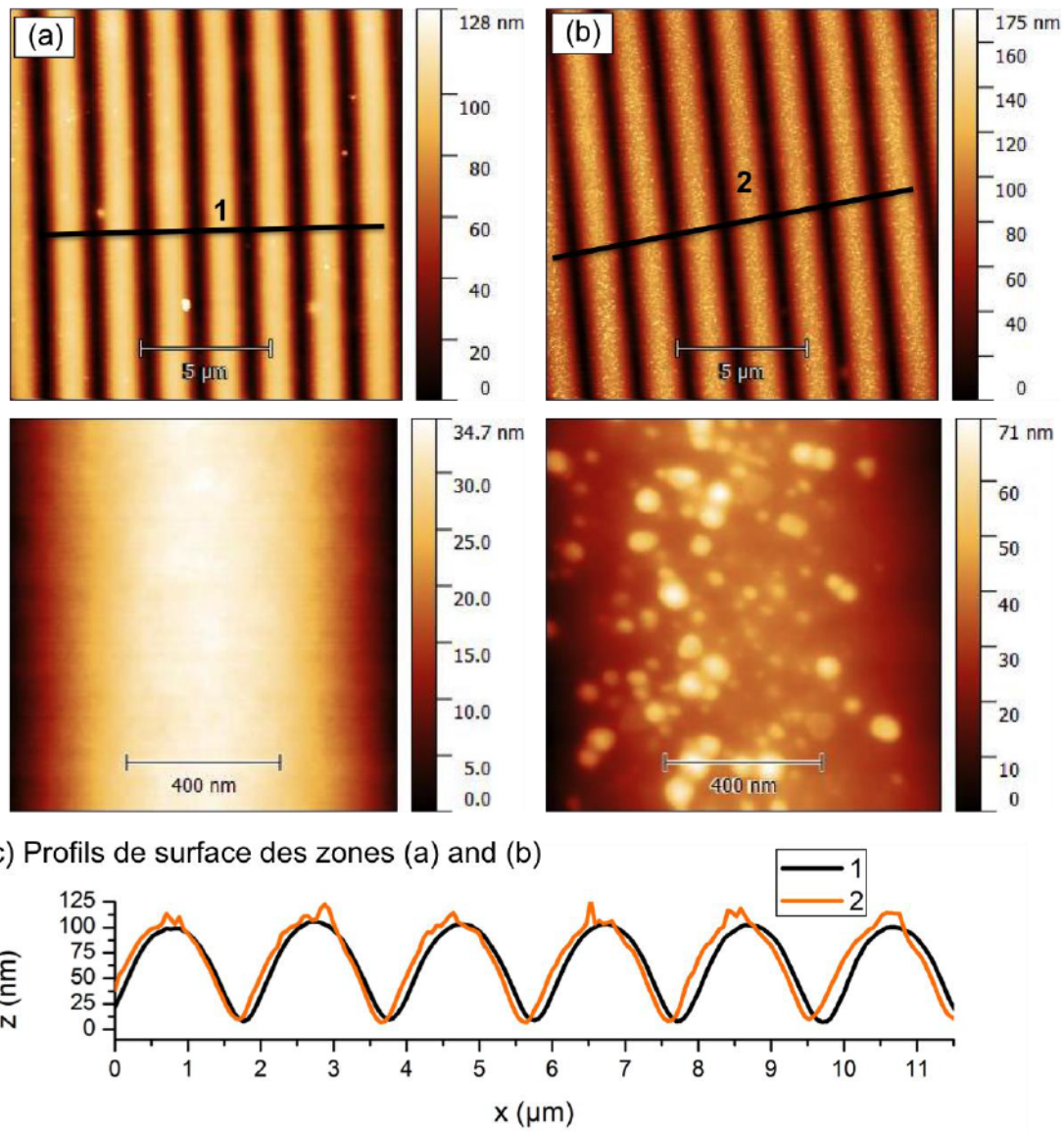


Figure 44: Images AFM de deux réseaux de nanoparticules d'or : (a) réseau sans nanoparticules à la surface et (b) réseau avec nanoparticules à la surface. (d) Profils des réseaux (a) et (b).

Afin d'obtenir une information sur la distribution des nanoparticules dans l'épaisseur de la couche, on peut envisager une mesure de la tranche des échantillons. Pour cela, il est nécessaire de pouvoir « cliver » proprement un échantillon afin de disposer d'une tranche nette et homogène. On peut alors analyser cette surface par MEB, alors que c'est beaucoup plus difficile à réaliser par AFM, et

cela pour des raisons purement techniques²¹. Il y a alors deux possibilités. Soit on effectue un dépôt dédié à la mesure MEB sur un substrat de silicium soit on essaie de cliver les échantillons déposés sur des substrats de verre, ce qui est beaucoup plus difficile.

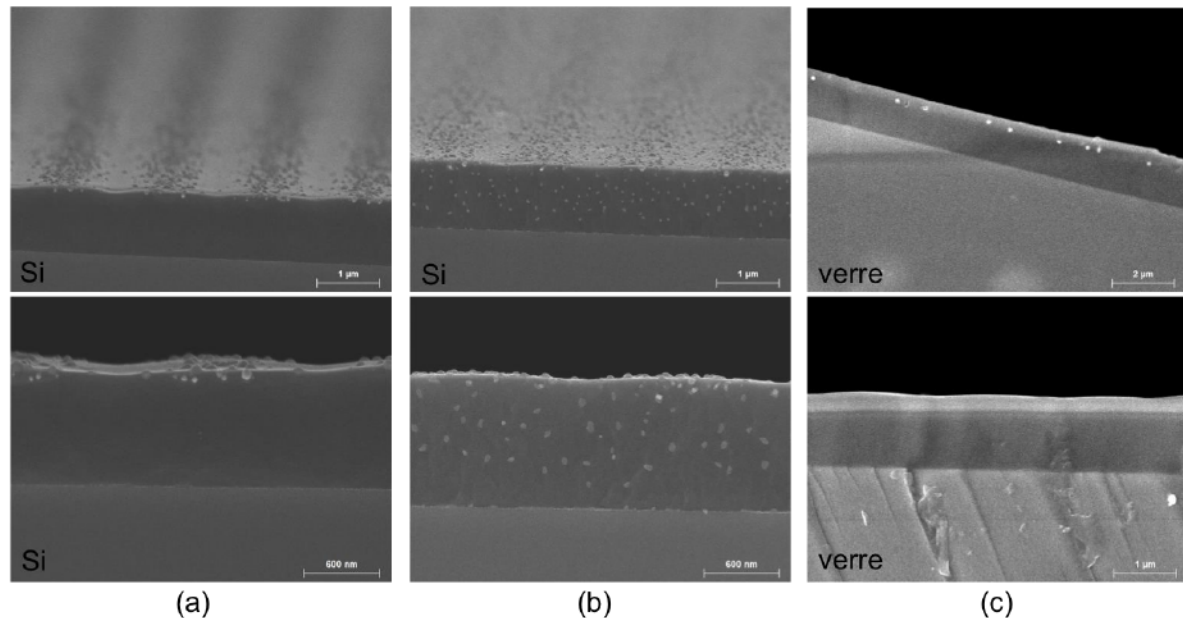


Figure 45 : (a) et (b) Images MEB de tranches de réseaux de nanoparticules d'or déposés sur un substrat de silicium et (c) déposé sur un substrat de verre.

En pratique, le silicium se clive naturellement le long des axes cristallins et est également semi-conducteur, ce qui améliore grandement la qualité des images MEB et permet de minimiser l'épaisseur de la couche déposée pendant la métallisation. Le verre, en revanche, est amorphe et isolant. Des images de tranches mesurées par MEB en utilisant des substrats de silicium et de verre sont données à la Fig.45.

Comme on peut le voir sur cette figure, les images obtenues avec des substrats de verre sont de bien moindre qualité, voire même inexploitable. Dans le cas des substrats de silicium, on obtient de belles images des tranches qui nous informent sur la distribution spatiale des nanoparticules dans l'épaisseur de la couche. En particulier, dans certains échantillons, les nanoparticules sont localisées proches de la surface du film de polymère, comme on peut le voir à la Fig.44.(a).

Cette méthode est donc *a priori* très intéressante mais elle pose cependant un problème de fond. En effet, il est difficile d'affirmer qu'un échantillon préparé dans certaines conditions sur un substrat de

²¹ La mesure AFM s'effectue en scannant la surface avec une pointe asservie par un module piézoélectrique. Lorsque la pointe arrive au bord de la tranche, elle tombe dans le vide. L'opérateur perd alors l'asservissement et cela peut endommager la pointe.

verre ou de silicium aura les mêmes propriétés, que ce soit en termes de structure ou de propriétés optiques. En particulier pendant l'étape d'irradiation, le film de polymère déposé sur un substrat de silicium reçoit le rayonnement incident mais également le rayonnement réfléchi par le substrat, qui est quasiment négligeable dans le cas d'un substrat de verre. Un des moyens de résoudre ce problème aurait été d'effectuer des mesures optiques sur les nanocomposites déposés sur des substrats de silicium et de les comparer. Cependant, les montages optiques que nous avons mis au point ne sont pas adaptés à ce type de mesures en réflexion qui sont en général effectuées par ellipsométrie²². En raison de la complexité de ce type de mesures qui nécessite une interprétation des résultats via des modélisations, et de l'absence de dispositif de mesure disponible au laboratoire, cette option a été écartée. De plus, les ellipsomètres ne permettent pas tous d'effectuer une mesure sur une petite zone très localisée, ce qui aurait également été problématique. En définitive, peu de mesures MEB ont été effectuées dans le cadre de cette thèse. Néanmoins, les mesures des réseaux déposés sur substrats de silicium que l'on vient de voir ont permis de révéler que dans certains cas, les nanoparticules ne sont pas distribuées de manière homogène dans l'épaisseur des couches mais peuvent être localisées dans une fine région proche de la surface. Même si cette information n'a pas pu être déterminée systématiquement, nous l'avons prise en compte comme un paramètre ajustable lors des simulations des propriétés optiques des nanocomposites, comme nous le verrons plus loin dans ce chapitre. A ce propos, nous verrons dans les chapitres 4 et 5 que l'effet de localisation des nanoparticules n'est pas systématique et dépend à la fois de la nature des inclusions et des conditions de préparation des nanocomposites.

c. Mesures au Microscope Electronique à transmission (MET)

Comme nous avons pu le voir précédemment, dans certains cas, une partie ou même la totalité des nanoparticules ne sont pas visibles à la surface des films. Nous avons donc envisagé l'utilisation d'une troisième approche basée sur la microscopie électronique à transmission, qui est la méthode de la couche sacrificielle, décrite au paragraphe 2.5.2 (p.74). On rappelle que cette méthode permet d'obtenir le film nanocomposite libre, qui est suffisamment fin pour pouvoir effectuer une mesure en

²² Le montage permettant la prise de spectres optiques avec visualisation à la caméra a été adapté à des mesures de réflectivité en incidence normale. Cependant, l'épaisseur de la couche polymère combinée à la forte différence d'indice entre le polymère ($n=1.5$) et le silicium ($n=3.5$) génèrent des interférences qui viennent parasiter le signal et rendent la mesure impossible. Ces effets d'interférences sont pris en compte lors d'une mesure ellipsométrique par le biais de modèles théoriques et de processus d'optimisation.

transmission au MET. Cette méthode n'a hélas été envisagée que tard dans la thèse, et concerne donc seulement l'étude des nanocomposites fabriqués sous irradiation solaire concentrée. Des exemples d'images MET de films nanocomposites sont donnés à la Fig.46. Comme on peut le voir, la résolution des images est bien meilleure que par les autres techniques et on peut observer ici la totalité de l'épaisseur de la couche polymère. En conséquence, on obtient une projection en 2D de la distribution réelle (3D) des nanoparticules, et il n'est donc pas possible de déterminer à quelle profondeur elles se trouvent dans le film. Ces images restent, cependant, d'un grand intérêt à la fois pour leur qualité en termes de résolution et pour l'information qu'elles fournissent en termes de distribution spatiale des nanoparticules. Elles permettent, notamment, de caractériser l'homogénéité des dépôts et l'absence d'agrégation des nanoparticules mais aussi de mesurer des distributions de taille. Toutes ces informations sont précieuses, en particulier, si l'on souhaite envisager des simulations numériques exactes.

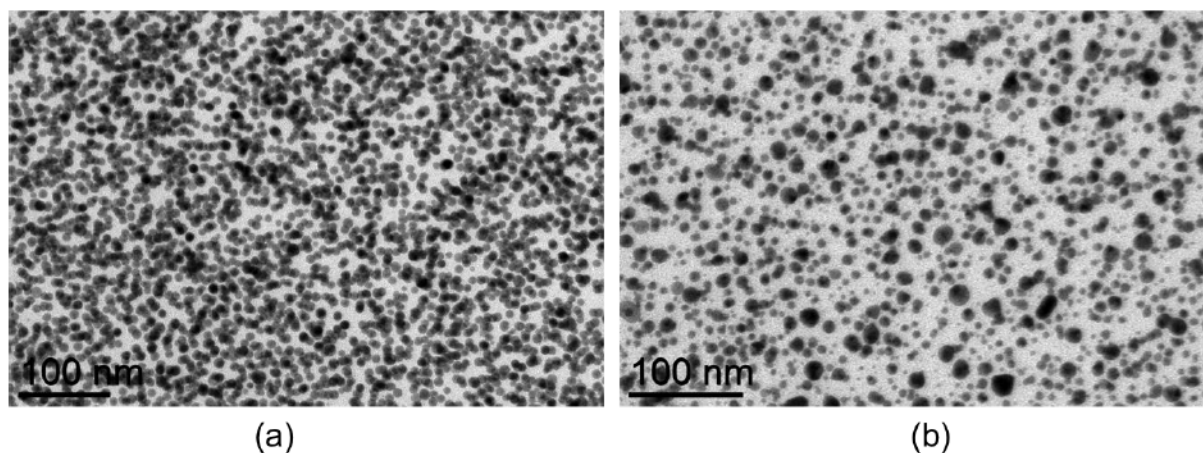


Figure 46: Images MET de films libres à base de nanoparticules d'argent (a) et de nanoparticules d'or (b).

Enfin, pour les films qui n'ont pas été déposés sur une couche sacrificielle, il est également possible d'effectuer une mesure MET en dissolvant le film de polymère. En pratique, on dépose une goutte de quelques microlitres de solvant sur le film, qui se dissout localement. Ensuite, on étale cette goutte contenant alors le polymère dissous et les nanoparticules sur une grille MET, elle-même recouverte d'un dépôt de carbone. On perd alors l'information sur la distribution spatiale des nanoparticules mais on peut obtenir des images à haute résolution et étudier leurs formes et également mesurer des distributions en taille.

d. Mesures au profilomètre

La dernière information structurale qu'il est important d'obtenir est l'épaisseur des films déposés par spin-coating, qui constitue un paramètre capital pour les simulations numériques. On utilise pour cela un profilomètre. C'est un dispositif qui fonctionne de la même manière que l'AFM mais à des échelles latérales plus importantes, typiquement de quelques dizaines de microns jusqu'au cm. La résolution dans la direction perpendiculaire au dépôt est, en revanche, de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Afin de mesurer l'épaisseur d'une couche, on effectue tout d'abord une « tranchée » dans le film à l'aide d'une lame de métal en prenant soin d'atteindre le substrat de verre (sans le détériorer)²³. On vient ensuite scanner la surface afin de mesurer le profil au niveau de cette tranchée. La profondeur de la tranchée nous donne alors directement l'épaisseur du film polymère. Un exemple de profil d'épaisseur est donné à la Fig.47.

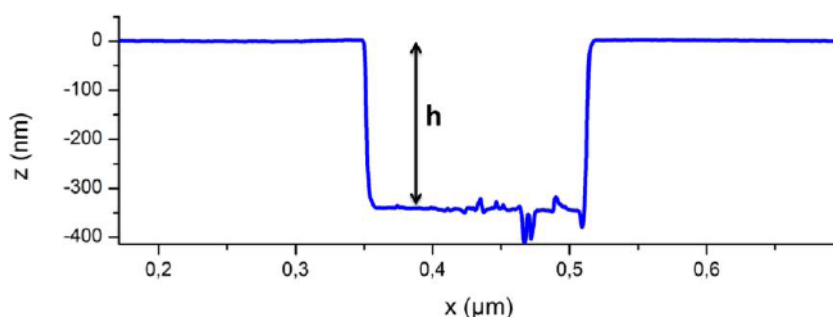


Figure 47: Exemple typique de mesure d'épaisseur de couche au profilomètre.

Afin d'augmenter la précision, on effectue une moyenne sur plusieurs mesures prises sur différentes zones de l'échantillon. Lorsque les dépôts sont de bonne qualité, c'est-à-dire si la surface est relativement plane, cette technique permet de caractériser les épaisseurs des films avec une précision de l'ordre de 10 à 20 nm.

Une fois que l'on a déterminé l'ensemble des paramètres de structure des nanocomposites à l'aide de ces méthodes, on peut envisager leur modélisation dans le but de calculer leurs propriétés optiques. Nous allons donc maintenant décrire les différentes théories et méthodes numériques que nous avons utilisées à cet effet.

²³ En d'autres termes, on raye la surface de manière à ne retirer que le polymère.

3.2 Outils théoriques et numériques

Cette section s'inscrit dans la continuité du chapitre 2, qui traite de la description théorique de plasmons dans les nanoparticules métalliques. On s'intéresse ici, plus particulièrement, à la description des propriétés optiques de films nanocomposites, ou en d'autres termes, d'assemblées de nanoparticules en interaction dans une matrice. Nous avons vu que ce type de matériau peut être décrit en première approximation par le modèle de Maxwell-Garnett (MG) qui permet de calculer la permittivité diélectrique effective ϵ_{eff} , dont nous rappelons l'expression :

$$\epsilon_{eff} = \epsilon_m + 3f\epsilon_m \frac{\epsilon_{incl} - \epsilon_m}{\epsilon_{incl} + 2\epsilon_m - f(\epsilon_{incl} - \epsilon_m)}, \quad (3.5)$$

où ϵ_{incl} est la permittivité des inclusions métalliques et ϵ_m celle de la matrice, qui correspond pour nous à celle du polymère et f la fraction volumique des inclusions.

Cette théorie permet très souvent de décrire de manière globale le comportement optique de matériaux composites mais peut manquer de précision pour décrire le cas de matériaux réalistes. Concernant les nanocomposites fabriqués dans cette thèse, nous avons identifié principalement deux paramètres qui ont une influence importante sur les spectres optiques et, plus particulièrement, sur la forme et la position de la résonance plasmon des assemblées de nanoparticules. Il s'agit de i) l'effet de la taille et des distributions de tailles des nanoparticules et ii) de l'effet des interactions, dû au couplage fort entre nanoparticules dans des assemblées denses.

Afin de pouvoir déterminer les propriétés optiques des nanocomposites avec le plus de précision possible, nous allons donc maintenant introduire deux extensions de la théorie de MG qui permettent de prendre en considération ces effets dans le calcul de la permittivité effective. Nous verrons ensuite comment l'utilisation de la méthode RCWA (Rigorous Coupled Wave Analysis) combinée aux modèles de MG permet de calculer les spectres optiques des nanocomposites et en particulier des réseaux. En effet, l'association de ces approches permet de simuler les nanocomposites plasmoniques en situation concrète, et notamment de traiter le cas de films minces, ou de réseaux de surface.

3.2.1 Extensions du modèle de Maxwell Garnett

a. Effet de la taille des nanoparticules

Comme on l'a vu dans le chapitre 1, le modèle de MG ne peut s'appliquer que si les nanoparticules peuvent être décrites en première approximation comme des dipôles ponctuels. Ceci implique une restriction de base sur la taille des inclusions qui doit être petite devant la longueur d'onde du rayonnement étudié ($kR \ll 1$). En conséquence, toute théorie basée sur le modèle de MG n'est *a priori* applicable qu'aux systèmes à base de nanoparticules ayant un rayon compris entre 1 et 25 nm. Cette condition est nécessaire à l'obtention de l'expression (3.5). On peut cependant chercher à améliorer la qualité des prédictions du modèle MG de manière indirecte, c'est-à-dire sans modifier l'expression générale. Comme nous allons le voir, lorsque l'on s'intéresse à l'effet de la taille des nanoparticules, deux types d'améliorations sont possibles, qui correspondent à deux régimes caractéristiques :

- Le régime des toutes petites tailles, $R < 10$ nm, pour lesquelles on observe expérimentalement un fort élargissement de la résonance plasmon, qui est alors beaucoup plus effacée [89], [90], ce qui est induit par un effet de confinement électronique [91].
- Le régime des grandes tailles $R \in [10 \text{ nm}, 25 \text{ nm}]$, pour lesquelles on observe en général un « red-shift » (décalage vers le rouge) de la résonance plasmon quand R augmente.

Nous allons maintenant décrire comment ces effets peuvent être pris en compte dans le cadre de la théorie de MG.

Effet du confinement pour $R < 10$ nm

La façon usuelle de prendre en compte les effets de confinement pour les toutes petites nanoparticules est d'introduire un terme correctif supplémentaire directement dans l'expression de la permittivité du métal (donnée Eq.1.10, p.18). De cette manière, la permittivité des inclusions utilisée dans l'Eq. (3.5) tient déjà compte de la taille. La notion de confinement se traduit par la limitation du libre parcours moyen des électrons (typiquement de l'ordre de 40 nm pour l'or [92]) lorsque le rayon de la nanoparticule devient trop petit. On peut modéliser cet effet dans le contexte du modèle de Drude en introduisant un terme d'amortissement supplémentaire. Celui-ci dépend de la vitesse de Fermi des électrons dans le métal, notée v_F , et du rayon moyen des nanoparticules, noté R . On obtient alors l'expression suivante pour la permittivité des inclusions [93]

$$\epsilon_{incl} = \epsilon_0 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\left(\gamma + A\frac{v_F}{R}\right)}. \quad (3.6)$$

Le paramètre A est un facteur qui peut être calculé et qui traduit, du point de vue classique, la diffusion des électrons lorsqu'ils rencontrent la surface de la nanoparticule. D'un point de vue quantique, il traduit la modification de la structure de bandes électroniques lorsque la taille de la nanoparticule diminue [94], [95]. Ce paramètre peut aussi être estimé à partir d'interpolation de données expérimentales [96]. Selon les études publiées, différentes valeurs sont proposées, qui varient typiquement entre 0.25 et 1, même si la plupart des études s'accordent sur une valeur proche de l'unité.

Cependant, comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, le modèle de Drude ne permet pas de décrire correctement les transitions inter-bandes qui sont particulièrement importantes pour l'or en dessous de 500 nm. La correction la plus couramment utilisée pour pallier ce problème est de remplacer ϵ_0 dans l'Eq.(3.6) par une constante qui permet de retrouver de manière approchée les résultats expérimentaux. Malheureusement, différentes valeurs sont utilisées dans la littérature, et cette approche ne permet pas de prendre en compte la dépendance spectrale des transitions inter-bandes [97]. Une autre possibilité, est d'utiliser la permittivité du massif, mesurée par Johnson & Christy, et d'introduire « à la main » l'effet du confinement, grâce à l'expression suivante :

$$\epsilon_{incl} = \epsilon_{bulk} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\left(\gamma + A\frac{v_F}{R}\right)} + \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma}. \quad (3.7)$$

Concrètement, on a effectué l'opération suivante :

- On soustrait le second terme du modèle de Drude en tenant compte de l'effet de confinement introduit à l'Eq.(3.6)
- On ajoute à nouveau ce terme mais cette fois-ci sans prendre en compte l'effet de confinement.

De cette manière, on peut introduire seulement l'effet du confinement contenu dans le terme $\omega A \frac{v_F}{R}$ sans altérer la réponse générale de l'or donnée par ϵ_{bulk} , qui contient déjà la contribution des transitions inter-bandes. Cette expression permet un très bon accord avec l'expérience [98].

Nous utiliserons l'Eq.(3.7) pour décrire la permittivité des inclusions métalliques dans le calcul de la permittivité effective des nanocomposites présentant des nanoparticules de très petite taille à l'aide du modèle classique de Maxwell-Garnett. Nous différencierons les simulations effectuées avec ou sans l'effet de confinement par l'ajout de la notation « c ». On pourra donc par exemple comparer les modèles MG et MGc.

Effet de la taille et de la distribution de taille pour $10 < R < 25$ nm

Nous allons maintenant aborder la question de l'effet des grandes tailles et des distributions de taille sur la permittivité effective d'un matériau composite. Nous allons d'abord introduire l'effet de la taille pour un système à base d'inclusions monodispersées puis nous regarderons ensuite comment cette expression peut être modifiée pour inclure l'effet d'une distribution.

L'effet de la taille peut être pris en compte par le biais de la polarisabilité. En effet, la formule de MG peut également s'exprimer de la façon suivante

$$\frac{\epsilon_{eff} - \epsilon_m}{\epsilon_{eff} + 2\epsilon_m} = \frac{f}{R^3} \alpha_{CM}(R), \quad (3.8)$$

où α_{CM} est la polarisabilité donnée par l'expression de Clausius-Mossotti, qui correspond à la polarisabilité d'une sphère dans l'approximation quasi-statique

$$\alpha_{CM} = R^3 \frac{\epsilon_{incl} - \epsilon_m}{\epsilon_{incl} + 2\epsilon_m}. \quad (3.9)$$

Lorsqu'on combine les Eqs. (3.8) et (3.9), on retrouve l'expression de MG donnée à l'Eq.(3.5). Ce faisant, on constate que les termes en R^3 se simplifient de telle sorte que la dépendance en taille n'est pas conservée. Cependant, il est possible d'utiliser une expression plus précise de la polarisabilité obtenue à partir de la théorie de Mie et qui est donnée par

$$\alpha_{Mie}(R) = \frac{3i\lambda^3}{16\pi^2\epsilon_m^{3/2}} a_1(R), \quad (3.10)$$

où

$$a_1(R) = \frac{\sqrt{\epsilon_{npt}} \Psi_1(mx) \Psi_1'(x) - \Psi_1(x) \Psi_1'(mx)}{m \Psi_1(mx) \xi_1'(x) - \xi_1(x) \Psi_1'(mx)} \quad (3.11)$$

est le premier coefficient de Mie [34], avec Ψ_1 et ξ_1 les fonctions de Riccati-Bessel au premier ordre,

avec $x = 2\pi\sqrt{\epsilon_m}R/\lambda$ et $m = \left(\frac{\epsilon_{npt}}{\epsilon_m}\right)^{\frac{1}{2}}$.

Pour des valeurs de $R \leq 15$ nm, il est possible d'utiliser le développement limité de a_1 à l'ordre 5 en x [31], soit

$$a_1(R) = \frac{-2ix^3(m^2 - 1)}{3(m^2 + 2)} - \frac{2ix^5(m^2 - 2)(m^2 - 1)}{5(m^2 + 2)}. \quad (3.12)$$

L'expression (3.10) correspond à la polarisabilité exacte d'une sphère isolée, de n'importe quelle taille, plongée dans un matériau diélectrique. Elle permet, en particulier, de prendre en considération les effets dynamiques qui apparaissent lorsque la taille de la nanoparticule devient grande devant la longueur d'onde, de sorte que le champ auquel elle est soumise ne peut plus être considéré comme homogène. Doyle [98] a proposé d'utiliser cette expression de la polarisabilité afin de prendre en compte l'effet de taille dans le cadre du modèle de MG. On obtient alors l'expression suivante

$$\frac{\epsilon_{eff} - \epsilon_m}{\epsilon_{eff} + 2\epsilon_m} = \frac{f}{R^3} \alpha_{Mie}(R), \quad (3.13)$$

pour laquelle la dépendance explicite en R est conservée. Ce modèle est connu sous le nom de « Mie-Maxwell-Garnett », que nous noterons MMG. Il a été montré dans la Réf.[99], que pour un système dilué, ce modèle permet de prédire les variations de la section efficace d'extinction en fonction du rayon avec autant de précision que la théorie de Mie pour des nanoparticules de rayon inférieur à 25 nm. Enfin, si on utilise de plus l'Eq.(3.7) pour la permittivité des inclusions, ce modèle tient alors également compte de l'effet de confinement qui apparaît pour les petits rayons, et permet ainsi de décrire de manière globale l'effet de la taille.

Enfin, afin de pouvoir reproduire avec précision les résultats expérimentaux, il faut également prendre en compte l'effet de la distribution de taille réelle des nanoparticules étudiées, qui induit en général un élargissement de la résonance plasmon. Dans le même esprit que dans les Réfs. [98]–[100], l'effet de la distribution est pris en compte en effectuant une moyenne sur le membre de droite de l'Eq.(3.13), ce qui donne

$$\frac{\epsilon_{eff} - \epsilon_m}{\epsilon_{eff} + 2\epsilon_m} = \int_{R_{min}}^{R_{max}} \frac{f}{R^3} \alpha_{Mie}(R) g(R) dR, \quad (3.14)$$

où $g(R)$ est la distribution de taille des nanoparticules et R_{min} et R_{max} sont ses bornes inférieure et supérieure. Il faut noter que la fraction volumique f est en réalité différente pour chaque valeur du rayon, et doit donc être corrigée en prenant en compte la distribution de taille des nanoparticules. En conséquence, il nous faut déterminer la quantité $f(R)$ qui correspond au produit $f g(R)$ sous l'intégrale, où $f(R)$ correspond à la fraction volumique des nanoparticules de rayon R dans le composite selon la loi $g(R)$. Soit un système contenant N nanoparticules distribuées selon une loi $g(R)$ dans un volume total V . On peut alors écrire

$$f(R) = \frac{N(R).V(R)}{V} = \frac{g(R).N}{V} \frac{4\pi R^3}{3}, \quad (3.15)$$

où $N(R) = g(R).N$ est le nombre de nanoparticules ayant un volume $V(R) = \frac{4\pi R^3}{3}$. On a alors une relation directe entre f et $f(R)$ donnée par

$$f = \int_{R_{min}}^{R_{max}} f(R)g(R)dR, \quad (3.16)$$

soit encore

$$f = \frac{4\pi N}{3 V} \int_{R_{min}}^{R_{max}} R^3 g(R)dR. \quad (3.17)$$

On en déduit finalement $f(R)$ en identifiant le terme V dans les Eqs. (3.15) et (3.17)

$$f(R) = f \frac{g(R)R^3}{\int_{R_{min}}^{R_{max}} R^3 g(R)dR}, \quad (3.18)$$

que l'on peut introduire dans l'Eq. (3.12) à la place du produit $f g(R)$ pour obtenir

$$\frac{\epsilon_{eff} - \epsilon_m}{\epsilon_{eff} + 2\epsilon_m} = \frac{f}{\int_{R_{min}}^{R_{max}} R^3 g(R)dR} \int_{R_{min}}^{R_{max}} \alpha_{Mie}(R)g(R)dR. \quad (3.19)$$

Ce modèle est appelé « Modified Mie-Maxwell-Garnett Theory », et nous le noterons MMMG. La correction qui a été introduite sur f (également évoquée dans la Réf.[99]), permet d'éviter une élévation artificielle de la fraction volumique qui se traduit par une augmentation non physique de l'amplitude de la résonance plasmon du système. Cette méthode a montré son efficacité pour évaluer l'effet de la distribution de taille des nanoparticules et a, notamment, permis de reproduire des résultats expérimentaux avec précision [99], [100].

Il reste désormais une question, qui est de savoir si ce type d'approche est valable pour des fractions volumiques d'inclusions importantes, c'est-à-dire des matériaux non dilués, pour lesquels les interactions entre nanoparticules deviennent non négligeables.

b. Effet des interactions inter-particules pour de fortes fractions volumiques de métal

Nous allons maintenant nous intéresser à l'effet des interactions inter-particules dans le cadre du modèle de MG. C'est un sujet assez controversé et donnant lieu à des points de vue divergents dans la littérature. En effet, il semble qu'il y a une confusion quant aux conditions de validité de l'approximation dipolaire et la nature des interactions entre ces dipôles. Avant de proposer une extension du modèle de MG pour traiter les interactions, nous allons tout d'abord tenter de clarifier ces divergences.

Le modèle de MG est basé sur la théorie du champ moyen. Cette approche consiste à considérer que quel que soit l'endroit où l'on se place dans le système, c'est-à-dire dans le nanocomposite, on peut supposer que le champ moyen ressenti est le même. Ceci permet de moyenniser l'expression du champ total sur le volume du système afin de simplifier un problème complexe à N particules en un problème simple, à savoir l'étude d'une particule plongée dans un champ effectif. Ce champ effectif, appelé champ moyen, traduit l'effet de l'environnement global de la nanoparticule mais de manière « lissée ». La nature des interactions entre les nanoparticules est donc contenue dans le champ moyen et dépend de la façon dont il a été calculé. Dans la théorie de MG, ce champ, en un point donné de l'espace, correspond au champ extérieur appliqué auquel on ajoute tous les champs rayonnés par les nanoparticules. C'est à ce stade que l'on utilise l'approximation dipolaire afin de traiter ces nanoparticules comme des dipôles, ce qui implique que la condition $kR \ll 1$ est vérifiée. Si c'est le cas, on peut alors utiliser l'expression du champ rayonné par un dipôle pour calculer le champ total. A ce propos, une démonstration rigoureuse de la formule de MG est proposée dans la Réf.[101] en considérant l'expression complète du champ rayonné par un dipôle et en prenant même en considération des corrections radiatives²⁴. La démonstration dans la Réf. [101] est réalisée à partir d'une expression exacte du champ rayonné, sans autre condition que celle de l'approximation dipolaire. Revenons donc maintenant à la question des interactions. On lit souvent dans la littérature que le modèle de MG n'est valable que pour de faibles fractions volumiques d'inclusions. En réalité, l'utilisation de l'expression complète du champ rayonné par un dipôle (donnée à l'Eq.(1.16)) qui contient à la fois le champ proche et le champ lointain, permet de supposer qu'il n'y a pas de limitation dans la mesure où l'on considère bien le cas de deux nanoparticules/dipôles très proches l'une de l'autre. La limite haute en termes de concentration des inclusions devient alors en théorie la limite de percolation et le modèle de MG resterait donc *a priori* valable même pour des systèmes très concentrés. Or en pratique, sauf dans de rares exceptions [102]–[104], l'expérience montre que ce n'est pas le cas lorsque l'on considère des valeurs de $f > 0.1$, en général.

²⁴ Ces corrections radiatives, qui permettent d'introduire des effets dynamiques et de taille, correspondent en fait au modèle de MMG pour lequel on utilise un développement limité au premier ordre non nul du premier coefficient de Mie $a_1(R)$.

En réalité, l'erreur ne provient pas du fait que les interactions ne sont pas prises en compte, mais qu'elles sont mal prises en compte. Ceci est dû, d'une part, au fait que l'on ne considère que les interactions de nature dipolaire, alors que des interactions multipolaires peuvent devenir significatives pour des systèmes denses et, en particulier, lorsque la taille des nanoparticules augmente. D'autre part, la limitation du modèle est également une conséquence directe de l'approche de champ moyen. En effet, lorsque l'on utilise la théorie de champ moyen pour traiter un nanocomposite, on suppose de manière implicite que l'on étudie un système parfaitement homogène et pour lequel il n'y a pas de corrélations spatiales particulières entre les nanoparticules. Ceci est d'ailleurs explicite dans le fait que le seul paramètre de structure qu'on utilise dans le modèle de MG est la fraction volumique, qui ne donne aucune indication sur la distribution spatiale des nanoparticules. Le fait est que, pour de faibles fractions volumiques, les distances inter-particules sont suffisamment grandes pour considérer, qu'en moyenne, la variation de ces distances est faible et donc les fluctuations en termes d'interaction le sont également, ce qui valide l'hypothèse de champ moyen. Cependant, lorsque f augmente, les nanoparticules sont de plus en plus proches les unes des autres et on peut voir alors apparaître localement dans le système des corrélations spatiales entre nanoparticules très variables. On observe alors des couplages de nature complexe entre plusieurs nanoparticules qui peuvent modifier grandement leur réponse optique. Ce type de corrélation est illustré à la Fig.48.

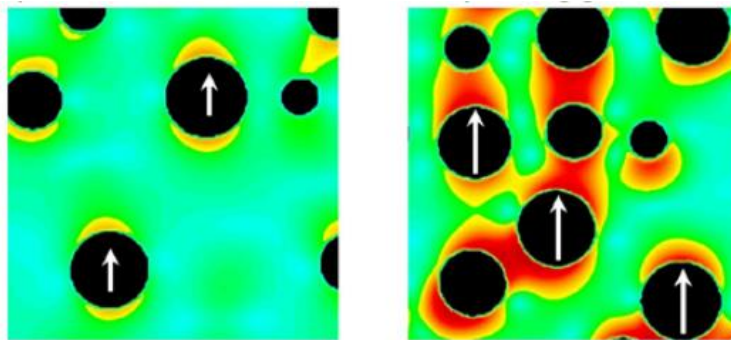


Figure 48: Carte du champ électrique dans un matériau composite. A gauche, cas d'un système dilué et à droite, cas d'un système plus dense où l'on constate une complexification de la nature des interactions entre les nanoparticules.

De plus, l'effet de ces interactions fortes induites dans ce type de configuration locales sur les propriétés optiques du système s'accroît de manière non-linéaire avec la fraction volumique. En effet, on sait, par exemple, que dans le cas de dimères de nanoparticules, le décalage de la position de la résonance plasmon du système est une fonction exponentielle décroissante de la distance inter-particule [105]. En conséquence, l'approximation utilisée consistant à supposer que le système est parfaitement homogène dans l'espace, sera de plus en plus erronée à mesure que f augmente.

Enfin, pour une fraction volumique donnée, la quantité de nanoparticules, et donc leur densité dans le système, dépend très fortement de leur taille. Pour des nanoparticules de très petites tailles, les distances inter-particules seront beaucoup plus faibles que pour un système constitué de grosses nanoparticules. Cette différence peut influencer fortement la nature des interactions inter-particules, ce qui n'est pas pris en compte dans les modèles MG. On constate donc ici la limite de ce type d'approche de champ moyen.

Afin de tenter de résoudre ce problème, il est possible de prendre en considération les fluctuations statistiques des paramètres de structures du composite. Contrairement à l'approche de champ moyen, on considère alors l'ensemble des configurations spatiales possibles pour une fraction volumique donnée. Ceci peut être réalisé par l'étude de fonctions de corrélation qui lient les nanostructures entre elles et permettent donc d'évaluer plus précisément l'effet des interactions. De manière générale, il existe une infinité de fonctions de corrélation possibles pour décrire un système et il n'est donc pas envisageable de les déterminer toutes. Il est en revanche possible d'évaluer des limites hautes et basses de ces fonctions de corrélation et, de la même manière, d'en déduire un encadrement des valeurs des propriétés macroscopiques qui en dépendent. De nombreuses études basées sur cette approche, initiées par Hashin et Shtrikman, ont été réalisées pour déterminer les limites de la permittivité effective de nanocomposites bi-phasiques, comme ceux qui nous intéressent [106]–[109]. Dans les années 1990, Torquato a utilisé ce type de méthodes statistiques pour obtenir une expression de la permittivité qui tient compte des interactions à 3 corps [109], [110] et permet en théorie de traiter de manière rigoureuse des systèmes ayant une fraction volumique allant jusqu'à $f = 0.2$. D'après ses travaux, cette expression resterait même valable dans le cas d'une distribution aléatoire de nanoparticules de forme arbitraire. Le modèle a été confronté à l'expérience, et semble effectivement permettre de bonnes prédictions [111], [112]. C'est donc ce modèle que nous avons choisi d'utiliser pour traiter le cas de systèmes denses. L'expression de la permittivité effective donnée par Torquato est la suivante

$$\epsilon_{eff} = \epsilon_m \left(\frac{1 + 2f\beta - 2(1-f)\zeta_2\beta^2}{1 - f\beta - 2(1-f)\zeta_2\beta^2} \right), \quad (3.20)$$

où

$$\beta = \frac{\epsilon_{npt} - \epsilon_m}{\epsilon_{npt} + 2\epsilon_m}, \quad (3.21)$$

et le paramètre ζ_2 , qu'on appelle paramètre de microstructure, a été évalué numériquement dans la Réf.[109] et est donné par

$$\zeta_2 = 0.21068f - 0.04693f^2. \quad (3.22)$$

Nous étudierons donc la validité de ce modèle, que nous appellerons MGT (Maxwell-Garnett Torquato), pour simuler les propriétés optiques des nanocomposites dont les fractions volumiques sont élevées.

Maintenant que nous avons introduit les différents modèles permettant de calculer la permittivité diélectrique effective de matériaux composites, nous allons voir comment on peut les utiliser pour calculer concrètement les propriétés optiques de films minces ou de réseaux constitués de ces matériaux. Pour cela, une possibilité intéressante consiste à combiner ces modèles semi-analytiques à une approche numérique assez générale, la RCWA. Comme nous allons le voir, cette méthode permet de résoudre les équations de Maxwell de manière exacte pour un système décrit sous la forme de strates de permittivité diélectrique connues. C'est pourquoi l'association des modèles de MG et de cette méthode est appropriée pour décrire des films minces ou des réseaux de surface.

3.2.2 Simulation semi-analytique avec GDCALC

a. Méthode RCWA

La méthode RCWA (Rigorous Coupled Wave Analysis) est une approche semi-analytique exacte qui est souvent utilisée en électromagnétisme pour calculer la réponse optique de structures périodiques. Elle permet notamment de calculer l'amplitude des ordres diffractés en transmission ou en réflexion, mais également des spectres classiques de transmission ou de réflexion (ordre 0 diffracté). La méthode est basée sur l'utilisation du théorème de Floquet qui prédit que les solutions d'un système périodique d'équations différentielles peuvent être exprimées dans la base des fonctions de Bloch. En pratique, on simule le système d'étude par une série de couches ayant une permittivité diélectrique homogène dans la direction perpendiculaire au substrat, comme on peut le voir à la Fig. 49 illustrant le cas d'un réseau sinusoïdal. On sait alors calculer la façon dont une onde électromagnétique TE (transverse électrique) ou TM (transverse magnétique) se propage dans chaque couche prise de manière individuelle à partir des lois de Snell-Descartes [48]. Afin d'obtenir la réponse globale du système, on raccorde les conditions aux bords de chaque strate, ce qui peut se faire en utilisant une matrice de transfert. On obtient alors un système d'équations dont les solutions sont des séries infinies. L'opérateur doit alors choisir de tronquer la solution à un certain ordre dont va dépendre la précision du résultat. Une description complète de la théorie sur laquelle est basée cette approche numérique est donnée dans les Réfs. [113]–[115].

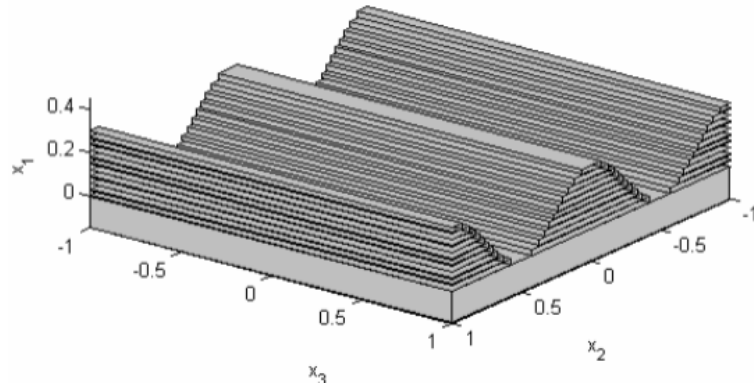


Figure 49: Exemple de paramétrisation d'un réseau sinusoïdal sous la forme de strates homogènes dans le cadre de la méthode RCWA.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé la méthode RCWA pour simuler les spectres d'extinction des nanocomposites plasmoniques (organisés sous forme de réseaux ou non) et également pour calculer l'efficacité de diffraction des réseaux de nanoparticules d'or. Nous avons utilisé le code GD-calc, développé par Ken Johnson, pour effectuer nos simulations. Ce code, très généraliste, est très utilisé par la communauté des chercheurs pour simuler la réponse optique de structures complexes [116], [117].

Comme nous allons le voir, la paramétrisation du système consiste à définir les permittivités diélectriques des différentes zones de l'échantillon, à savoir, le substrat et le nanocomposite. Il ne s'agit donc pas d'une modélisation à l'échelle nanométrique, c'est-à-dire prenant en compte de manière directe la morphologie et la distribution spatiale des nanoparticules, mais d'une modélisation macroscopique. On utilisera donc la théorie de Maxwell-Garnett et ses extensions pour définir la permittivité des nanocomposites plasmoniques. Nous allons maintenant rentrer dans les détails de la paramétrisation du système dans le cas de nanocomposites aléatoires et de réseaux.

b. Paramétrisation du système : cas idéal

Le cas de films « aléatoires », c'est-à-dire ceux dont la surface est plane et qui ne présentent pas de distribution spatiale spécifique des nanoparticules, est *a priori* très simple. Le système est modélisé par une seule couche dont on fixe l'épaisseur h et la permittivité diélectrique ϵ_{eff} . Cette couche est déposée sur un substrat de verre d'indice constant ($n = 1.5$) et sa face supérieure est dans l'air ($n = 1$). De la même manière que lors d'une mesure expérimentale, la réponse optique du substrat seul est calculée séparément de manière à pouvoir ensuite soustraire sa contribution à celle du système total. Pour ce qui est de la permittivité diélectrique ϵ_{eff} , elle est calculée à partir d'un des modèles de MG introduits dans la section précédente dont le paramètre principal est la fraction

volumique de métal f , qui est une donnée expérimentale. D'autres paramètres comme le rayon des nanoparticules ou la distribution en taille des nanoparticules pourront également être pris en compte selon le modèle utilisé.

Dans le cas des réseaux, la modélisation du système comporte deux parties distinctes. D'une part, la zone supérieure du film, présentant un profil de surface sinusoïdal et, d'autre part, la zone inférieure, qui est constituée d'une couche continue. On connaît les épaisseurs respectives de ces deux zones grâce à la mesure de l'épaisseur totale au profilomètre et à la mesure du profil du réseau à l'AFM. La partie supérieure est modélisée par une superposition de strates ayant une largeur fixée et positionnées dans l'espace selon la période du réseau. La largeur de chaque strate est ajustée de manière à reconstituer un profil sinusoïdal. Le choix du nombre de strates nécessaires pour effectuer la simulation (et donc de leur épaisseur) est ajusté par des tests de convergence. Pour le type de système qui nous intéresse, nous avons vérifié qu'une modélisation des réseaux par 50 strates permettait d'atteindre la convergence de manière systématique, et c'est donc cette valeur que nous avons utilisée pour les simulations²⁵. La partie inférieure du film, elle, est modélisée par une seule strate plus épaisse. Comme pour les films aléatoires, la permittivité diélectrique de la zone contenant les nanoparticules est calculée à partir des modèles de MG. La paramétrisation des films continus et des réseaux est illustrée à la Fig. 50.

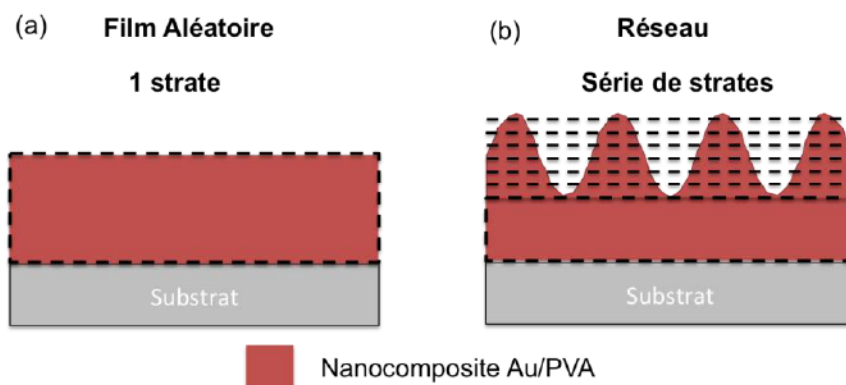


Figure 50: Paramétrisation des films nanocomposites dans le cadre de la méthode RCWA: (a) cas de films aléatoire et (b) cas de réseaux de nanoparticules.

²⁵ Les tests de convergence ont été effectués en se plaçant dans le cas le plus critique, i.e. en considérant un réseau de très haute amplitude (150 nm) et ayant une fraction volumique $f = 0.2$. Dans ces conditions, la convergence des prédictions est obtenue à partir de 30 strates, et le choix de travailler avec 50 strates permet donc de s'assurer de la convergence systématique des résultats de simulation.

Cette paramétrisation suppose que la couche nanocomposite est homogène sur toute son épaisseur et peut donc être décrite par la même fonction diélectrique. Dans ce cas, le paramètre principal qu'il est nécessaire de connaître pour calculer la permittivité dans le cadre des modèles de MG est la fraction volumique f de nanoparticules dans le composite. Lors de l'élaboration des films, le paramètre que l'on impose est la fraction massique d'or, $w_{\text{métal}}$, qui est déterminée par les concentrations massiques relatives en ions métalliques et en polymère dans la solution de départ. Concrètement, nous avons effectué un mélange contenant une masse $m_{\text{métal}}$ de métal et m_{pol} de polymère. A partir de ces informations, il est possible de calculer la fraction volumique f en normalisant ces grandeurs par les masses volumiques respectives du métal et du polymère, notées $\rho_{\text{métal}}$ et ρ_{pol} . Si on considère par exemple les masses introduites pour 1 ml de la solution de départ, on obtient

$$f = \frac{V_{\text{métal}}}{V_{\text{métal}} + V_{\text{pol}}} = \frac{\frac{m_{\text{métal}}}{\rho_{\text{métal}}}}{\frac{m_{\text{métal}}}{\rho_{\text{métal}}} + \frac{m_{\text{pol}}}{\rho_{\text{pol}}}}. \quad (3.23)$$

La connaissance de ce paramètre, des hauteurs respectives de la couche et éventuellement du réseau permet alors de modéliser complètement le système.

c. Localisation des nanoparticules dans la partie supérieure du film

Nous avons vu que les mesures MEB des sections efficaces de nos échantillons montrent que les nanoparticules se localisent parfois dans la partie supérieure du film. Il n'est alors plus possible de décrire la totalité de la couche nanocomposite par la même fonction diélectrique. En effet, il faut différencier la zone où se trouvent les nanoparticules, qui correspond au nanocomposite plasmonique à proprement parler, de la zone où elles sont absentes, qui est donc seulement constituée de polymère. Dans ce cas de figure, nous devons reconsidérer la paramétrisation des films qui sont maintenant constitués de deux parties distinctes :

- Une couche de nanocomposite « nanoparticules métalliques + polymère » dans la partie supérieure dont l'épaisseur est notée h_1 .
- Une couche de polymère sans nanoparticules dans la partie inférieure dont l'épaisseur est notée h_2 .

La partie supérieure correspond soit à une couche plane dans laquelle les nanoparticules sont réparties de manière aléatoire, soit à une couche présentant un réseau. Ces deux cas de figure sont

illustrés à la Fig. 51. En termes de notation on introduit h la hauteur totale de la couche initiale de fraction volumique f , h_1 et h_2 les hauteurs respectives de la zone contenant les nanoparticules de fraction volumique f' et de celle constituée seulement de polymère. Enfin, h_R correspond à l'amplitude du réseau.

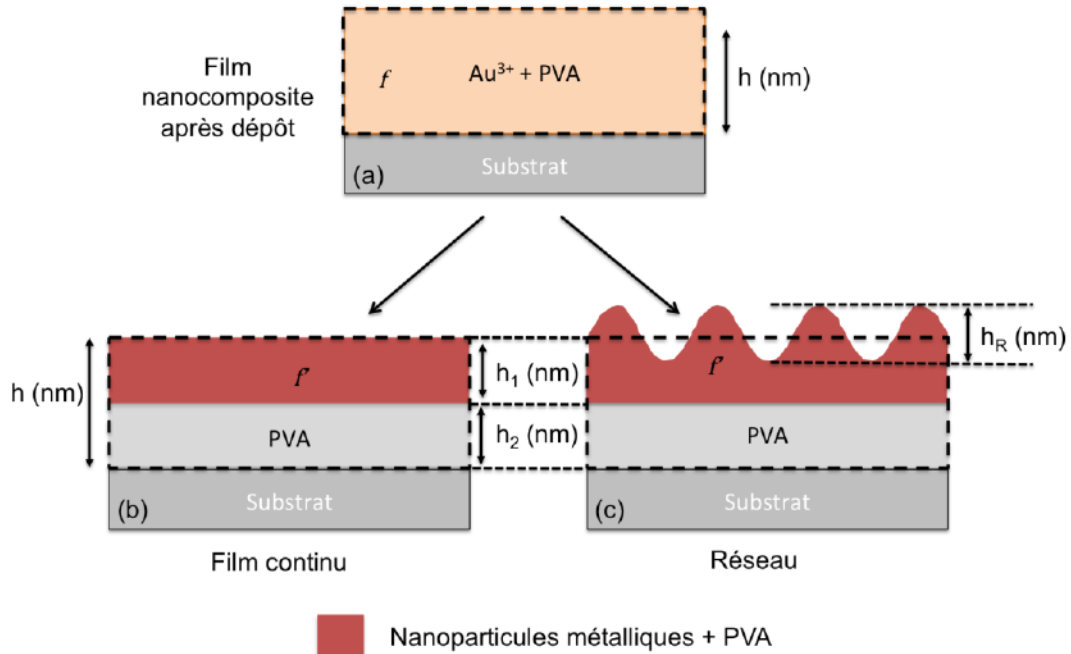


Figure 51: Effet de la localisation des nanoparticules dans la partie supérieure de la couche lors du procédé de fabrication quand on passe de (a) la couche initiale après dépôt contenant une fraction volumique f de métal sous forme ionique à (b) un film nanocomposite continu ou (c) un réseau. La partie supérieure où sont localisées les nanoparticules est alors décrite par une fraction volumique $f' > f$.

La localisation des nanoparticules métalliques dans la zone supérieure de la couche modifie la concentration locale en métal dans cette zone par rapport à celle de la couche initiale après dépôt. Afin de pouvoir modéliser les propriétés optiques de celle-ci (toujours par un modèle effectif de type MG), il est nécessaire de calculer la fraction volumique en métal associée à cette zone, que l'on a notée f' . Pour un profil sinusoïdal parfait, il s'avère que le volume de la couche nanocomposite est le même pour le cas d'un film continu (Fig. 51.(b)) et d'une couche avec un réseau de surface (Fig. 51.(c)). En conséquence, la re-normalisation de la fraction volumique sera la même dans les deux cas et revient à traiter le cas d'une couche d'épaisseur h_1 .

Calcul de f' :

On introduit les notations suivantes :

- $x = \frac{m_1^{pol}}{m_{pol}}$ où m_1^{pol} est la masse de polymère dans la couche 1 et m_{pol} la masse totale de polymère dans la couche initiale d'épaisseur h .
- V_1^{pol} le volume de polymère dans la couche 1
- V_1^{met} le volume de métal dans la couche 1
- V_1 et V_2 les volumes totaux des couches 1 et 2
- V_{pol} le volume total de polymère

Détermination de x :

On utilise la conservation de la masse du polymère. Dans la couche 1 on a

$$V_1 = V_1^{met} + V_1^{pol} \quad (3.24)$$

soit encore

$$V_1 = \frac{m_{métal}}{\rho_{métal}} + x \frac{m_{pol}}{\rho_{pol}} \quad (3.25)$$

De la même manière, dans la couche 2 on a :

$$V_2 = \frac{m_2^{pol}}{\rho_{pol}} = \frac{(1-x)m_{pol}}{\rho_{pol}} \quad (3.26)$$

On peut alors calculer

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{h_1}{h_2} = \frac{\frac{m_{métal}}{\rho_{métal}} + x \frac{m_{pol}}{\rho_{pol}}}{\frac{(1-x)m_{pol}}{\rho_{pol}}} \quad (3.27)$$

Que nous pouvons écrire comme

$$\frac{h_1}{h_2} = \frac{f \frac{\rho_{pol}}{\rho_{métal}} + x}{1-x} \quad (3.28)$$

On peut alors déduire x

$$x = \frac{\frac{h_1}{h-h_1} - f \frac{\rho_{pol}}{\rho_{m\acute{e}tal}}}{1 + \frac{h_1}{h-h_1}} \quad (3.29)$$

Détermination de f' :

Connaissant x , on peut calculer le volume de polymère dans la couche 1, qui est directement donné par

$$V_1^{pol} = xV_{pol} \quad (3.30)$$

et on peut finalement exprimer la fraction volumique d'or f' dans la couche 1²⁶.

$$f' = \frac{V_{Au}}{V_{Au} + V_1^{pol}} = \frac{V_{Au}}{V_{Au} + x V_{PVA}} \quad (3.31)$$

On obtient alors une expression qui dépend seulement du paramètre h_1 ²⁷. On pourra donc effectuer des simulations soit en fixant cette valeur si elle a pu être déterminée expérimentalement, soit en la laissant comme paramètre ajustable pour tenter de reproduire au mieux les résultats obtenus par le biais des mesures. Il est intéressant de noter que si h_1 est petit devant l'épaisseur totale de la couche h , la fraction volumique locale en nanoparticules métalliques (f') peut devenir importante. Il se peut alors que le modèle de Maxwell-Garnett et, même l'extension MGT, ne soient plus valables pour décrire les propriétés du système.

Maintenant que nous disposons d'outils permettant de simuler les propriétés optiques de couches minces nanocomposites, nous allons pouvoir évaluer l'apport des différentes extensions du modèle de MG que nous avons décrites dans la section précédente.

²⁶ On note que le résultat final est cohérent dans la mesure où $\lim_{h_2 \rightarrow 0} x = 1$, de manière à ce que l'on retrouve l'expression de f dans le cas où les nanoparticules sont réparties de manière homogène dans toute la couche.

²⁷ L'expression dépend indifféremment de h_1 ou de h_2 puisque $h_2 = h - h_1$.

3.2.3 Comparaison des modèles de MG pour prédire les propriétés optiques de nanocomposites plasmoniques

Dans cette section, nous allons évaluer les modifications proposées pour le modèle de MG afin de prendre en compte l'effet de la taille (modèles MGc, MMG et MMMG) et des interactions (modèle MGT). Pour cela, nous allons étudier un système de référence, noté S1, qui est une couche nanocomposite constituée de nanoparticules d'or dans une matrice de PVA et déposée sur un substrat de verre. Cette couche a une hauteur $h = 200\text{nm}$ et une fraction volumique $f = 0.01$ (les nanoparticules représentent 1% du volume total du composite). Les modèles seront systématiquement comparés au modèle de MG et éventuellement entre eux.

a. Effet du confinement : modèle MGc

On commence par calculer les spectres d'absorption de S1 en utilisant le modèle de MG et le modèle MGc pour plusieurs rayons allant de 1 à 20 nm et également pour $R = 100\text{ nm}$. On utilise la valeur du paramètre $A = 0.75$ (voir Eqs. (3.6) et (3.7)). Les résultats sont donnés à la Fig.52.(a).

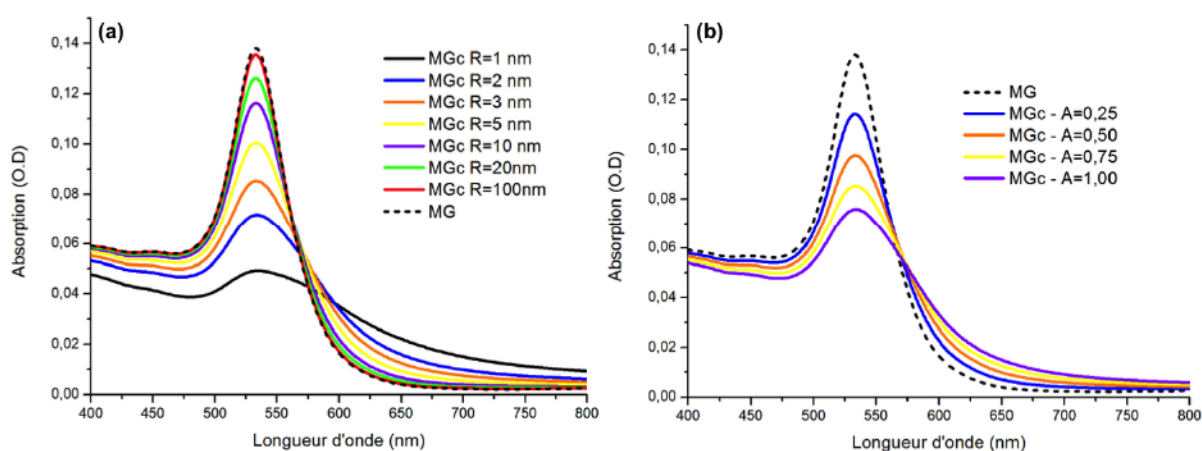


Figure 52: (a) Comparaison entre les prédictions du modèle MG et du modèle MGc en considérant pour ce dernier des rayons allant de 1 à 100 nm et pour un facteur $A=0.75$. (b) évaluation de l'effet de la valeur du paramètre A pour un rayon $R = 3\text{ nm}$. (Système simulé : nanocomposite Au/PVA, $h=200\text{nm}$, $f=1\%$).

On constate que l'effet du confinement se traduit par une diminution et un élargissement de la résonance plasmon accompagné d'un léger « red-shift ». Cet effet est très important pour de faibles rayons puis diminue progressivement à mesure que le rayon augmente. On observe cependant que pour une valeur de $A = 0.75$, l'effet est encore perceptible même en considérant un rayon $R = 100$

nm. Pour cette valeur de A , l'effet du confinement n'est donc pas seulement limité à de très petites nanoparticules mais reste non négligeable même pour des nanoparticules ayant des rayons de 20 à 100 nm. Cette observation n'est *a priori* pas en désaccord avec la théorie, dans la mesure où le libre parcours moyen de l'or est de l'ordre de 40 nm ; il est donc probable que les électrons continuent à entrer en collision avec la surface même dans une nanoparticule de 100 nm de rayon. Comme nous l'avons vu, la valeur du paramètre A , qui traduit l'effet de ces collisions, varie grandement selon les études [89], [97], [99], [118] et peut prendre des valeurs qui vont typiquement de 0.25 à 1. Afin d'illustrer l'effet de ce paramètre, on calcule les spectres d'extinction avec le modèle MGc pour un rayon de 3 nm et pour différentes valeurs de A . Les résultats sont donnés à la Fig.52.(b). On constate que les résultats obtenus diffèrent de manière significative selon la valeur de A utilisée.

Il est également important de noter que l'effet de red-shift qui est observée ici, n'est pas observé de manière systématique dans les mesures expérimentales. S'il a été validé dans certaines études [90], des mesures réalisées sur des nanoparticules uniques ont permis d'observer un élargissement et un « blue-shift » de la résonance plasmon lorsque la taille diminue entre 20 et 3 nm [89].

En conclusion, il semble que ce modèle ne fasse pas « consensus » excepté pour ce qui concerne la diminution et l'élargissement de la résonance plasmon pour de très petites nanoparticules. Même sur ce point, les variations significatives observées pour différentes valeurs du paramètre A restent problématiques. Après analyse, nous pensons que les résultats les plus pertinents pour notre étude sont ceux de la Réf.[99], dans laquelle les auteurs ont utilisé la valeur $A = 1$. C'est donc cette valeur que nous utiliserons par défaut dans nos simulations.

b. Effets dynamiques pour les grandes tailles: modèle MMG

Nous étudions maintenant le modèle MMG qui tient compte des effets dynamiques et de déphasage susceptibles d'apparaître dans les nanoparticules quand leur rayon augmente. On calcule donc les spectres d'extinction du système S1 en utilisant le modèle MG et le modèle MMG pour des rayons allant de 5 à 50 nm. Les résultats sont donnés à la Fig.53.(a). On constate tout d'abord un red-shift accompagné d'une augmentation de l'amplitude de la résonance plasmon pour des rayons de 5 à 20 nm , puis une diminution et un élargissement important de la résonance de 30 à 50 nm. Ces observations semblent être cohérentes dans la mesure où elles correspondent aux prédictions de la théorie de Mie pour une nanoparticule unique de rayon variable [47].

On calcule ensuite les spectres pour des rayons de 5, 10 et 30 nm en prenant en compte l'effet du confinement (modèle MMGc, avec $A = 1$), afin d'étudier la compétition entre ce dernier et l'effet dynamique lorsque R augmente. Les spectres sont donnés à la Fig.53.(b). On constate que l'effet du confinement semble prépondérant en termes d'élargissement de la résonance, surtout pour des

rayons en dessous de 10 nm, alors que l'effet de red-shift est principalement dû au modèle MMG. Enfin, il faut garder à l'esprit que si les prédictions semblent cohérentes au-delà de $R = 25$ nm, le modèle MMG n'est *a priori* pas valable pour des rayons plus grands.

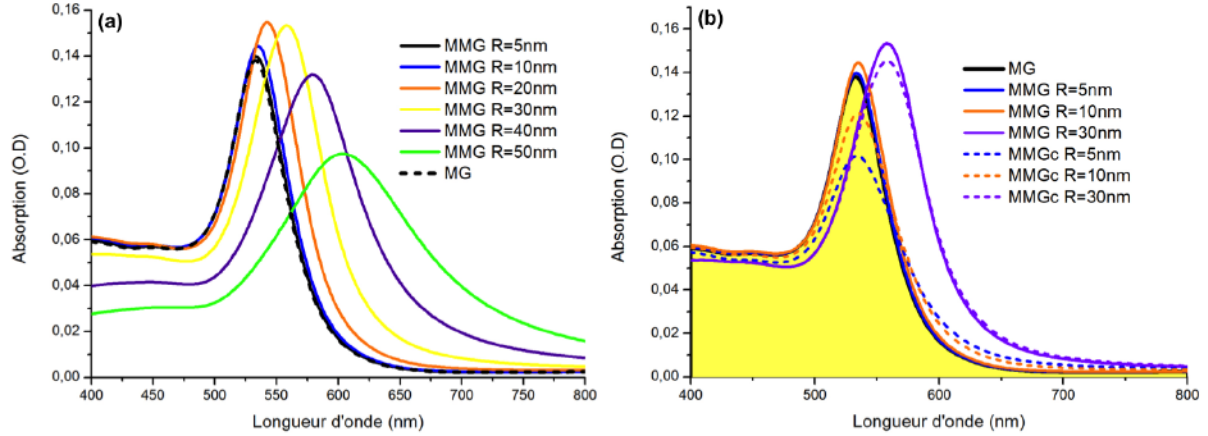


Figure 53: (a) Comparaison entre le modèle MG et le modèle MMG pour des rayons allant de 5 à 50 nm. (b) Comparaison entre le modèle MMG et le modèle MMGc avec l'effet du confinement inclus. La zone jaune correspond au modèle de MG. (Système simulé : nanocomposite Au/PVA, $h=200$ nm, $f=1\%$).

c. Effet de la distribution de taille des nanoparticules: modèle MMMG

Après avoir étudié l'effet de la taille pour des assemblées monodispersées de nanoparticules, nous étudions maintenant le cas plus réaliste d'assemblées polydispersées à l'aide du modèle MMMG. Nous considérons une distribution de taille répartie selon une loi log-normale, qui est le type de distribution la plus couramment observée lors de la synthèse de nanoparticules. L'expression de la distribution $g(R)$ de nanoparticules de rayon R dans le système selon cette loi est donnée par

$$g(R) = \frac{1}{R\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\ln R - \mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (3.32)$$

où les paramètres μ et σ peuvent être calculés à partir de R_m et de la variance $v = (\Delta R)^2$ selon les expressions suivantes

$$\mu = \ln\left(\frac{R_m^2}{\sqrt{R_m^2 + v}}\right) \quad (3.33)$$

et

$$\sigma = \sqrt{\ln \left(1 + \frac{v}{R_m^2} \right)}, \quad (3.34)$$

avec R_m le rayon moyen des nanoparticules et ΔR l'écart type à cette valeur.

Pour étudier l'effet de la distribution, nous calculons les spectres d'extinction du système S1 avec les modèles MGc et MMMGc, en considérant les paramètres de distribution $R_m = 10$ nm et 20 nm et $\Delta R = 5$ nm et 9 nm, respectivement. Les valeurs ont été choisies de manière à ce que le maximum de la distribution soit centré sur la même valeur de R pour faciliter l'interprétation des données. Afin de pouvoir comparer l'effet de la distribution à celui du cas d'une assemblée monodispersée, mais prenant en compte l'effet de taille, nous traçons aussi les résultats du modèle MMGc pour les rayons $R = 10$ nm et $R = 20$ nm. La valeur du paramètre de confinement est toujours $A = 1$. Les distributions et les spectres associés sont tracés à la Fig.54.

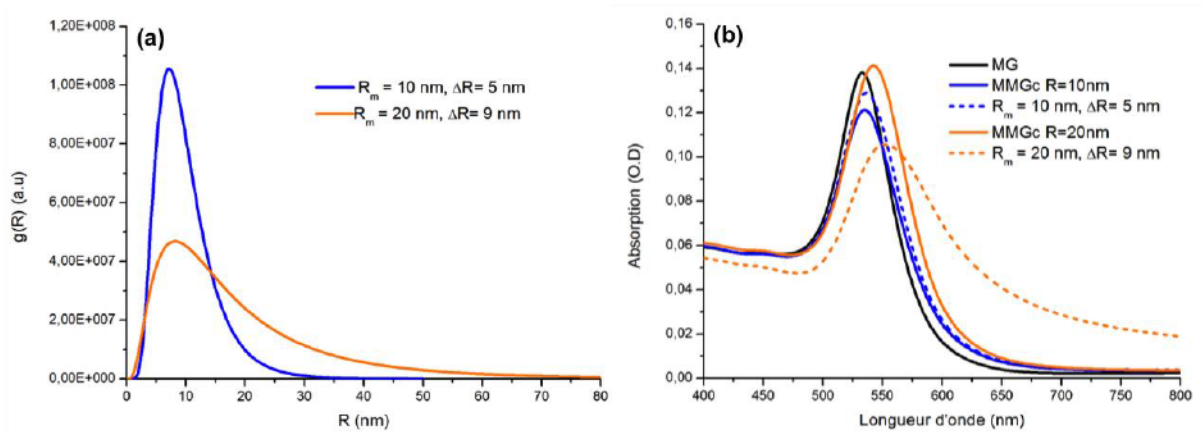


Figure 54: (a) Distribution log-normale pour les paramètres ($R_m = 10$ nm, $\Delta R = 5$ nm) en bleu, et ($R_m = 20$ nm, $\Delta R = 9$ nm) en orange. (b) Spectres d'absorption pour le modèle MG, MMGc pour $R = 10$ nm et $R = 20$ nm, et MMMGc pour les distributions données en (a). (Système simulé : nanocomposite Au/PVA, $h=200$ nm, $f=1\%$).

On observe plusieurs effets. Premièrement, on obtient un élargissement systématique de la résonance dans le cas où l'on considère une distribution. Ensuite, si on compare les distributions entre elles, on constate que le profil de la résonance reflète celui de la distribution de nanoparticules, avec notamment un élargissement et une diminution marquée de la résonance dans le cas $R_m = 20$ nm, $\Delta R = 9$ nm. Cet effet correspond bien à la tendance observée dans les résultats expérimentaux et le modèle semble donc permettre de reproduire correctement l'effet des distributions de taille.

d. Effet des interactions multipolaires : modèle MGT

Nous abordons maintenant le dernier point de cette section qui est l'effet des interactions, en particulier dans le cas de systèmes fortement concentrés. Pour étudier cet effet, nous allons comparer les résultats obtenus pour le modèle MG et MGT, pour différentes fractions volumiques. Les calculs sont toujours effectués sur le système S1 excepté pour la valeur de la fraction volumique qui de 1 à 30%. Les spectres sont donnés à la Fig.55. On constate un décalage systématique de la position de la résonance plasmon vers le rouge pour le modèle MGT par rapport au modèle MG. Ce décalage est quasiment imperceptible pour $f = 1\%$ puis devient d'autant plus important que la fraction volumique augmente et peut même atteindre plusieurs dizaines de nanomètres à partir de $f = 20\%$. Concernant l'intensité de la résonance du modèle MGT, elle est d'abord plus faible que pour le modèle MG jusqu'à $f = 10\%$, puis devient ensuite plus grande pour des fractions volumiques supérieures. De manière générale, ces résultats traduisent le fait que l'effet de l'augmentation du couplage entre nanoparticules avec la fraction volumique est plus marqué pour le modèle MGT que pour le modèle MG. Ici encore, on observe bien la tendance attendue selon ce modèle.

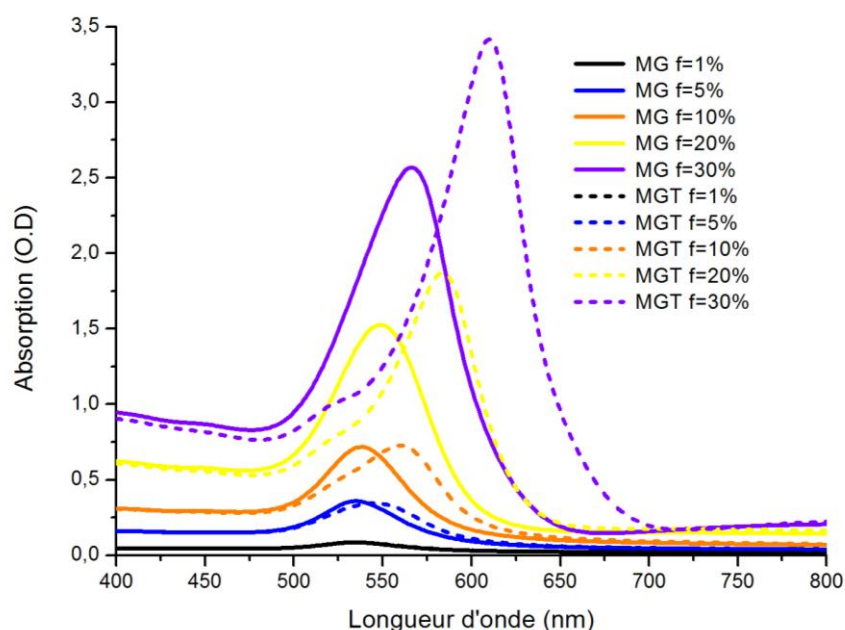


Figure 55: Spectres d'absorption calculés à partir des modèles de MG et MGT pour des fractions volumiques allant de 1% à 30%. (Système simulé : nanocomposite Au/PVA, $h=200\text{nm}$).

Nous venons donc d'évaluer les différents modèles MG que nous avons introduits, et ils semblent permettre de prendre en considération certains paramètres comme l'effet de la taille ou de la concentration en métal. Il existe cependant de nombreuses situations pour lesquelles ce type d'approche analytique est pris en défaut. En effet, en l'état, ces approches ne permettent pas de

traiter le cas d'une assemblée de nanoparticules ayant une géométrie très spécifique, comme des prismes ou des cubes par exemple. On peut envisager de déterminer la polarisabilité propre à ce type de morphologie et la réinjecter dans l'expression générale de MG. Excepté pour les nanoparticules ellipsoïdales, il n'existe cependant aucune expression analytique de la polarisabilité pour ces géométries complexes. De plus, cela ne résoudrait pas le problème dans un système où des nanoparticules de morphologies différentes coexistent. Enfin, les modèles MG ont été développés pour traiter le cas de matériaux 3D, et ne permettent donc pas forcément de prendre en compte les effets dus aux interfaces [56]. Ces derniers peuvent apparaître en particulier dans des films nanocomposites dont l'épaisseur est proche de la taille des nanostructures. C'est la raison pour laquelle, en complément de ces approches, il est nécessaire de développer des simulations numériques exactes. Pour ce faire, nous travaillons actuellement sur une amélioration du code MNPBEM qui permet de simuler un grand nombre de nanoparticules (>100 nanoparticules), et donc possiblement un film nanocomposite. Les résultats préliminaires que nous avons obtenus sont prometteurs mais cependant pas assez mûrs pour être exposés dans ce document. Ces travaux effectués en collaboration avec l'université de Graz en Autriche seront poursuivis après la thèse.

3.2.4 Exemple de simulation des propriétés optiques d'un réseau

Nous concluons ce chapitre en illustrant la manière dont sont calculées les propriétés optiques d'un réseau via la méthode RCWA, combinée à l'utilisation des modèles MG pour décrire la permittivité diélectrique des matériaux. Nous allons considérer l'exemple d'un réseau de surface avec ou sans nanoparticules d'or.

On calcule donc à la fois les spectres d'absorption et d'efficacité de diffraction pour un système dont l'épaisseur totale est $h = 800$ nm et ayant un réseau de surface d'amplitude $h_R = 100$ nm, ce qui est typiquement le cas de nos échantillons. On considèreras 3 cas distincts qui sont : (a) celui d'une couche seulement faite de polymère, (b) une couche de polymère uniformément dopée en nanoparticules et (c) la même couche mais où les nanoparticules sont localisées seulement dans la zone supérieure du film, sur une épaisseur $h_1 = 200$ nm. Ces trois cas sont illustrés à la Fig.56. On considère le même ratio massique Au/PVA de 5w% dans les cas (b) et (c)²⁸. La localisation des nanoparticules entraîne une augmentation de la fraction volumique effective qui passe de $f = 0.32\%$ dans le cas (b) à $f' = 1.73\%$ dans le cas (c). Les résultats de simulations pour ces trois configurations sont donnés à la Fig. 57. Concernant les spectres d'absorption, pour le cas (a), on observe une faible absorption qui augmente progressivement à mesure que l'on se décale vers le

²⁸ Ce ratio est représentatif de l'épaisseur totale de la couche de polymère, soit $h = 800$ nm.

bleu. Cette augmentation de l'absorption est due à essentiellement à la diffraction, dont la dépendance spectrale est similaire. Ensuite, pour les cas (b) et (c), on constate l'apparition de la résonance plasmon des nanoparticules d'or qui est légèrement plus large et décalée vers le rouge dans le cas (c) du fait de l'augmentation de la fraction volumique effective.

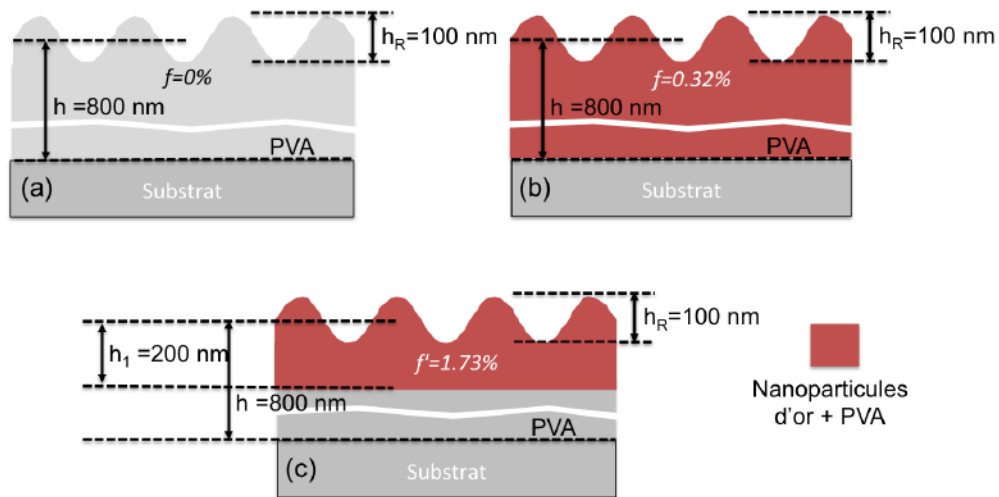


Figure 56: Illustration des différents systèmes simulés: (a) réseau de polymère pur, (b) réseau uniformément dopé en nanoparticules (c) Réseau où le dopage en nanoparticules est localisé dans une zone proche de la surface.

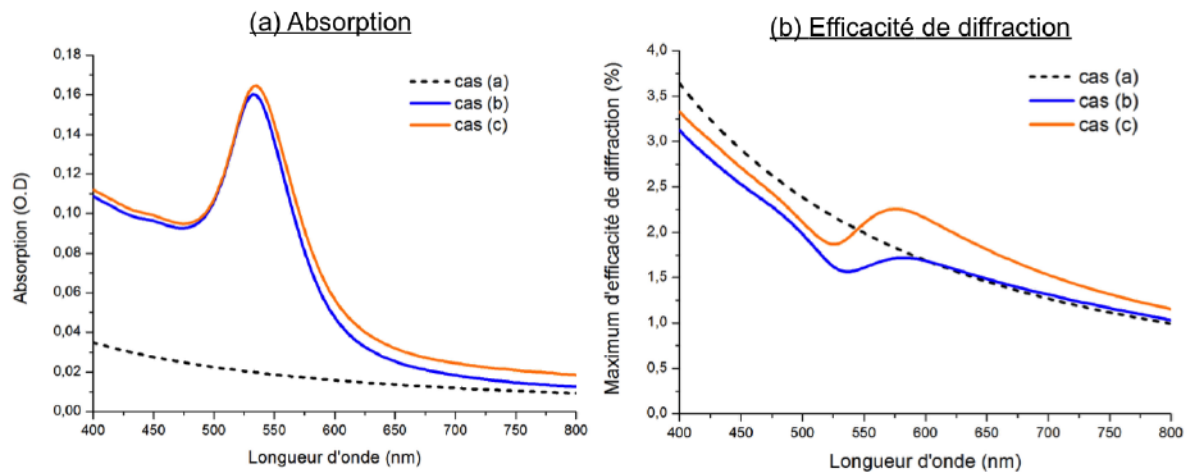


Figure 57: Spectres d'absorption (a) et d'efficacité de diffraction (b) pour les différentes configurations de réseaux (a), (b) et (c) décrites à la Fig.60.

Si on regarde ensuite les spectres d'efficacité de diffraction, on voit que la présence des nanoparticules génère une augmentation résonante de la diffraction dans la gamme spectrale correspondant à la résonance plasmon du système. Il s'agit là d'un phénomène original appelé diffraction amplifiée par plasmon. On constate d'ailleurs que l'effet d'amplification augmente quand

la concentration des nanoparticules localisées dans le réseau augmente. Cet effet sera étudié en détail dans le prochain chapitre.

Maintenant que nous avons décrit les différents outils à la fois expérimentaux et théoriques dont nous disposons pour étudier les nanocomposites, nous allons pouvoir aborder l'analyse des résultats à proprement parler. Nous commençons par les résultats concernant la fabrication et l'étude des réseaux de nanoparticules d'or par interférométrie laser.

4 Mesures et modélisation des propriétés optiques des réseaux de nanoparticules d'or fabriqués par irradiation laser

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus pour les réseaux de nanoparticules d'or fabriqués à partir de la 1^{ère} méthode, décrite au chapitre 3. Nous rappelons qu'il s'agit d'organiser des nanoparticules dans un film polymère en générant une photo-réduction localisée par interférométrie laser suivie d'un recuit. Nous allons tout d'abord décrire en détail l'évolution des caractéristiques d'un film composite type pendant le processus de fabrication. L'objectif de cette première partie est notamment de proposer des interprétations concernant la nature des mécanismes physico-chimiques mis en jeu lors des étapes d'irradiation et de recuit. Nous explorerons ensuite l'effet de deux paramètres qui sont la fraction massique d'or dans la matrice polymère et la durée d'irradiation sur les propriétés finales des réseaux. Enfin, nous présenterons une approche numérique, basée sur une description en termes de milieu effectif, permettant de simuler les spectres d'absorption et de diffraction des réseaux. Les résultats obtenus seront comparés à ceux mesurés expérimentalement.

4.1 Analyse physique détaillée des étapes de la formation d'un réseau

Afin d'illustrer et d'interpréter les différentes étapes du processus de fabrication, nous allons considérer une couche mince de PVA d'environ 1 μm d'épaisseur, avec une fraction massique d'or de 5% en masse. La procédure pour la préparation de l'échantillon est décrite au chapitre 2, à la section 2.4.1. Un film de PVA pur est également préparé dans les mêmes conditions pour servir de référence lors de la prise des spectres.

4.1.1 Photo-réduction laser et profil de diffraction

Une première mesure de spectres d'extinction est réalisée sur l'échantillon avant de commencer la procédure d'irradiation. Cette mesure permet de confirmer la présence des ions Au^{3+} par leur pic d'absorption à environ 320 nm (voir ligne noire pointillée sur la Fig. 58.(i)). On commence ensuite par irradier une zone pendant 60 min avec l'interféromètre décrit à la section 3.4.2, avec un flux de 100 mW/cm^2 . On mesure alors l'évolution de l'intensité diffractée par le réseau dans le temps, ce qui permet d'obtenir le profil en Fig.59.(a).

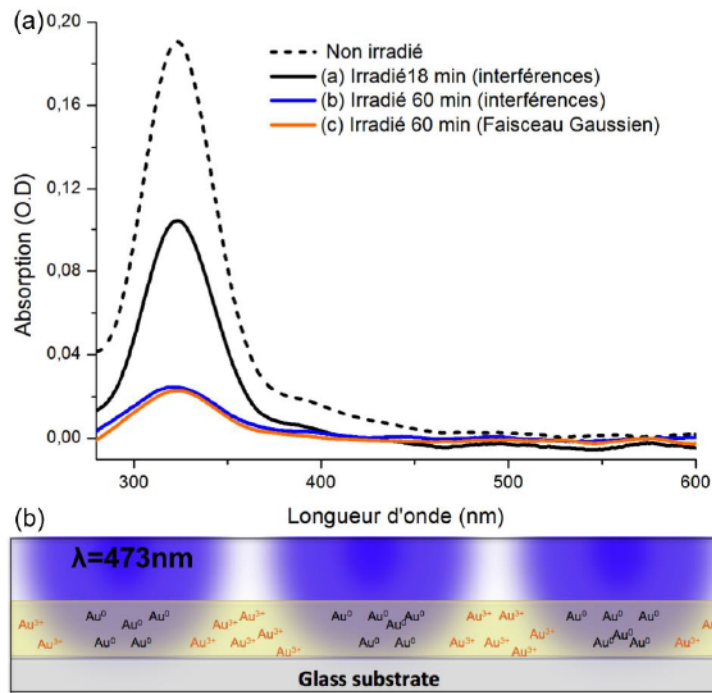


Figure 58: (i) Spectres d'extinction de l'échantillon avant irradiation et après des irradiations de (a) 18 min et (b) 60 min avec une figure d'interférence et (c) 60 min avec un faisceau Gaussien. L'amplitude du pic à 320 nm est proportionnelle à la concentration en ions Au^{3+} . (ii) Illustration de la photo-réduction localisée des ions le long des franges claires de la figure d'interférence pendant l'irradiation.

Afin de comprendre l'évolution du système, il est nécessaire d'analyser les deux figures simultanément. Lorsque l'irradiation commence, on observe une augmentation de la diffraction. Ceci est dû à la photo-réduction partielle des ions Au^{3+} le long des franges claires de la figure d'interférences (le phénomène est illustré en Fig. 58.(ii)). Cette photo-réduction engendre la création d'une variation périodique de l'indice de réfraction du film polymère (ou réseau de volume). La diffraction est donc ici induite par un réseau d'indice et non pas un réseau de surface. L'intensité de la diffraction atteint ensuite un maximum, ici après 18 min d'irradiation. A ce stade, nous avons photo-réduit environ la moitié des ions présents dans le système (voir la Fig.58.(i)) et nous avons aussi obtenu un réseau d'indice avec un contraste maximal entre les franges sombres (contenant des ions Au^{3+}) et les franges claires (contenant les atomes réduits Au^0). Si on continue l'irradiation, on commence à photo-réduire les ions qui sont dans les franges sombres de telle sorte que le contraste d'indice et, donc, l'intensité de la diffraction diminue. On remarque que la diminution de la diffraction est légèrement plus lente que lors de l'augmentation, ce qui peut s'expliquer par le fait que l'intensité reçue par ces ions est plus faible, et également parce qu'ils sont susceptibles de migrer vers la zone irradiée pour y être photo-réduits [81].

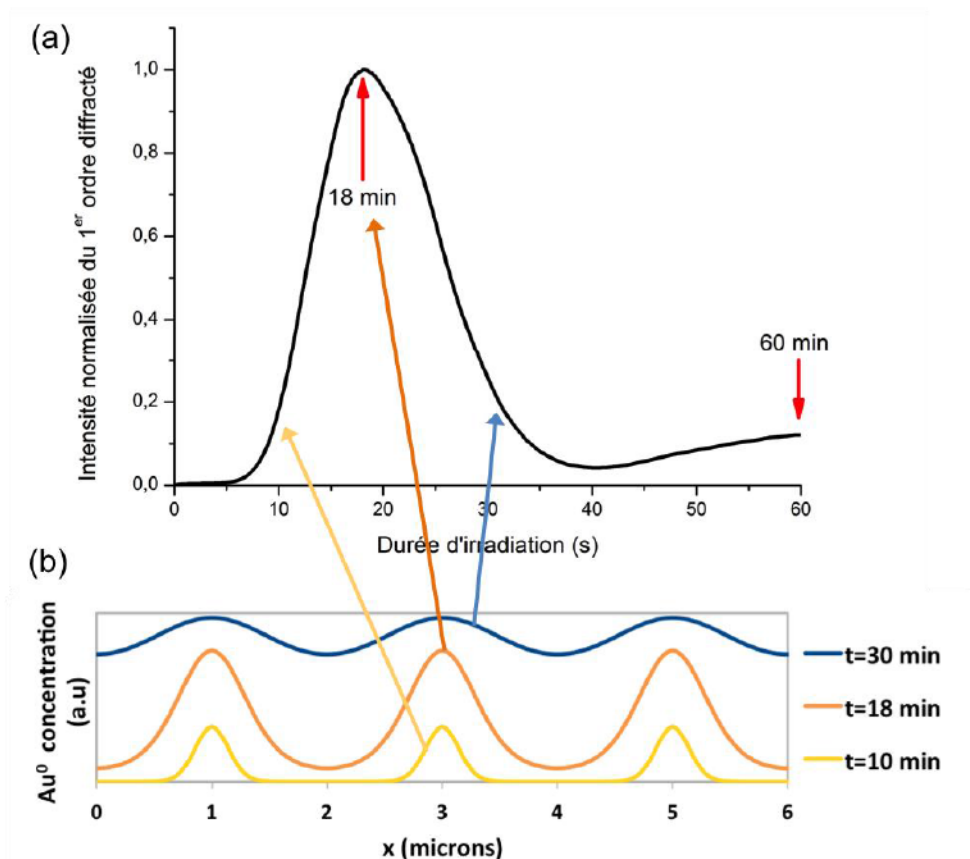


Figure 59: (a) Profil de diffraction mesuré sur un échantillon présentant un ratio Au/PVA de 10w% et (b) illustration de l'évolution de la concentration spatiale en atomes d'or au cours de l'irradiation.

Dans ce dernier cas, l'atténuation du contraste d'indice est moindre dans la mesure où l'on va avoir une zone fortement concentrée en atomes Au⁰ le long des franges claires et faiblement concentrée le long des franges sombres. On constate sur le profil de diffraction donné à la Fig.59.(a) que celle-ci disparaît presque complètement après environ 40 min d'irradiation. Ce phénomène, qui peut s'interpréter comme une homogénéisation spatiale de la concentration d'atomes d'or, n'est pas systématique et dépend fortement de la concentration initiale en ions d'or. Nous verrons, par exemple, que pour de plus faibles concentrations, on observe une stabilisation de l'intensité de diffraction qui n'évolue plus après avoir atteint un maximum et cela même si l'on continue à irradier. Enfin, on constate que si l'on prolonge l'irradiation jusqu'à 60 min, on observe à nouveau une augmentation de l'intensité de diffraction. Nous avons attribué ce phénomène, qui n'est pas systématique, et qui n'apparaît que pour des flux d'irradiation relativement élevés ($\geq 100 \text{ mW/cm}^2$), à la formation de petits clusters d'or à partir des atomes photo-réduits. On fait ici l'hypothèse de clusters et non pas de nanoparticules car on n'observe pas de pic de résonance plasmon dans la gamme 500-550 nm dans le spectre d'extinction mesuré après 60 min d'irradiation et qui est donné à la Fig. 58.(i). La formation de ces clusters, qui ne « plasmonent » pas [119], pourrait cependant

induire à nouveau un contraste d'indice et donc entraîner une augmentation de l'intensité de diffraction²⁹.

Intéressons nous à présent au mécanisme de la photo-réduction. Nous avons vu dans le chapitre 3 que la photo-réduction peut-être initiée dans le PVA ou le PMMA par irradiation UV, où l'on observe alors une absorption directe des photons par les ions. Cependant, on utilise ici un laser émettant dans le spectre visible à 473 nm pour former la figure d'interférence et irradier l'échantillon. Or, comme on le voit sur les spectres d'extinction, les ions Au^{3+} absorbent dans l'UV.

Il n'est donc *a priori* pas du tout évident qu'un processus de photo-réduction puisse être envisagé à 473 nm, or c'est pourtant le cas. Une solution serait de considérer un processus de photo-réduction à deux photons [83], [120], ce qui permettrait d'atteindre une énergie supérieure à celle de la bande d'absorption des ions Au^{3+} . Il s'agit là, cependant, d'un processus non-linéaire qui est très peu probable dans la gamme de flux lumineux que nous avons utilisés (50-150 mW/cm²). Il reste donc la possibilité d'une absorption très faible dans la queue du pic d'absorption des ions Au^{3+} qui peut s'étendre jusqu'à environ 500 nm. Ceci impliquerait néanmoins une dynamique de photo-réduction très lente, ce qui n'est pas le cas. En effet, pour des fractions massiques d'or élevées, on observe que la réponse du système en termes d'évolution de la diffraction est très rapide (augmentation instantanée de l'intensité diffractée lorsqu'on démarre l'irradiation). Des ions Au^+ pourraient également intervenir comme intermédiaires dans le processus de photo-réduction, comme il a été montré en solution dans les Réfs. [121], [122]. Par conséquent, les mécanismes qui régissent la photo-réduction par le laser visible sont toujours mal compris et pourront faire l'objet d'investigations plus poussées dans le futur.

Afin de comprendre l'effet de cette organisation, nous avons irradié une seconde zone de l'échantillon pendant 18 min avec la figure d'interférence, ce qui correspond au maximum de diffraction. Nous avons également effectué une 3^{ème} irradiation de 60 minutes mais en utilisant un faisceau gaussien pour avoir une référence de nanocomposite « non organisé ». Comme on peut le voir sur les spectres d'extinction Fig. 58.(i), la cinétique de photo-réduction des ions Au^{3+} est environ

²⁹ Cette hypothèse sur la formation de petits clusters a pu être confirmée lors d'irradiations très longues (de l'ordre de la dizaine d'heures), mettant en évidence la formation de nanoparticules détectées grâce à l'apparition d'un pic de résonance plasmon de faible intensité dans les spectres d'extinction. Cette donnée confirme le fait que les atomes peuvent s'assembler pour former des clusters, puis des nanoparticules sur de longues durées d'irradiation.

la même si l'on irradie avec une figure d'interférence ou un faisceau gaussien, l'amplitude du pic étant identique dans les deux cas après 60 min d'irradiation.

A l'issue de la procédure d'irradiation, les mesures AFM montrent que l'on n'observe, en général, aucune structuration périodique à la surface du composite, ou alors une structuration d'une amplitude extrêmement faible, de l'ordre de 2-3 nm. De plus, aucune nanoparticule n'est visible. Nous pouvons désormais passer à la seconde étape du processus de fabrication, à savoir le recuit, au cours duquel sont formées les nanoparticules et pendant lequel on voit apparaître un réseau de surface.

4.1.2 Formation des nanoparticules et du réseau de surface par recuit

L'échantillon est ensuite recuit sur une plaque chauffante qui est initialement à température ambiante. La température à la surface de l'échantillon, qui est contrôlée par un thermocouple, est élevée jusqu'à 100°C sur une période de 2 min et maintenue à cette température pendant 1 minute. On observe alors un changement rapide de couleur autour de 90-100°C, les zones irradiées de l'échantillon devenant rouge rubis ou, éventuellement, légèrement violettes selon les procédures d'irradiation utilisées³⁰. On remarque également l'apparition d'irisations sur les zones irradiées avec une figure d'interférence, ce qui indique la présence d'un réseau. Les images des surfaces des différentes zones de l'échantillon mesurées à l'AFM sont données à la Fig. 60.

On constate la formation d'un réseau de surface quasi sinusoïdal sur les zones (a) et (b), d'une amplitude d'environ 100 nm et dont la période est de 2 μm (voir Fig.60.(d)), en accord avec le pas de la figure d'interférence utilisée pour l'irradiation. Aucune modulation de surface n'est observée pour la zone (c), irradiée avec un faisceau gaussien. On observe, par ailleurs, la présence de nanoparticules à la surface du film polymère dans les zones irradiées pendant 60 min mais aucune nanoparticule n'est visible dans la zone irradiée seulement 18 min, pour laquelle on obtient un profil très lisse. La distribution en taille des nanoparticules est relativement large et leur diamètre moyen est de l'ordre de 30-40 nm. La taille que l'on observe à l'AFM n'est cependant pas fiable dans la mesure où les nanoparticules sont enrobées dans la matrice polymère et il n'est pas possible de discerner leur

³⁰ Les zones non irradiées restent, en général, transparentes mais peuvent également changer et devenir rouges si la concentration en or est importante ou si on l'on augmente légèrement la température (typiquement 130°C). Dans ces cas-là, on opère alors une réduction thermique des précurseurs et on forme également des nanoparticules. Ce phénomène est bien connu pour le PVA [71].

contour exact. De plus, il y a, en général, un grossissement systématique induit par un effet de pointe propre à la technique de l'AFM. On peut donc supposer qu'en réalité les nanoparticules, ou du moins celles que l'on peut visualiser à la surface, ont une taille légèrement inférieure à 30-40 nm.

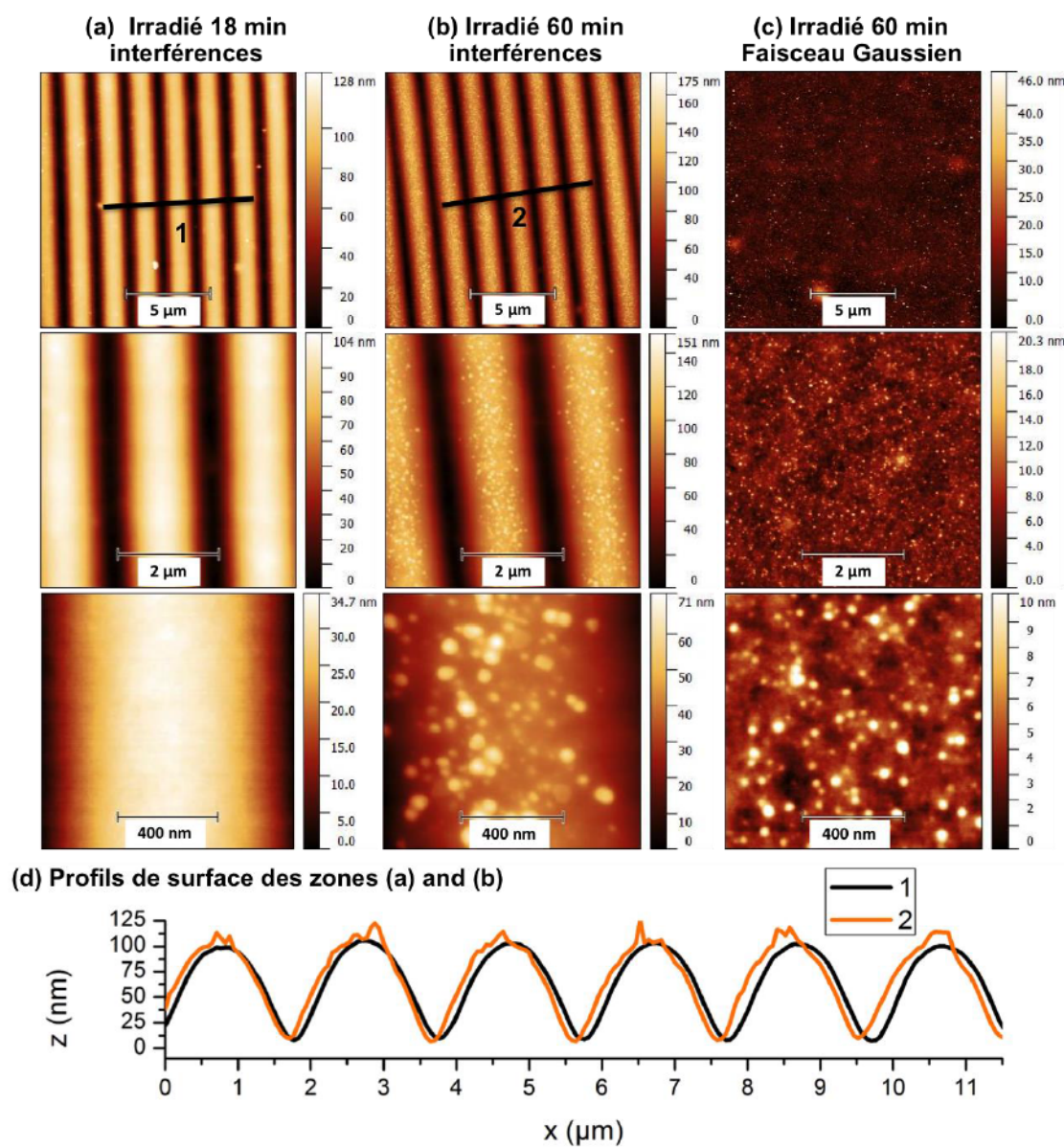


Figure 60: Images AFM de la surface des différentes zones irradiées après la procédure de recuit (a) et (b) zones irradiées respectivement 18 min et 60 min avec une figure d'interférence et (c) zone irradiée 60 min avec un faisceau gaussien. (d) Profil de surface correspondant aux zones (a) et (b).

En ce qui concerne la formation du réseau de surface, nous proposons l'interprétation suivante. Les nanoparticules se forment préférentiellement dans la zone où la concentration en atomes d'or est la plus forte, c'est-à-dire la zone correspondant aux franges claires de la figure d'interférence. A mesure qu'elles se forment, les nanoparticules draguent les atomes d'or présents autour d'elles et

également les ions qui n'ont pas été photo-réduits. Ce type de phénomènes est généralement appelé murissement d'Oswald [123]. On peut supposer que la réaction de réduction est alors catalysée par la présence des nanoparticules d'or. Dans le cas où l'on irradie pendant 60 min, Il est probable que la croissance des nanoparticules ait lieu essentiellement sur les germes d'or déjà formés lors de la phase d'irradiation. Ceci permet d'avancer une hypothèse pour expliquer le fait que les nanoparticules sont alors formées préférentiellement à la surface. En effet, les germes induits par irradiation sont susceptibles de se former à la surface du film, là où l'intensité lumineuse est la plus importante. Enfin, de manière générale, cette croissance localisée des nanoparticules et les processus de migration impliqués engendrent une déformation locale de la matrice polymère qui résulte en la formation d'un réseau de surface. Ce phénomène est illustré à la Fig. 61. A ce stade, les mesures AFM ne permettent pas de confirmer que les nanoparticules sont localisées uniquement le long des maxima du réseau de surface sur toute l'épaisseur de la couche, ce qui correspondrait à une véritable organisation spatiale des nanoparticules. Afin de vérifier cela, nous avons tenté d'effectuer des mesures MEB sur les tranches de ces réseaux, mais cette tentative a hélas été infructueuse, la qualité des images n'étant pas suffisamment bonne pour discerner et localiser les nanoparticules dans l'épaisseur de la couche.

Nous allons maintenant nous intéresser aux propriétés optiques de ces réseaux et également essayer d'obtenir plus d'informations sur la localisation des nanoparticules par des mesures de microscopie optique.

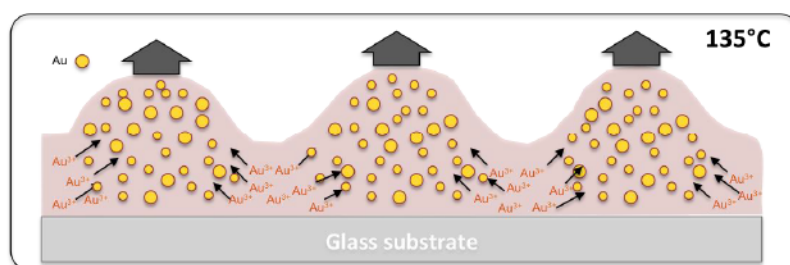


Figure 61: Illustration de la formation d'un réseau de surface lors de la formation localisée des nanoparticules pendant l'étape de recuit.

4.1.3 Propriétés optiques : résonance plasmon et efficacité de diffraction

Nous avons utilisé le montage décrit à la Fig.39 de la section 3.1.1, pour imager et mesurer les spectres d'extinction des différentes zones (a), (b) et (c). Les résultats sont donnés à la Fig. 62. Les images correspondent à des zones de 60 μm de diamètre. On constate sur les zones (a) et (b) un fort contraste optique entre les parties du réseau avec ou sans nanoparticules. La profondeur de champ de l'objectif de microscope étant supérieure à l'épaisseur de la couche, ce contraste indique *a priori*

que l'organisation des nanoparticules, visible à la surface, est conservée dans l'épaisseur de la couche et, donc, que l'on a bien organisé les nanoparticules sous forme de réseau. En revanche, la zone (c) présente un contraste homogène, comme on pouvait s'y attendre dans la mesure où les nanoparticules y sont distribuées de manière uniforme.

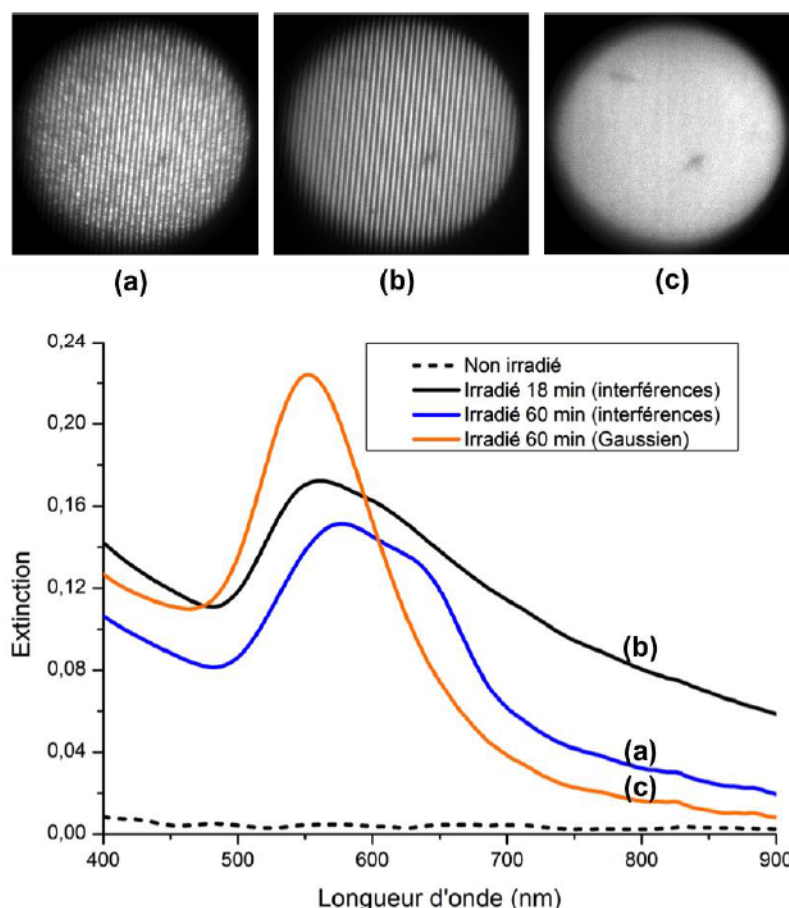


Figure 62: Images de microscopie en champ clair des zones (a), (b) et (c) et spectres d'extinction correspondants mesurés sur ces zones.

Dans les spectres d'extinction, on retrouve la résonance plasmon typique des nanoparticules dans la zone (c) avec un maximum d'absorption à 555 nm. La position du pic est légèrement décalée vers le rouge comparée à celle d'une suspension de nanoparticules d'or dans l'eau, qui est plutôt autour de 530 nm [56]. Ce décalage s'explique par l'indice optique du milieu, $n_{PVA} = 1.5$, qui est plus élevé, et également par le fait que les nanoparticules sont relativement proches les unes des autres ; on a donc un effet de couplage qui tend également à décaler la résonance vers le rouge. Concernant les zones (a) et (b), le maximum de la résonance est encore plus décalé vers le rouge, à 560 nm et 576 nm, respectivement. De plus, l'organisation spatiale spécifique des nanoparticules engendre l'émergence d'un second mode de résonance dans les maxima du réseau. Ce mode apparaît sous la forme d'un épaulement situé respectivement à 600 nm et 630 nm pour les zones (a) et (b) et d'un

élargissement global de la résonance. Des profils de résonance similaires, induits par la surconcentration des nanoparticules, qui sont alors fortement couplées, ont été observés dans des monocouches de nanoparticules [124]. Nos spectres corroborent donc les images AFM et de microscopie ce qui permet d'affirmer que les nanoparticules sont bien situées le long des maxima du réseau.

Enfin, nous il reste à caractériser les propriétés de diffraction de ces réseaux originaux. En effet, le composite dont il est question ici peut être considéré comme un matériau hybride présentant à la fois des propriétés plasmoniques et des propriétés de diffraction. La diffraction est due non seulement aux variations périodiques de l'amplitude de surface mais également aux variations d'indices dues à la distribution, également périodique, des nanoparticules dans la couche. Afin de comprendre l'influence de cette spécificité sur les propriétés de diffraction du système, il est utile de mesurer la dépendance spectrale de la diffraction et de la comparer aux spectres d'extinction des réseaux. Nous avons utilisé pour cela le spectro-goniomètre décrit à la Fig.40 de la section 3.1.1, et qui permet de mesurer la dépendance spectrale et angulaire de l'intensité des ordres diffractés en transmission. On obtient alors les cartes d'efficacité de diffraction données à la Fig. 63.

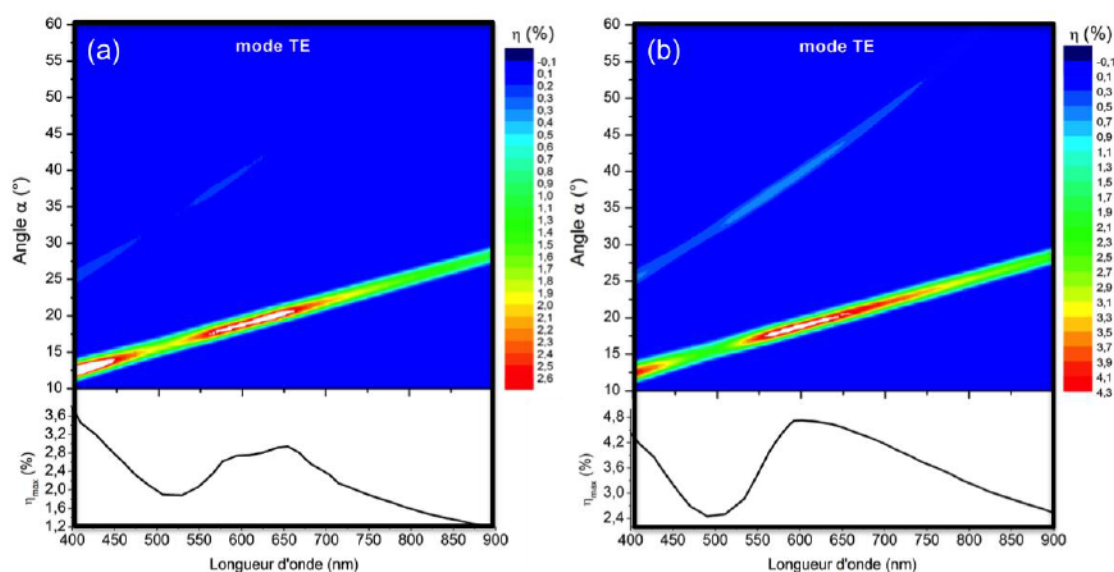


Figure 63: Cartes de variation de l'efficacité de diffraction en fonction de l'angle de diffraction et de la longueur d'onde pour les zones (a) et (b). Les spectres dans la partie inférieure de l'image correspondent à la projection sur l'axe des longueurs d'onde du maximum de l'efficacité de diffraction du premier ordre.

Ces cartes donnent la dépendance spectrale de la longueur d'onde pour le premier ordre et le second ordre diffracté dont l'intensité est beaucoup plus faible (courbe légèrement visible dans la partie supérieure de l'image). On constate que la dépendance angulaire de la diffraction suit bien la loi des réseaux qui s'écrit

$$\sin(\alpha) = m \frac{\lambda}{\Lambda}, \quad (4.1)$$

où l'on rappelle que α est l'angle auquel est diffracté l'ordre m , à la longueur d'onde λ , et pour un réseau ayant une période $\Lambda = 2\mu m$. Pour le premier ordre diffracté, on remarque que l'efficacité de diffraction présente un profil résonant qui est très similaire à celui des spectres d'extinction des nanoparticules donnés à la Fig.62.(b) et qui est légèrement décalé vers le rouge par rapport à ces derniers. Cet effet, inattendu pour un réseau de surface classique, est donc forcément induit par la présence des nanoparticules. On parle de « **diffraction amplifiée par plasmon** ». Un phénomène similaire a été décrit très récemment dans la littérature [125], mais cependant sans une adéquation flagrante entre spectres d'extinction et spectres d'efficacité de diffraction comme c'est le cas ici. Ce résultat indique que l'énergie absorbée par les nanoparticules à la résonance plasmon est préférentiellement diffusée dans les ordres diffractés par le réseau. **On observe donc ici une propriété originale qui émerge de la nature même de ce réseau plasmonique hybride.** Enfin, nous remarquerons que le maximum d'efficacité de diffraction observé, qui atteint 4.8% pour la zone (b), est une valeur élevée pour ce type de réseau. En effet, on peut montrer que la valeur théorique maximale pour un réseau de transmission « fin » avec un profil sinusoïdal est de 6.25% [115]. On atteint donc ici une efficacité de diffraction qui correspond à 77% de l'efficacité maximale théorique, et cela avec un faible rapport d'aspect³¹ de réseau, de l'ordre de 0.05. Ceci indique une fois encore que les valeurs élevées d'efficacité de diffraction obtenues ici proviennent bien de l'effet plasmonique induit par la présence des nanoparticules dans le réseau.

Maintenant que nous avons une vision globale des processus de formation mis en jeu lors de la fabrication des réseaux et de leurs propriétés, nous allons pouvoir faire varier certains paramètres expérimentaux comme le ratio Au/PVA ou la durée d'irradiation, pour étudier leurs effets sur les caractéristiques des réseaux.

4.2 Effet de la concentration en or sur la formation des réseaux

Suite aux premiers résultats obtenus pour le réseau avec un ratio Au/PVA de 5% en masse, l'intérêt d'étudier l'effet de la concentration est multiple. D'une part, on a vu que le profil de

³¹ Rapport entre l'amplitude du réseau, $h = 100$ nm, et la période du réseau $\Lambda = 2\mu m$. La valeur de 0.5 est très faible dans la mesure où il est possible par d'autres techniques d'obtenir des rapports d'aspect de l'ordre de 1.

diffraction à cette concentration ne permet pas d'obtenir un réseau d'indice stable lorsque la photo-réduction (des ions Au^{3+}) est terminée. En effet, on a observé que l'intensité de diffraction augmente puis diminue à nouveau au cours de l'irradiation. Il est donc intéressant de voir s'il est possible d'obtenir un plateau de diffraction en diminuant la concentration initiale en précurseurs de manière à ce qu'elle soit maximale quand la photo-réduction est complète. D'autre part, il est également intéressant d'étudier des concentrations en or plus élevées pour voir si les propriétés de diffraction et en particulier l'effet de diffraction amplifiée par plasmons est alors augmentée. Enfin, de manière plus générale la concentration en or, ou en d'autre termes la fraction volumique d'or dans le composite, est le paramètre principal à prendre en considération pour tester la validité des approches numériques et des modèles de milieu effectif utilisés pour simuler les propriétés des réseaux. Ces simulations seront abordées dans la dernière partie de ce chapitre.

4.2.1 Procédure d'irradiation

Afin d'étudier l'effet de la concentration en or sur la formation des réseaux, on prépare des films de PVA d'environ 800 nm d'épaisseur avec différents ratios Au/PVA de 3%, 5%, 10% et 20% en masse. Les spectres d'absorption de ces échantillons après dépôt sont donnés à la Fig.64. On observe une augmentation de l'amplitude du pic d'absorption des ions Au^{3+} proportionnelle à la fraction d'or introduite. On constate une différence d'absorption entre l'échantillon à 5% en masse préparé pour cette série, pour lequel le maximum d'absorption est à environ 0.145, et celui étudié précédemment dont le maximum était autour de 0.19. Ceci vient du fait que les échantillons de cette série, préparés à partir d'une solution de polymère de concentration inférieure, sont légèrement plus fins.

Avant de continuer cette étude, il est opportun de faire un commentaire général sur l'ensemble des étapes de fabrication et sur la reproductibilité des résultats. Il est assez difficile d'obtenir des échantillons parfaitement similaires de manière reproductible, le nombre de facteurs pouvant influencer sur les processus de fabrication étant significatif. Avec le recul, nous nous sommes aperçus que des facteurs comme la durée de conservation de la solution de polymère et des précurseurs, ou la température de la pièce et donc des solutions et des substrats de verre lors du spin-coating peuvent avoir une influence importante sur la composition et sur l'épaisseur finale du composite. Ensuite, concernant les mesures optiques, les inhomogénéités à l'échelle d'un même échantillon peuvent entraîner de faibles modifications dans l'amplitude des spectres d'absorption. Ces petites inhomogénéités peuvent influencer sur la dynamique des processus de photo-réduction et les profils de diffraction. Enfin, la phase d'irradiation est critique, dans la mesure où l'alignement des lasers pour

former la figure d'interférence est très précis, et il est donc difficile de conserver exactement la même orientation des substrats d'une irradiation à l'autre.

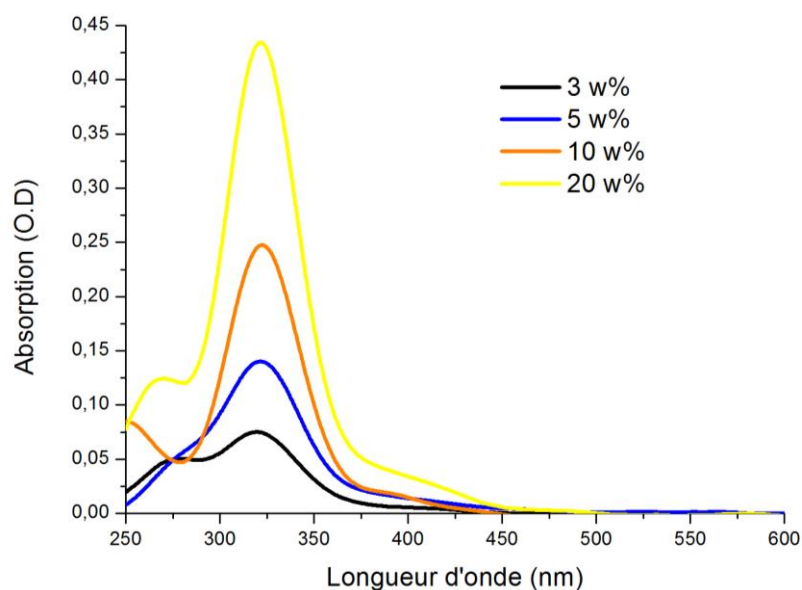


Figure 64: Spectres d'absorption des nanocomposites présentant des ratio Au/PVA de 3w%, 5w%, 10w% et 20w% en masse après dépôt au spin-coating.

Beaucoup d'efforts ont été réalisés au cours de ce travail pour tenter de supprimer ces sources d'erreur. Nous avons, par exemple, dû revoir la conception de notre porte-échantillon à trois reprises pour optimiser la reproductibilité du positionnement des substrats. Malgré ces efforts, force est de constater que même si la technique permet d'obtenir de manière systématique des réseaux et d'analyser l'effet de certains paramètres, il est difficile d'envisager une comparaison précise entre tous les échantillons fabriqués. C'est pourquoi même si de très nombreux réseaux ont été réalisés au cours de cette thèse, il a été difficile d'étudier de manière systématique l'effet d'un paramètre, laissant les autres fixes. Nous présentons donc dans cette section et dans la suivante, les deux études qui ont permis une analyse complète de l'effet d'un paramètre en particulier, comme ici la concentration en or, et par la suite la durée d'irradiation. Ces études sont fiables car elles ont été réalisées sur des échantillons préparés lors d'une même série et exactement dans les mêmes conditions.

Afin de déterminer le comportement des différents échantillons pendant l'irradiation, on mesure des profils de diffraction jusqu'à atteindre la stabilisation pour chacun d'eux. Comme précédemment, les échantillons sont irradiés avec un flux de 100 mW/cm^2 . Les résultats sont donnés Fig. 65. On constate que les profils sont de deux types. On a d'une part les profils à 3w%, 5w% et 10w% pour lesquels on observe une augmentation progressive de l'intensité de diffraction avant d'obtenir un plateau de stabilisation. La pente de la courbe et l'amplitude du plateau étant d'autant plus grandes que la

concentration est élevée. D'autre part, le profil de l'échantillon à 20w% est, au contraire, similaire à celui observé précédemment avec une augmentation de l'intensité de diffraction vers un maximum puis une diminution progressive qui semble avoir lieu en deux étapes, avec des pentes de décroissance distinctes.

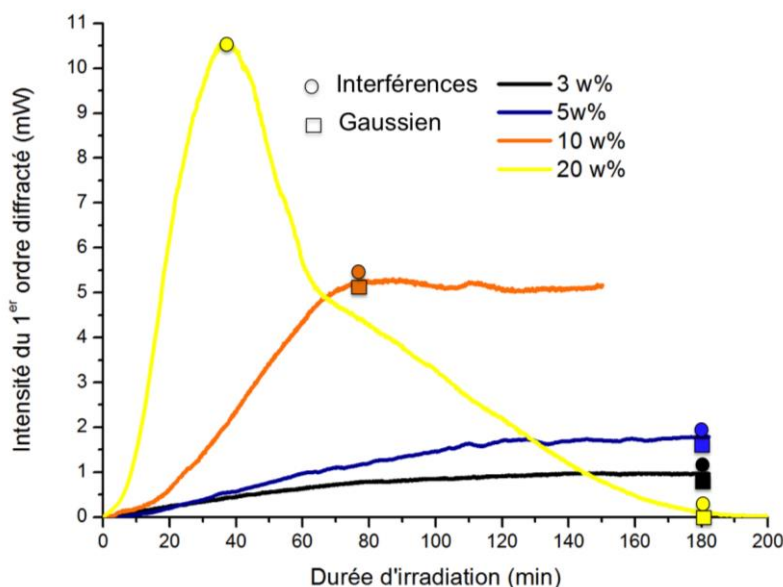


Figure 65: Profils de diffraction mesurés lors de l'irradiation des différents nanocomposites avec un ratio Au/PVA de 3w%, 5w%, 10w% et 20w% en masse. Les cercles ou les carrés juxtaposés aux courbes correspondent respectivement aux durées d'irradiation étudiées (pour chaque échantillon) en utilisant un figure d'interférence ou un faisceau gaussien.

Au regard de ces profils, nous allons utiliser la procédure d'irradiation suivante. Chaque échantillon sera irradié avec une figure d'interférence et avec un faisceau gaussien pendant un temps identique, qui correspond à la durée à partir de laquelle l'intensité de la diffraction est stabilisée. Ceci correspond à des irradiations de 180 min pour les échantillons à 3w% et 5w%, de 80 min pour l'échantillon à 10w% et également 180 min pour l'échantillon à 20w%. Pour ce dernier échantillon, qui présente un profil plus particulier, nous effectuerons une troisième irradiation avec une figure d'interférence d'une durée de 37 min, ce qui correspond au maximum du profil de diffraction. Pour plus de clarté, l'ensemble des durées d'irradiation étudiées sont reportées sur les courbes de la Fig. 65 sous la formes d'étiquettes. De plus, le code couleur introduit dans les Fig. 64 et 65 pour les différentes concentrations étudiées sera conservé tout au long de l'étude pour faciliter la lecture des données.

4.2.2 Effet de la concentration sur la morphologie des réseaux

Les échantillons sont irradiés pendant les durées choisies précédemment, puis recuits selon la procédure décrite à la section 4.1.2 de ce chapitre³². Les images AFM des différents réseaux obtenus, et les profils de surface correspondants sont donnés à la Fig. 66.

Pour l'échantillon à 20%, la zone irradiée pendant 180 min avec une figure d'interférence présente une distribution de nanoparticules quasi uniforme et très dense, similaire à celle obtenue pour la zone irradiée pendant 180 min en faisceau gaussien. En conséquence, concernant cette concentration, notre étude se focalisera sur la zone irradiée pendant 37 min avec une figure d'interférence, qui elle présente un réseau de surface de faible amplitude après recuit.

L'évolution de la morphologie des réseaux avec l'augmentation de la concentration peut-être décrite comme suit. On constate tout d'abord que pour de faibles concentrations (3w% et 5w%), on n'observe pas de nanoparticules à la surface des réseaux et l'amplitude des réseaux augmente avec la concentration en or. L'amplitude du profil est d'environ 25nm à 3w% et 65 nm à 5w%. Quand on augmente le ratio Au/PVA, on commence à observer des nanoparticules à la surface des films. Les nanoparticules apparaissent d'abord préférentiellement au niveau des maxima du réseau, comme c'est le cas à 10w%, puis sur la totalité de la surface, comme on le voit pour le réseau à 20w%. L'amplitude des réseaux continue à augmenter jusqu'à 80 nm pour le réseau à 10w%, puis diminue ensuite lorsque l'on augmente le ratio jusqu'à 20w%. Il y a donc une concentration optimale, qui serait autour de 10w%. Au-delà de cette concentration, les nanoparticules deviennent trop denses, et ne peuvent plus se localiser seulement le long des franges claires de la figure d'interférences, mais occupent la totalité de l'espace. Dans ce cas, on constate que l'effet de modulation de la surface est atténué, et l'amplitude du réseau diminue. Ces résultats permettent d'avancer une hypothèse quant à la localisation des nanoparticules dans l'épaisseur de la couche. En effet, on remarque sur l'échantillon à 20w% une concentration très forte de nanoparticules à la surface. Si l'on calcule la fraction volumique d'or dans la couche correspondant à cette fraction massique, on trouve une valeur de 1.52%, cela signifie que les nanoparticules sont censées occuper 1.52% du volume total de la couche. On peut donc supposer que la quasi totalité de l'or présent dans la couche est concentrée dans une zone proche de la surface sous la forme de nanoparticules.

³² On étudie un échantillon par concentration, sur lequel plusieurs zones sont irradiées de différentes manières. Cette approche permet d'éviter les problématiques de reproductibilité entre différents échantillons. La localisation des zones irradiées est illustrée à la Fig.32 de la section 2.4.2, p.69.

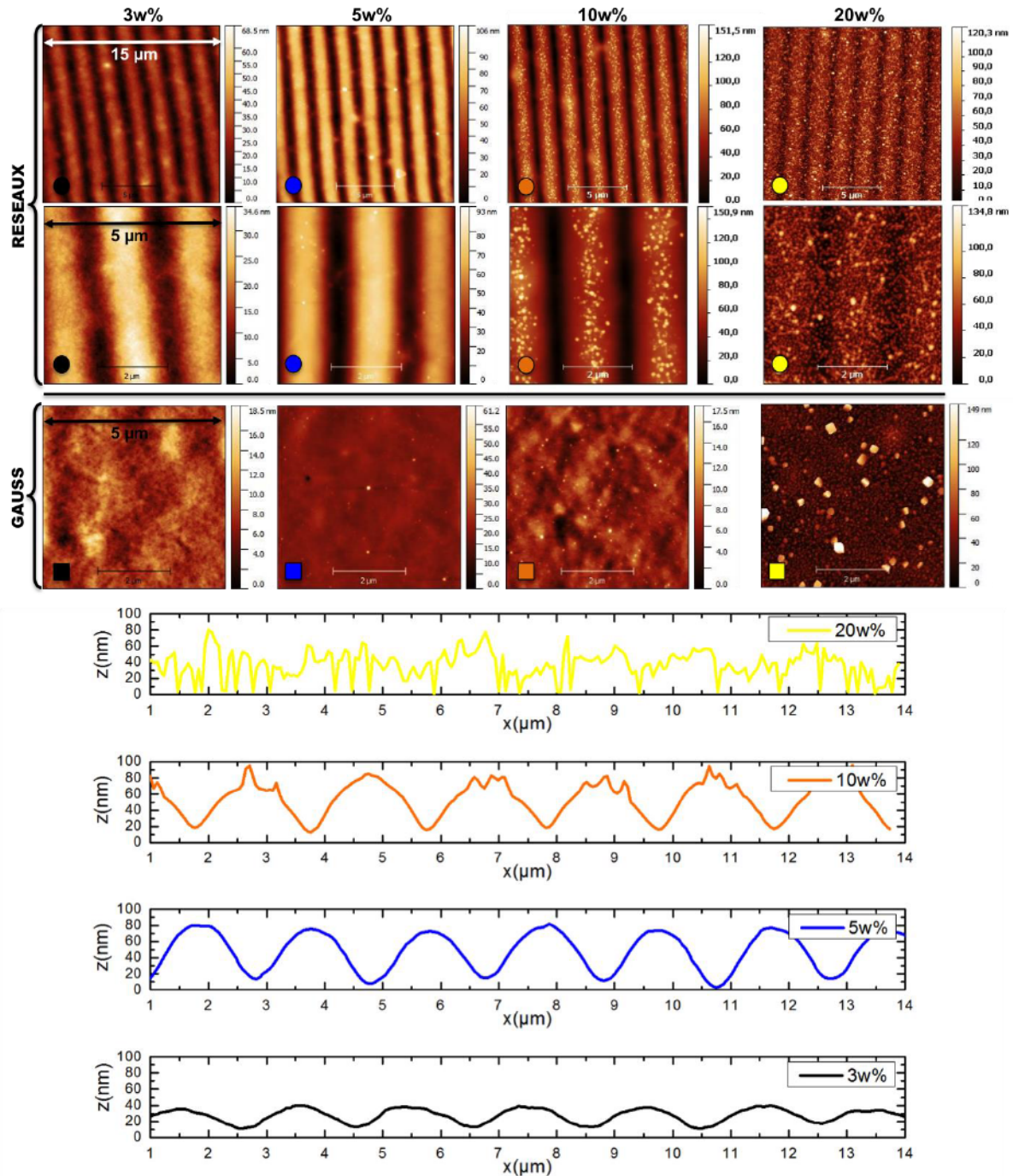


Figure 66: Les 8 premières images sont des images AFM des réseaux obtenus après irradiation et recuit pour les échantillons à 3w%, 5w%, 10w% et 20w% (de gauche à droite) irradiés avec une figure d'interférence. Le réseau à 20w% est celui obtenu pour une irradiation de 37 min. Les quatre images suivantes correspondent aux zones irradiées avec un faisceau gaussien sur ces mêmes échantillons. Enfin, dans la partie inférieure de la figure sont donnés les profils de surface correspondant aux réseaux à 3w%, 5w%, 10w% et 20w% (de bas en haut).

Ce phénomène, qui est clairement visible pour de fortes concentrations, est également probable à de plus faibles concentrations. Cette hypothèse est d'ailleurs appuyée par le fait que la modulation de

surface n'ait lieu que sur une amplitude faible par rapport à l'épaisseur totale de la couche (entre 5 et 10 % de l'épaisseur totale). Cette localisation des nanoparticules près de la surface peut s'expliquer en avançant les arguments suivants:

- i. On sait que les ions peuvent migrer dans la couche vers les zones de forte intensité lumineuse où ils sont photo-réduits. Or, pendant la phase d'irradiation, l'intensité lumineuse est maximale à la surface du film, puis décroît très légèrement à mesure qu'elle pénètre dans la couche.
- ii. Dans la mesure où l'on ne travaille pas sous atmosphère contrôlée, on peut supposer qu'il existe une mince pellicule d'eau à la surface des films³³. La cinétique de photo-réduction et de formation des nanoparticules est alors susceptible d'être amplifiée dans cette zone où la dynamique des espèces est plus importante.
- iii. Enfin, il est possible que les contraintes en termes d'énergie de surface des nanoparticules soient plus favorables à la stabilisation et la croissance de ces dernières à l'interface polymère/air que dans la matrice.

Cette localisation des nanoparticules à la surface peut être intéressante pour le développement d'applications pour lesquelles il est important que les nanoparticules soient directement accessibles comme, par exemple, la bio-détection [126] ou la photocatalyse [127]. Il semble cependant que cet effet soit un facteur limitant pour optimiser la formation des réseaux et, en particulier, pour augmenter leur rapport d'aspect. Concernant la simulation de ces matériaux, il faudra prendre en compte ce phénomène en effectuant une renormalisation de la fraction volumique, comme cela a été expliqué au chapitre 3.

4.2.3 Propriétés optiques : évolution des spectres d'absorption

Nous allons maintenant analyser les propriétés optiques des différents réseaux présentés à la Fig. 66. On mesure les spectres d'absorption des zones irradiées pour toutes les concentrations. Les résultats sont donnés à la Fig. 67. On constate tout d'abord une augmentation générale de l'amplitude de la résonance plasmon avec l'augmentation de la concentration en or dans le nanocomposite. On retrouve la forme classique du profil de résonance pour les zones non organisées

³³ La présence de cette pellicule d'eau est un phénomène connu en AFM. Cette couche peut être mesurée par le biais des forces de capillarité qu'elle exerce sur la pointe lorsqu'on cherche à l'éloigner de la surface après l'avoir mise en contact.

(Gauss) alors que les profils sont fortement modifiés pour les réseaux. On constate notamment la présence d'un fond continu d'absorption aux grandes longueurs d'onde pour les réseaux à 10 et 20w%. Il est probable que cet effet soit induit par la forte densité de nanoparticules présentes à la surface de ces échantillons. En effet, il y a alors une fine pellicule de matériau proche de la surface qui a un caractère très métallique, ce qui entraîne une augmentation globale de la réflexion, pouvant expliquer l'augmentation observée dans les spectres d'absorption.

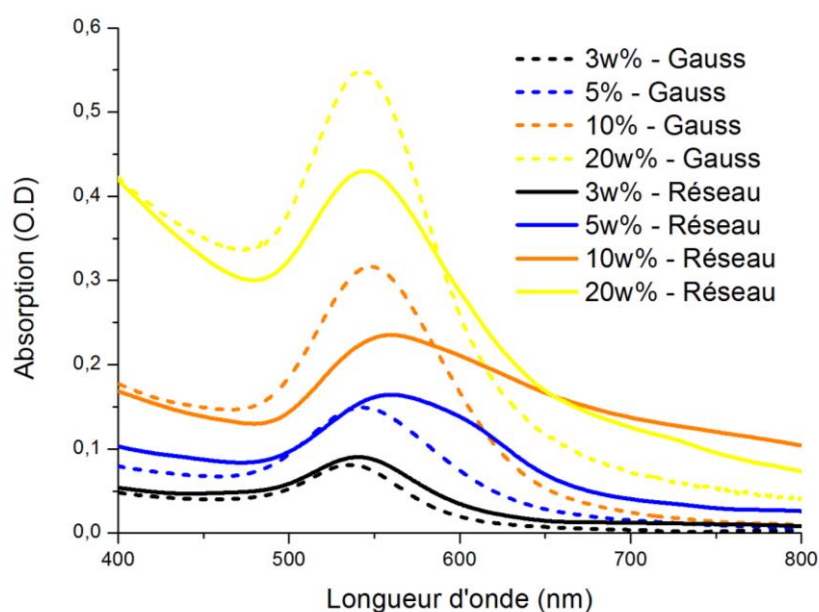


Figure 67: Spectres d'absorption mesurés après recuit sur les différents réseaux obtenus en irradiant avec une figure d'interférences les échantillons à 3w%, 5w%, 10w% et 20w%.

Par ailleurs, la forme de la résonance évolue beaucoup avec la morphologie du réseau fabriqué. Pour faciliter l'analyse des résultats, et pour évaluer l'effet de l'organisation sur la résonance plasmon du système, il est important de normaliser ces spectres. Les spectres d'absorption normalisés sont présentés à la Fig. 68. Pour les échantillons irradiés avec un faisceau gaussien (Fig.68.(a)), on observe un léger red-shift de la résonance plasmon qui augmente avec la concentration en or, et induit une augmentation des interactions entre particules. Il est accompagné d'un élargissement de la résonance, qui peut également s'expliquer par une augmentation globale de la taille des nanoparticules et de la polydispersité.

Dans les spectres des réseaux (Fig.68.(b)), on observe également un red-shift du maximum de la résonance plasmon lorsque la concentration augmente de 3w% à 10w%, et qui est beaucoup plus marqué que pour les échantillons homogènes. On constate également l'apparition d'un épaulement pour les échantillons à 5w% et 10w% qui est un effet de l'agglomération des nanoparticules dans les maxima du réseau. On retrouve ici le même phénomène que celui rencontré dans le premier

échantillon étudié au début de ce chapitre, et que l'on peut attribuer à un couplage plasmonique fort entre nanoparticules dans ces zones [128]. Finalement, pour le réseau à 20w%, on remarque une diminution du red-shift et un élargissement plus important de la résonance plasmon. Ceci est cohérent avec le fait que l'on observe que la localisation des nanoparticules le long des maxima du réseau est détériorée à cette concentration. Enfin, l'élargissement peut s'expliquer par des phénomènes d'agrégation entre les nanoparticules à la surface du dépôt dans cet échantillon qui est très dense.

En définitive, on a montré qu'il est possible de décaler vers le rouge la position de la résonance plasmon dans une certaine mesure, avec des positions du maximum de la résonance à 535 nm, 560 nm et 561 nm respectivement pour les échantillons à 3w%, 5w% et 10w%. Cet effet, induit par la localisation des nanoparticules dans les maxima du réseau, se détériore cependant pour des concentrations plus élevées, pour lesquelles l'amplitude du profil sinusoïdal diminue fortement. De manière générale, si on considère l'évolution de la bande d'absorption globale, on constate que les propriétés d'absorption des nanocomposites sont modifiées de manière significative par l'organisation des nanoparticules dans la matrice.

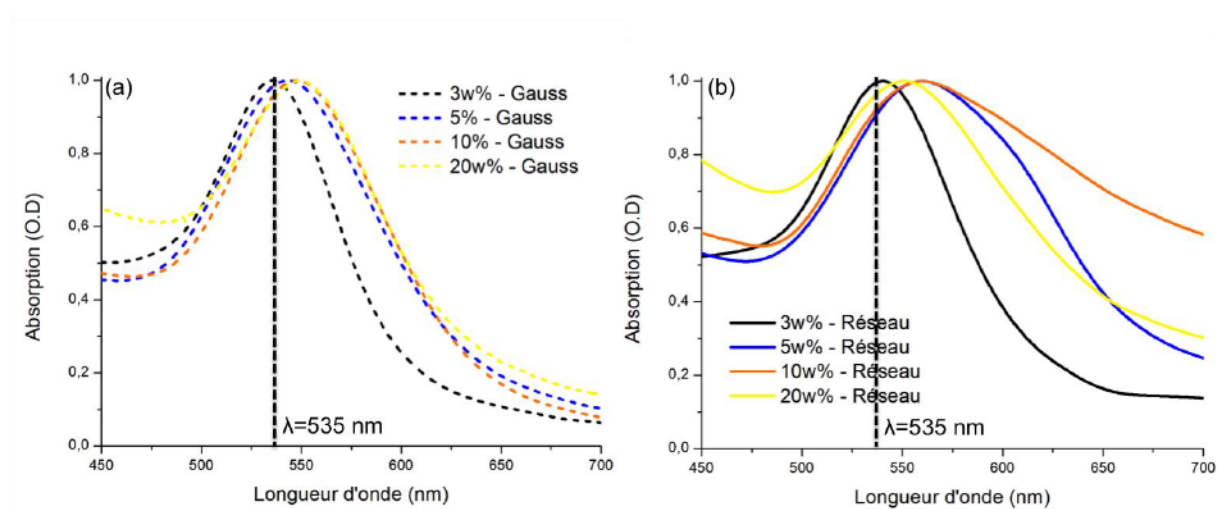


Figure 68: Spectres d'extinction normalisés mesurés après irradiation et recuit sur les échantillons à 3w%, 5w%, 10w% et 20w%. (a) Zones irradiées avec un faisceau gaussien et (b) zones irradiées avec une figure d'interférence. Les spectres pour l'échantillon à 20w% correspondent à une irradiation de 18 min pour le graphe (a) et 37 min pour le graphe (b).

4.2.4 Propriétés optiques : efficacité de diffraction

Nous allons à présent étudier les propriétés de diffraction des réseaux. Les cartes d'efficacité de diffraction des échantillons à 3w%, 5w%, 10w% et 20w% sont données à la Fig. 69.

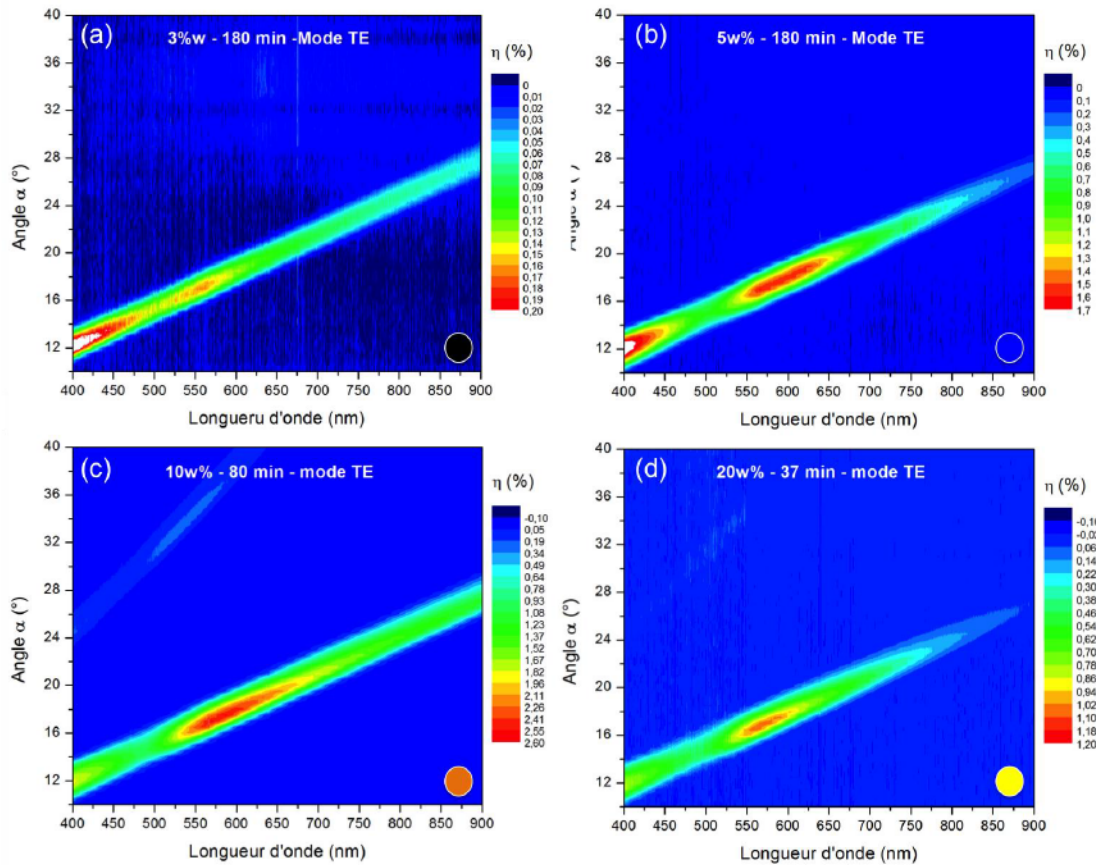


Figure 69: Cartes d'efficacité mesurées sur les réseaux dont les images AFM sont données à la Fig. 66 et dont les ratios Au/PVA sont (a) 3w%, (b) 5w%, (c) 10w% et (d) 20 w%.

On constate tout d'abord, que quelle que soit la concentration, la dépendance angulaire de la diffraction est toujours la même et suit bien la loi des réseaux. De manière générale, excepté à 10w%, le deuxième ordre diffracté est extrêmement faible. On concentre maintenant notre attention sur le premier ordre. Comme à la section 4.1.3, on voit que la diffraction est caractérisée par une résonance, plus ou moins marquée et dont la position varie selon les échantillons. Afin de mieux comparer les échantillons entre eux, on trace le maximum de l'efficacité de diffraction en fonction de la longueur d'onde pour le premier ordre diffracté. Les résultats sont donnés à la Fig. 70. On remarque que l'efficacité de diffraction augmente de 3w% à 10w% puis diminue à nouveau à 20w%, ce qui est en accord avec l'évolution de l'amplitude des réseaux mesurés par AFM (profils donnés à la Fig.66 en bas). Enfin, les profils de résonance des spectres d'efficacité de diffraction sont très similaires à ceux des spectres d'extinction, donnés à la Fig. 68.(b).

Pour conclure sur cette étude de l'effet du ratio Au/PVA dans le composite initial, nous pouvons dire qu'il y a une concentration optimale entre 5 et 10w% qui permet d'obtenir des réseaux d'une amplitude d'environ 80 nm. C'est l'amplitude maximale que l'on peut atteindre dans ces conditions de fabrication (épaisseur de la couche, flux lumineux, température de recuit). Cette limitation provient *a priori* du fait que les nanoparticules, qui sont à l'origine de la formation du réseau, se

forment préférentiellement à la surface de la couche et ne permettent pas une modulation en profondeur. Enfin, l'amplitude de l'efficacité de diffraction est fortement corrélée à la concentration en nanoparticules et à la hauteur du profil du réseau. Si on compare les échantillons à 5w% et 10w%, qui ont des amplitudes similaires, on constate que l'efficacité de diffraction est beaucoup plus importante pour le réseau à 10w% qui contient beaucoup plus de nanoparticules. La présence de nanoparticules dans les maxima du réseau semble donc augmenter l'efficacité de diffraction.

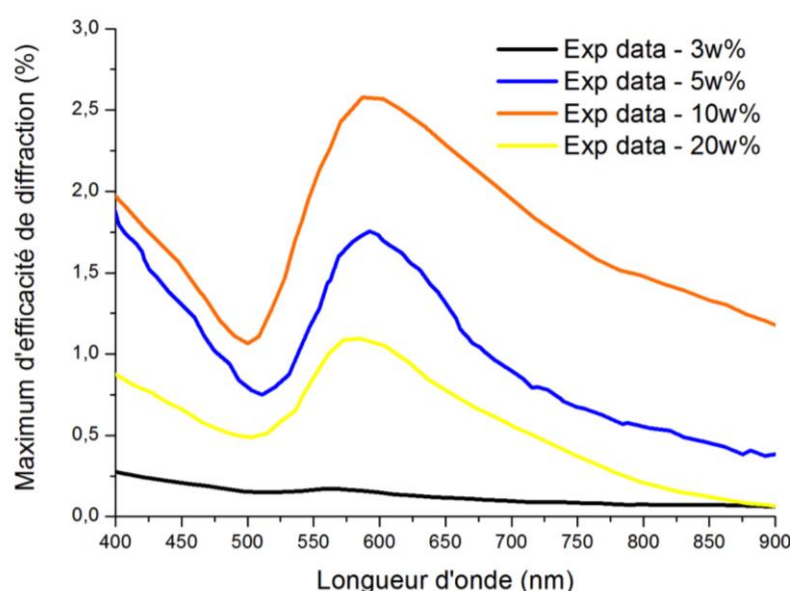


Figure 70: Spectres donnant le maximum de l'efficacité de diffraction en fonction de la longueur d'onde pour les réseaux à 3w%, 5w%, 10w% et 20w%.

Le prochain paramètre que nous avons choisi d'étudier en détail est la durée d'irradiation et, en particulier, d'irradiations courtes. En effet, nous avons supposé de manière implicite qu'il fallait que la grande majorité, sinon la totalité des ions soient photo-réduits, pour avoir une organisation optimale. En réalité, on a vu que des irradiations trop longues ont tendance à détruire l'organisation photo-induite. Enfin, comme on l'a vu, le recuit permet de toute façon de finaliser le processus de réduction des précurseurs. De ce fait, il n'est pas nécessaire d'atteindre une photo-réduction complète lors de l'irradiation. On peut donc espérer que de courtes irradiations auront une influence sur la localisation des nanoparticules, et c'est ce que nous allons maintenant étudier.

4.2.5 Effet de la durée d'irradiation sur la formation des réseaux

On prépare un échantillon à 10w% dans les mêmes conditions que précédemment. Le profil de diffraction total pour une irradiation à 100mW/cm² est donné Fig. 71. On obtient un profil qui est

proche de celui de l'échantillon à 10w% de l'étude précédente, à la différence près qu'on constate une cinétique plus rapide³⁴, et une diminution de la diffraction avant d'atteindre la stabilisation.

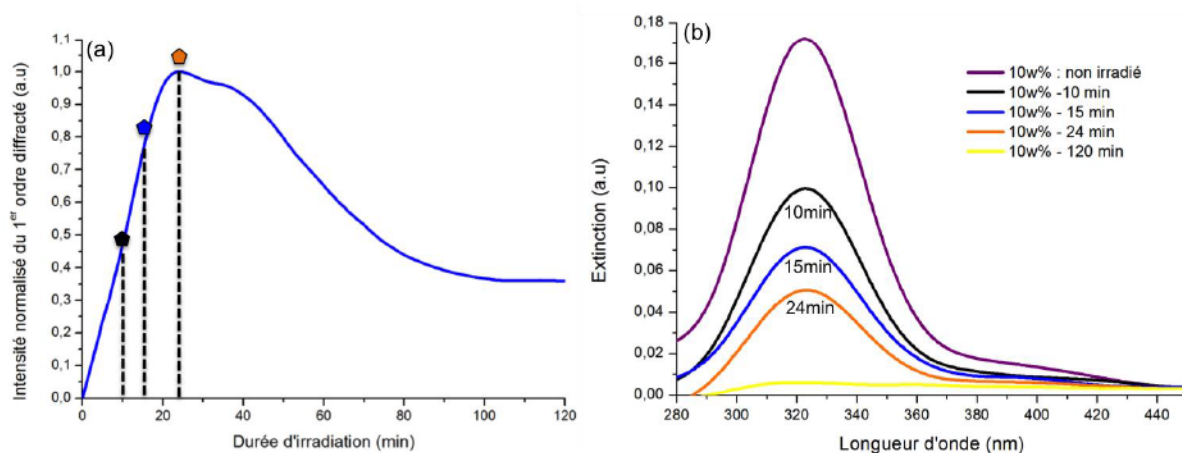


Figure 71: (a) Profil de diffraction mesuré pendant l'irradiation et (b) spectres d'absorption des ions Au^{3+} après dépôt et pour différentes durées d'irradiation.

Afin d'étudier l'effet de faibles durées d'irradiation, on irradie trois zones pendant respectivement 10 min, 15 min et 24 min. Ces durées sont reportées sur la Fig. 71 avec un code couleur. Les valeurs de 10 min (en noir) et 15 min (en bleu) correspondent à des durées intermédiaires pour lesquelles l'intensité de diffraction est encore en train d'augmenter alors que la durée de 24 min (en orange) correspond au maximum d'intensité de diffraction. On peut voir sur le spectre donné à la Fig. 71.(b) que pour 10 min d'irradiation, le pic d'absorption des ions a été réduit de moitié et qu'il reste donc de nombreux ions non photo-réduits. C'est également le cas dans une moindre mesure pour 15 min et 24 min d'irradiation.

Les images AFM et les profils des réseaux obtenus après recuit sont donnés à la Fig. 72. On a utilisé la même procédure de recuit que précédemment (100°C, 3 min). On observe que la forme du profil évolue avec la durée d'irradiation avec un élargissement des maxima à mesure que la durée d'irradiation augmente. On obtient, en particulier, un profil très effilé à 10 min d'irradiation. Une explication possible de ce phénomène serait que la largeur du profil concorde avec la largeur de la

³⁴ La durée entre dépôt et irradiation est plus courte pour cet échantillon par rapport à l'étude précédente pour laquelle tous les dépôts avaient été effectués en même temps puis les échantillons ont été conservés à l'abri de la lumière pendant toute la durée de l'étude, qui est d'une semaine. La quantité d'eau résiduelle est donc plus importante, ce qui peut expliquer l'augmentation de la cinétique de photo-réduction et la modification du profil, la diffusion des ions étant facilitée.

zone dans laquelle les ions ont été photo-réduits, qui augmente avec la durée d'irradiation. Au départ, les ions sont seulement photo-réduits au milieu des franges claires de la figure d'interférence, puis progressivement la photo-réduction s'étend vers les franges sombres mais avec une cinétique plus lente car l'intensité est plus faible.

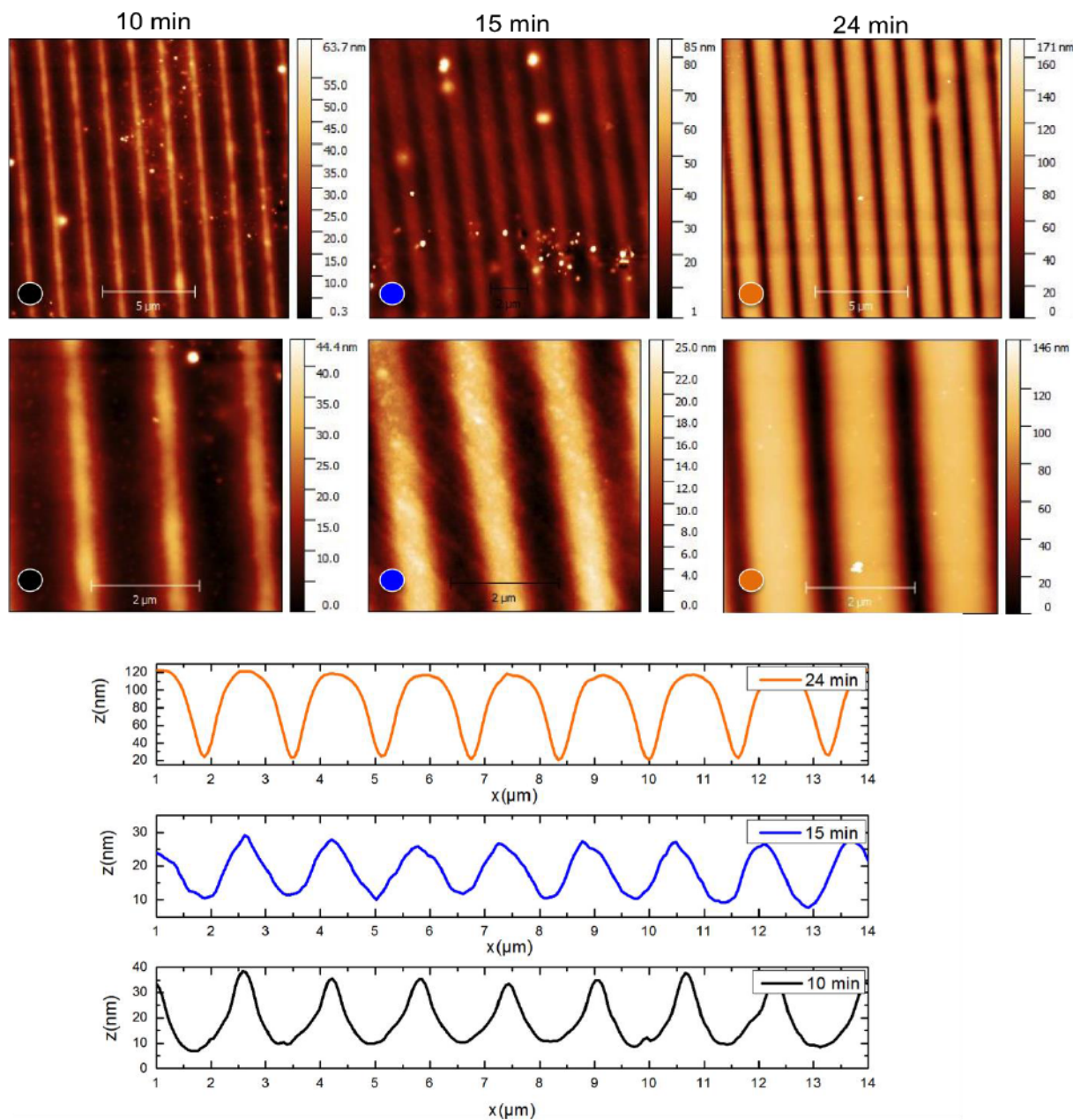


Figure 72: Images AFM obtenues après recuit sur les zones irradiées 10 min, 15 min et 24 min et profils de surfaces correspondants.

On voit que l'amplitude des profils passe de 30 nm à 20 nm, puis à 100 nm, et n'est donc pas continue. Dans un premier temps, l'élargissement du profil semble générer une diminution de sa hauteur, qui augmente ensuite à nouveau. Ces observations indiquent que les corrélations entre la photo-réduction et la déformation de la surface sont complexes. Il faut ajouter que l'analyse faite ici

est basée sur l'effet de l'irradiation seulement, en considérant que l'effet du recuit est le même quelle que soit la configuration obtenue à l'issue de l'irradiation. En réalité, ces processus sont certainement fortement corrélés.

On s'intéresse ensuite aux propriétés optiques de ces différents réseaux. Les spectres d'absorption normalisés sont donnés à la Fig.73. On retrouve encore une fois le même type de comportement que précédemment, avec l'apparition d'un épaulement et un élargissement global de la résonance plasmon. On constate ici que cet effet d'épaulement, que l'on a attribué à la localisation des nanoparticules dans les maxima du réseau, est d'autant plus large que le profil du réseau est effilé, ce qui confirme notre interprétation. En effet, la distance inter-particules est d'autant plus petite que celles-ci sont confinées dans un petit volume.

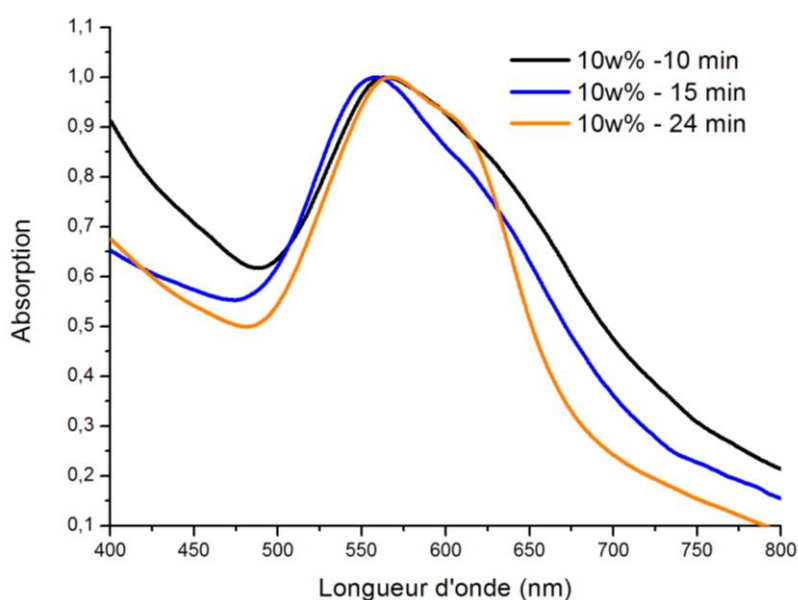


Figure 73: Spectres d'absorption normalisés mesurés après recuit sur les différentes zones irradiées 10 min, 15 min, 24 min.

Cette étude a permis de montrer qu'il est possible de modifier la forme du profil de surface en variant sur la durée d'irradiation. De faibles durées d'irradiation permettent d'affiner significativement les maxima du réseau et de mieux localiser les nanoparticules. Ce paramètre permet donc d'atteindre un niveau de précision supplémentaire quant à l'objectif principal de la méthode de fabrication, à savoir l'organisation des nanoparticules dans les films polymères.

A ce stade, il reste encore beaucoup de paramètres à étudier si l'on souhaite vraiment comprendre en détail les processus mis en jeu pendant toutes les étapes de fabrication et leurs effets respectifs. Parmi ces paramètres, il y a notamment le flux utilisé pour l'irradiation, le pas du réseau, la température et le procédé de recuit, ou encore la nature du polymère utilisé comme

matrice. Nous n'avons pas eu l'opportunité d'explorer tous ces paramètres de manière approfondie mais nous avons cependant quelques éléments de réponse. En effet, le développement de cette technique de fabrication et l'obtention de réseaux de nanoparticules n'a pas été une aventure linéaire. Les résultats que nous avons exposés dans ce chapitre sont en fait les derniers que nous avons obtenus après une longue phase d'exploration, afin de déterminer une gamme de paramètres expérimentaux permettant de former des réseaux de qualité intéressante. Durant cette phase, l'interféromètre ainsi que les dispositifs servant aux caractérisations optiques ont été en constante évolution. De plus, il a fallu également acquérir de l'expérience pour maîtriser la préparation de solutions et la technique de spin-coating pour effectuer les dépôts. En conséquence, certains des paramètres cités-ci-dessus ont été explorés, mais dans des conditions parfois très différentes ne permettant pas toujours une comparaison directe entre tous les échantillons. Les résultats les plus marquants ayant été obtenus durant cette phase exploratoire sont présentés dans l'**annexe 6.1**, qui traite des sujets suivants :

- **Effet de la température et du mode de recuit.**
- **Effet du pas du réseau.**
- **Effet d'un fort flux d'irradiation sur des composites Au/PMMA.**

4.3 Simulations des propriétés optiques des réseaux

Nous allons maintenant simuler les propriétés optiques des réseaux en utilisant la méthode RCWA et les différents modèles de MG introduits au chapitre précédent, à la section 3.2³⁵. De manière plus spécifique, nous allons calculer les spectres d'absorption et les spectres d'efficacité de diffraction. Nous nous limiterons à l'analyse des nanocomposites avec un ratio Au/PVA de 3w%, 5w% et 10 w%. Les paramètres ajustables qui ne peuvent pas être déterminés expérimentalement sont l'épaisseur notée h_1 de la zone proche de la surface dans laquelle sont localisées les nanoparticules, la taille moyenne des nanoparticules et éventuellement leur distribution de taille. Les détails de la paramétrisation du système sont donnés à la Fig. 51 de la section 3.2.2.c. La fraction massique (ou de manière équivalente la fraction volumique f) qui est connue, pourra également être ajustée par de

³⁵ Les détails de la modélisation et de la paramétrisation des systèmes étudiés sont exposés dans la section 3.2. Le lecteur est donc invité à consulter cette section pour plus de précisions pendant la lecture des résultats décrits jusqu'à la fin de ce chapitre.

faibles variations (< 10%) autour de la valeur expérimentale. On prendra la valeur $A = 1$ comme paramètre pour l'effet de confinement (voir l'Eq. (3.7) de la section 3.2.1.a.).

L'étude est effectuée en deux parties. Nous simulons tout d'abord les spectres d'absorption des zones irradiées de manière homogène, et qui sont de simples films nanocomposites, afin de vérifier que les fractions volumiques considérées permettent de reproduire les spectres expérimentaux. Cela permet également une première évaluation de la localisation (paramètre h_1) et des distributions de taille des nanoparticules dans les échantillons. Nous pouvons ensuite nous baser sur ces résultats pour simuler les propriétés d'absorption des réseaux, mais également leurs spectres d'efficacité de diffraction. Nous analysons alors l'influence des différents paramètres mis en jeu et nous regardons comment les résultats de simulation permettent d'obtenir des informations difficilement mesurables.

4.3.1 Simulations des zones irradiées avec un faisceau gaussien (non organisées)

Nous calculons dans un premier temps les spectres correspondant aux zones irradiées de manière homogène avec un faisceau gaussien. Ces systèmes sont modélisés par une couche continue de permittivité ϵ_{eff} déposée sur un substrat. Les spectres expérimentaux et les résultats de simulation sont donnés à la Fig.74. L'ensemble des simulations ont été effectuées en considérant une épaisseur de la couche nanocomposite correspondant à l'épaisseur totale du film, soit $h_1 = h = 800 \text{ nm}$. Ce choix pour le paramètre h_1 , qui correspond à une répartition homogène des nanoparticules dans la couche, sera discuté *a posteriori*.

Premièrement, on constate un très bon accord entre expériences et simulations en termes d'amplitude de résonance et cela quel que soit le modèle utilisé. En effet, les simulations ont été effectuées en considérant des fractions massiques de 3w%, 4.8w% et 9.7w%, qui sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales. Ces valeurs correspondent à des fractions volumique f très faibles, soit respectivement 0.19%, 0.31% et 0.66%. Ceci explique d'ailleurs le fait que les différences observées entre le modèle MGc³⁶ et le modèle MGTc³⁷ sont extrêmement faibles, les interactions

³⁶ MGc : Modèle de Maxwell Garnett avec prise en compte de l'effet de confinement (voir respectivement les Eqs.(3.5) et (3.7) de la section 3.2)

³⁷ MGTc : Modèle de Maxwell-Garnett-Torquato, qui est censé mieux traiter l'effet des interactions inter-particules (voir Eq.(3.20), section 3.2.1.b, p.104). L'effet de confinement est également pris en compte.

inter-particules étant négligeables pour de telles fractions volumiques. Pour le modèle MMMGc³⁸, nous avons utilisé les distributions de tailles D1, D2 et D3 (données à la Fig.74.(d)) pour les échantillons à 3w%, 5w% et 10w%, en considérant des rayons moyens de 8nm, 10 nm et 15 nm. Ce sont également ces rayons qui ont été utilisés dans les modèles MGc et MGTc pour la prise en compte de l'effet de confinement.

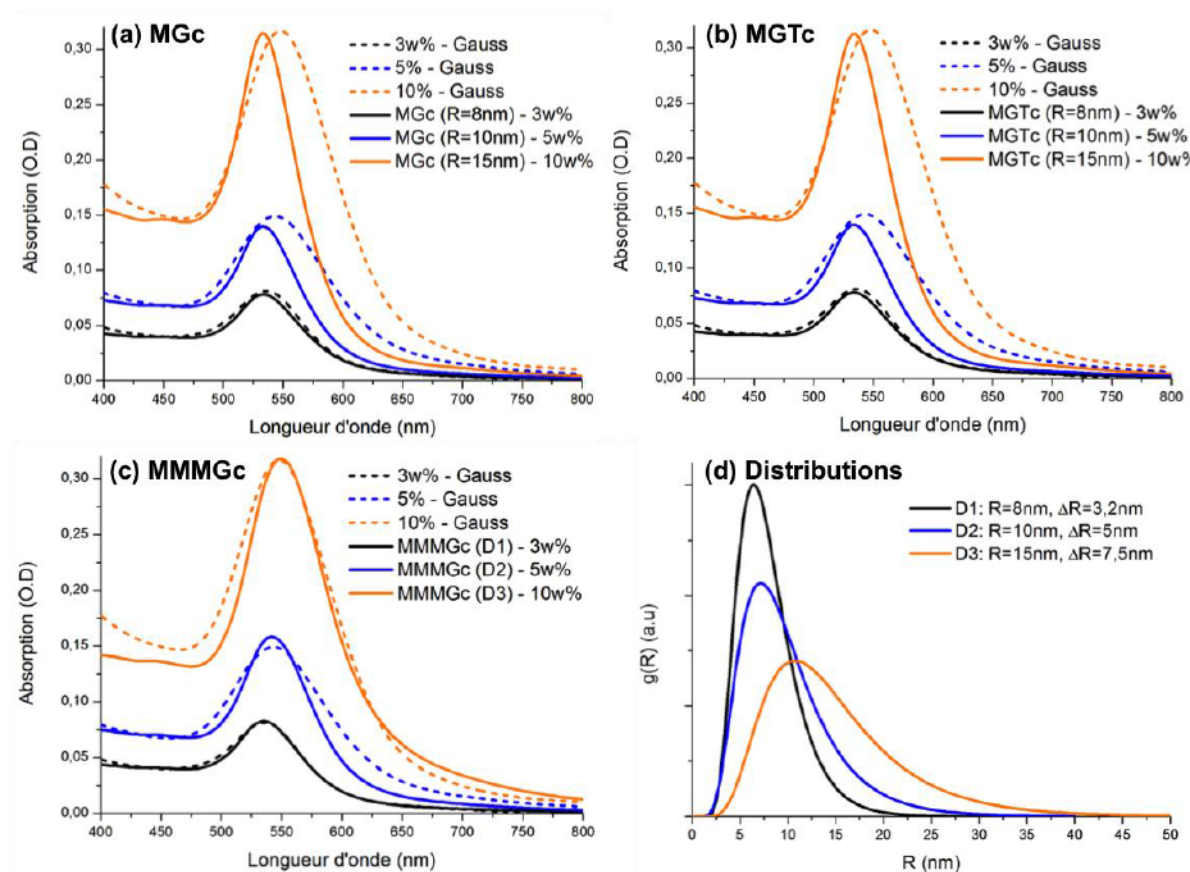


Figure 74: Spectres d'absorption des zones des échantillons à 3w%, 5w% et 10w% irradiés avec un faisceau gaussien. Comparaison entre les données expérimentales (traits pointillés), et les données simulées avec le code GD-calc et en utilisant les différents modèles de MG (traits pleins). (a) Modèle MGc, (b) Modèle MGTc et (c) Modèle MMMGc avec les distributions de taille données en (d).

Concernant l'échantillon à 3w%, on observe un bon accord entre les données expérimentales et les modèles MGc et MGTc qui sont quasiment confondus. L'introduction d'une distribution de taille relativement étroite (D1 à la Fig.74.(d)) grâce au modèle MMMGc permet de simuler quasi

³⁸ MMMGc : Modèle Modifié de Mie-Maxwell-Garnett, qui tient compte de la distribution de taille des nanoparticules (voir Eq.(3.19) de la section 3.2.1.a, p.101) et également de l'effet de confinement.

parfaitement le spectre expérimental. Pour les échantillons à 5w% et 10w%, on constate que les données expérimentales présentent des résonances plasmon plus larges et décalées vers le rouge par rapport à celles obtenues à partir des modèles MGc et MGTc. Il est possible d'obtenir un meilleur accord en considérant des distributions de tailles centrées sur des rayons assez élevés (12 et 15 nm) et très étalées (distributions D2 et D3 à la Fig.76.(d). Ceci entraîne un élargissement de la résonance et permet de prédire de manière plus précise la position du maximum, qui est alors en bon accord avec les mesures.

Un exemple du processus d'ajustement de la distribution est illustré à la Fig.75. Les spectres de l'échantillon à 10w% obtenus en considérant 4 distributions différentes (D4, D5=D2, D6 et D7) sont donnés Fig. 77. Les distributions D4, D5 et D6 sont centrées respectivement sur des rayons de 10, 15 et 20 nm avec un écart type ΔR égal à la moitié du rayon.

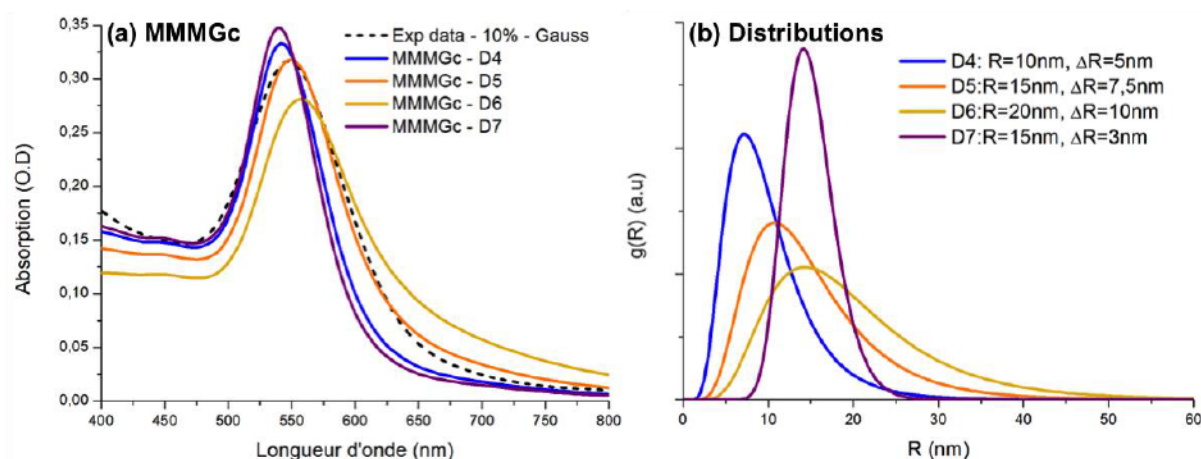


Figure 75: Illustration de l'influence de la distribution de taille sur le profil de la résonance plasmon de l'échantillon à 10w% irradié en faisceau gaussien. (a) Spectres d'absorption calculés à partir du modèle MMMGc et en considérant les distributions données en (b).

On voit dans les résultats de simulation que seule la distribution centrée sur 15 nm permet un bon accord avec le spectre expérimental. Pour ce qui est de l'écart type, une autre simulation en considérant une valeur de $\Delta R = 3$ nm, correspondant à une distribution beaucoup plus piquée, ne permet pas d'obtenir le bon profil. On constate donc que le choix de la distribution influence de manière significative le profil de la résonance, de telle manière qu'une estimation du rayon moyen des nanoparticules à 5 nm près et du niveau de polydispersité paraît tout à fait raisonnable. Les légères différences qui persistent en termes de profil de résonance, même en utilisant le modèle MMMGc, pourraient être dues au fait que nous avons fait l'hypothèse d'une distribution de type log-

normale, qui ne correspond pas forcément à la distribution réelle des nanoparticules et au fait que toutes les nanoparticules ne sont pas sphériques.

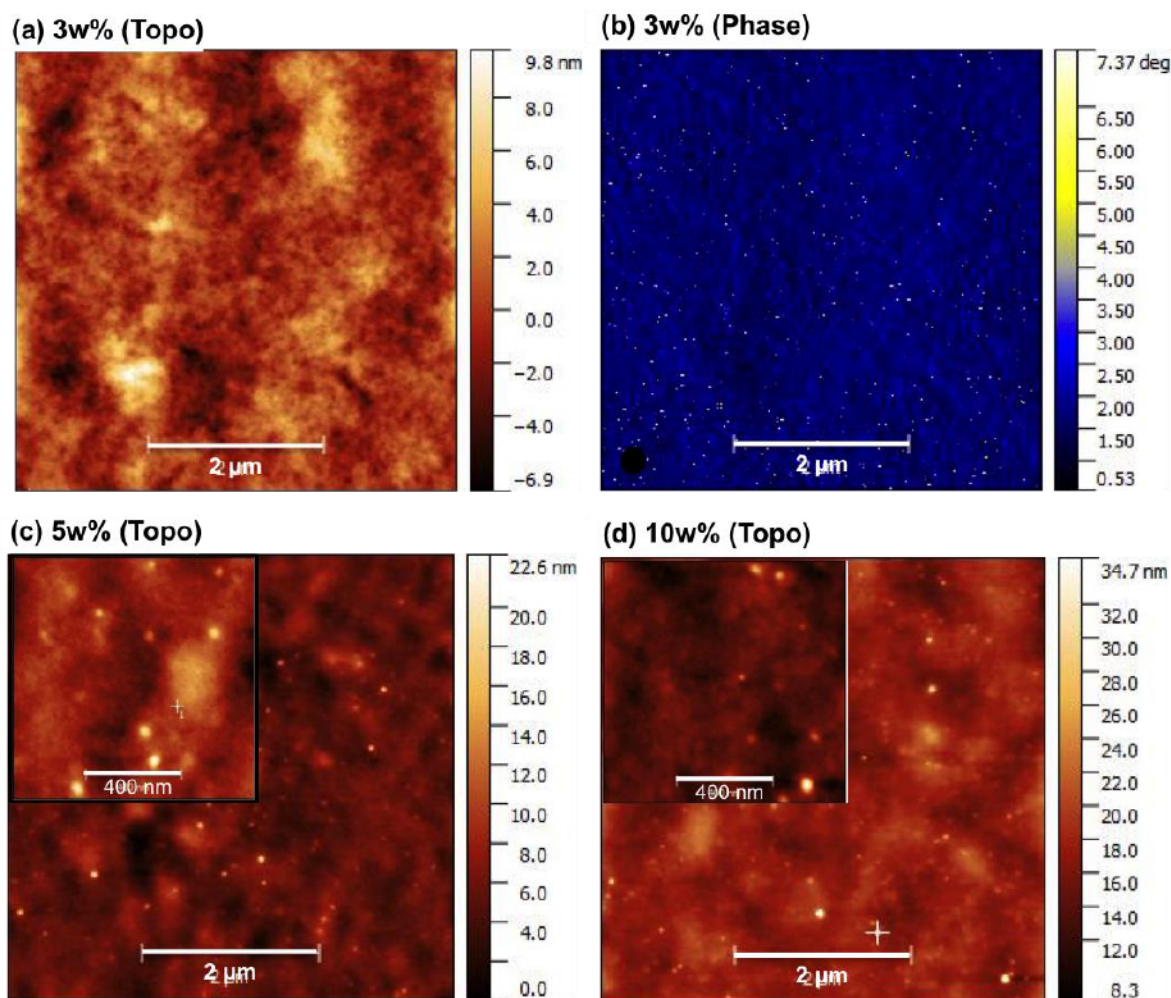


Figure 76: Images AFM de la surface des échantillons irradiés avec un faisceau gaussien. (a) et (b) Topographie et image de phase de l'échantillon à 3w%. (c) et (d) Topographie des échantillons à 5w% et 10w%.

Cela permet, cependant, d'obtenir un ordre de grandeur du rayon moyen des nanoparticules et d'estimer le niveau de polydispersité. En effet, les simulations prédisent ici une augmentation générale de la taille et de la polydispersité à mesure que la concentration en métal augmente. Afin de valider ces prédictions, nous pouvons analyser les images AFM de la surface des échantillons, données à la Fig.76. Pour l'échantillon à 3w%, on n'observe pas de nanoparticules à la surface en topographie, l'image de phase semble cependant suggérer la présence de petites nanoparticules. Concernant les échantillons à 5w% et 10w%, des nanoparticules relativement grosses sont visibles à la surface avec une distribution de taille plutôt polydispersée. En résumé, il semble qu'il y ait bon accord entre les prédictions issues des simulations et les observations.

Revenons maintenant sur le choix du paramètre h_1 , qui n'est pas connu expérimentalement, et qui définit la localisation des nanoparticules dans l'épaisseur de la couche. Afin d'estimer la valeur optimale de ce paramètre, nous l'avons fait varier de 100 nm à 800 nm, qui est l'épaisseur totale de la couche. Les résultats pour l'échantillon à 10w% sont donnés Fig.77. On constate que la différence entre les spectres pour $h_1 = 400$ nm et $h_1 = 800$ nm est négligeable, ce qui s'explique par le fait que les fractions volumiques f' (après renormalisation)³⁹, soit respectivement 0.66% et 1.32%, restent globalement faibles. On observe cependant une modification significative du profil pour la valeur $h_1 = 100$ nm. La localisation des nanoparticules induit alors une augmentation significative de la fraction volumique à 5.26%, ce qui se traduit par un léger red-shift du pic plasmon et un élargissement de la résonance. Ces effets sont également accompagnés d'un décalage de la ligne de base de l'absorption vers une valeur de 0.03, que l'on avait déjà constaté sur les spectres expérimentaux de certains réseaux, et qui peut s'interpréter comme une légère augmentation de la réflectivité due au fait que la couche est fortement chargée en métal à la surface. En définitive, ces résultats de simulation semblent montrer que les nanoparticules ne se trouvent pas spécialement dans la zone supérieure de la couche mais sont distribuées, si ce n'est dans la totalité de l'épaisseur de la couche, au moins dans une grande partie. Cette conclusion est d'ailleurs soutenue par les images AFM de la surface des échantillons à la Fig. 76, où l'on constate bien que la densité des nanostructures à la surface est relativement faible, alors qu'on s'attend à observer une forte densité de nanoparticules à la surface si elles sont localisées dans la partie supérieure du film.

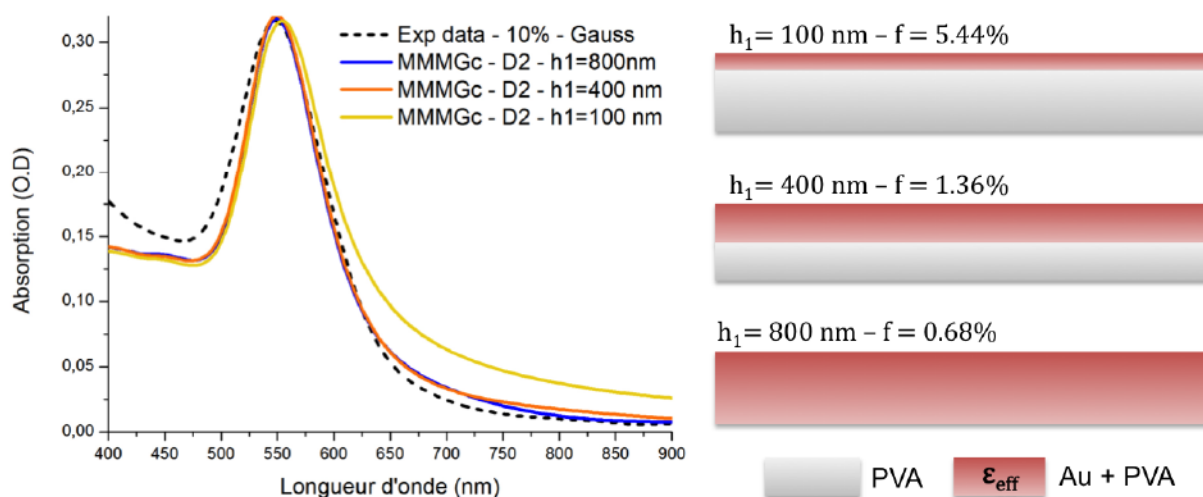


Figure 77: Illustration de l'influence de l'épaisseur de la zone contenant les nanoparticules (h_1) sur le profil de la résonance plasmon de l'échantillon à 10w% irradié en faisceau gaussien.

³⁹ Comme on l'a vu à la section 3.2.2.c, le fait de localiser les nanoparticules dans la partie supérieure de la couche entraîne une augmentation de la fraction volumique f , que l'on note alors f' .

Les conclusions de cette première série de simulations sont les suivantes :

- Pour de faibles fractions volumiques, on n'observe pas de différences notables entre les modèles MGc et MGTc.
- Les meilleurs résultats sont obtenus grâce à l'utilisation du modèle MMMGc, qui permet de prendre en compte l'effet de la distribution de taille des nanoparticules. Ce paramètre est donc vraiment important pour décrire précisément les propriétés du système.
- La procédure d'irradiation avec un faisceau gaussien ne semble pas particulièrement engendrer la localisation des nanoparticules proches de la surface.

De plus, on a montré que l'approche de modélisation utilisée permet d'obtenir des informations sur le système difficiles à mesurer expérimentalement. En effet, on accède tout d'abord à une information concernant la taille des nanoparticules mais également à la localisation des nanoparticules dans la couche, à l'aide du paramètre h_1 . La précision de cette donnée est, cependant, plus discutable dans la mesure où les différences observées pour différentes valeurs de h_1 sont faibles, en particulier pour de faibles fractions volumiques d'or. Il est toutefois raisonnable d'affirmer que ces simulations permettent de prédire le fait que les nanoparticules sont plutôt distribuées de manière homogène ce qui comme nous l'avons vu à la section 3.1.2.b, est une information relativement difficile à vérifier expérimentalement.

4.3.2 Simulations des réseaux de nanoparticules d'or

Nous abordons maintenant la simulation des zones irradiées avec une figure d'interférence et présentant des réseaux de surfaces. Par rapport au cas précédent, nous disposons maintenant d'un deuxième objet de comparaison entre théorie et expérience, qui sont les spectres d'efficacité de diffraction. Nous rappelons que pour une fraction massique donnée, les nanocomposites homogènes (irradiés en faisceau gaussien) et les réseaux ont été fabriqués en irradiant de différentes manières un même échantillon. En conséquence, nous pouvons donc considérer les fractions massiques qui ont été optimisées sur les zones homogènes pour simuler les spectres des réseaux. Comme précédemment, nous considérerons également que la hauteur totale de la couche est de 800 nm. Par ailleurs, Les amplitudes de réseaux utilisées dans des simulations, déterminées par AFM, sont $h_R(3w\%) = 25$ nm, $h_R(5w\%) = 65$ nm et $h_R(10w\%) = 80$ nm. La valeur de $h_R(10w\%)$ est discutable, car l'échantillon présente une très forte densité de nanoparticules à sa surface, ce qui modifie le profil effectif du réseau. Le choix de ce paramètre sera donc discuté plus en détail dans la dernière partie de cette étude. De la même manière que pour les zones homogènes, la localisation

des nanoparticules dans l'épaisseur de la couche n'est pas connue. La formation des réseaux de surface étant induite par la croissance localisée des nanoparticules, on s'attend cependant à ce qu'elles se trouvent plutôt proches de la surface. Enfin, concernant les distributions de taille des nanoparticules, il se peut que l'effet de concentration de l'or dans les maxima des réseaux induise la formation de nanoparticules plus volumineuses, comme suggéré par certaines images AFM.

Pour résumer, les **paramètres connus expérimentalement** sont :

- La hauteur totale de la couche, soit $h = 800 \text{ nm}$.
- Les fractions massiques, et donc volumique, de métal dans l'épaisseur totale de la couche polymère, soit f .
- L'amplitude des réseaux, soit h_R .

Les **paramètres libres** sont :

- L'épaisseur dans laquelle les nanoparticules sont localisées, soit h_1 , qui modifie la fraction volumique effective du système (f devient f').
- La **distribution** de taille des nanoparticules.

Un exemple de paramétrisation possible pour un réseau à 5w% par ces paramètres est illustré à la Fig. 78.

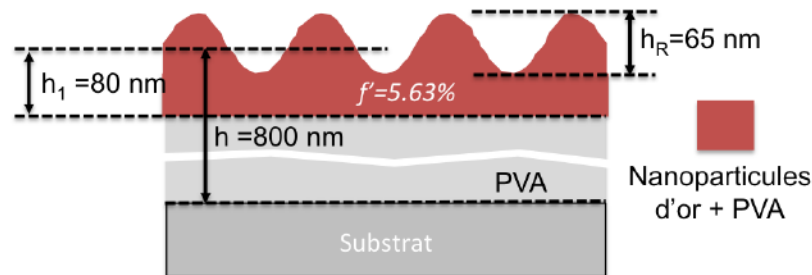


Figure 78: Illustration de la façon dont sont modélisés les réseaux dans le cadre de la méthode RCWA. Exemple d'un réseau à 5w%.

Nous proposons alors d'utiliser le protocole suivant pour simuler les propriétés optiques des réseaux :

1. On commence par ajuster la valeur du paramètre h_1 , en considérant les amplitudes de réseaux déterminées expérimentalement et les fractions volumiques optimisées dans l'étude

précédente. On considère également dans un premier temps les distributions D1, D2 et D3 optimisées sur les échantillons homogènes.

2. On ajuste ensuite de manière précise l'amplitude des réseaux pour prédire au mieux l'efficacité de diffraction. En effet, les valeurs expérimentales sont mesurées sur des zones très localisées, et sont susceptibles de varier légèrement à l'échelle de la zone étudiée.
3. Enfin, on ajuste la distribution de taille des nanoparticules afin de reproduire au mieux le profil de la résonance plasmon des systèmes.

Afin d'alléger la lecture, ces étapes d'optimisation sont présentées dans l'**annexe 6.2**

Nous analysons donc maintenant les spectres d'absorption et les spectres d'efficacité de diffraction⁴⁰ obtenus après optimisation. Les paramètres optimisés pour chaque concentration sont donnés dans le Tableau 2.

Echantillon	h	h_1	f'	h_R	Distributions
3w%	800 nm	100 nm	1.77%	25 nm	D1
5w%	800 nm	80 nm	5.63%	68 nm	D2
10w%	800 nm	100 nm	9.07%	80 nm	D3

Tableau 2: Valeurs des paramètres de modélisation des réseaux après optimisation. Les distributions D1, D2 et D3 sont données à la Fig.79.

L'ensemble des résultats est donné à la Fig.80. On a fait le choix de représenter à chaque fois sur un même graphe les spectres pour les échantillons à 3w%, 5w% et 10w% pour un même modèle. Ceci permet notamment d'évaluer plus facilement la validité des prédictions en fonction de la concentration en or.

L'objectif de ce dernier paragraphe n'est pas d'effectuer une comparaison détaillée de spectres expérimentaux et de résultats de simulations, mais de poser un regard global sur l'approche utilisée et sur la validité des modèles. On rappelle tout d'abord la conclusion qui a été obtenue concernant les zones irradiées de manière homogène, à savoir que l'introduction d'une distribution de taille appropriée à l'aide du modèle MMMGc permet de calculer des spectres d'extinction en très bon accord avec les spectres expérimentaux et cela quelle que soit la fraction massique d'or. On avait

⁴⁰ On rappelle que ces spectres correspondent à l'évolution du maximum de diffraction en fonction de la longueur d'onde tout angle confondu, pour un ordre donné.

alors considéré que les nanoparticules étaient réparties sur toute l'épaisseur de la couche, de telle sorte que les fractions volumiques considérées étaient faibles, avec des valeurs de 0.19%, 0.31% et 0.66% pour les échantillons à 3w%, 5w% et 10w%. De plus, les nanoparticules étaient réparties de manière homogène dans le volume de la couche sans corrélations spatiales particulières. On était alors dans une situation où l'approche de milieu effectif est tout à fait valable, ce que nous avons pu confirmer.

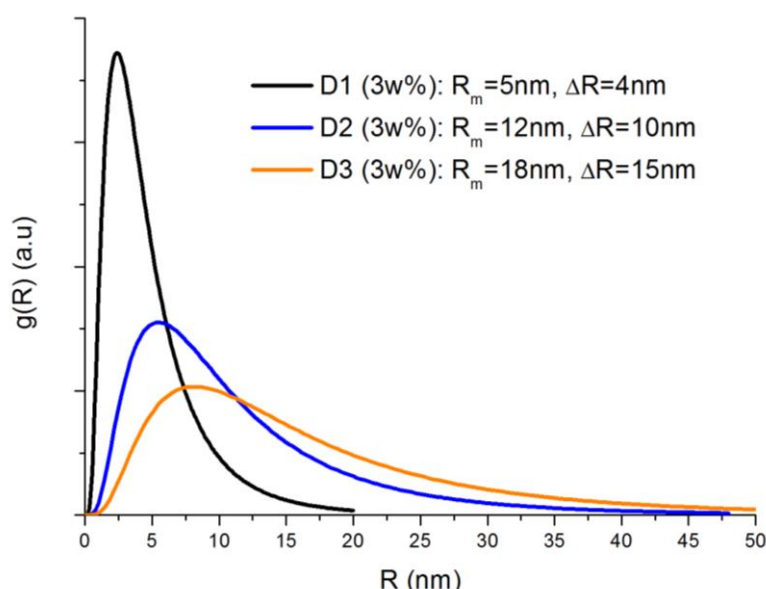


Figure 79: Distribution de tailles D1, D2 et D3 utilisés pour les simulations des propriétés optiques des réseaux à 3w%, 5w% et 10w% dans le cadre du modèle MMMGc.

Dans le cas des réseaux, la situation est très différente. En effet, on a montré que le processus d'irradiation via une figure d'interférence entraîne la localisation de l'or dans les maxima du réseau, et de manière simultanée une localisation des nanoparticules dans une zone de faible épaisseur proche de la surface. En conséquence, les fractions volumiques effectives que nous avons utilisées sont respectivement 1.77%, 5.63% et 9.07% pour les réseaux à 3w%, 10w% et 20w%, c'est-à-dire des valeurs beaucoup plus élevées que dans le cas des zones homogènes. De plus, les nanoparticules ne sont plus réparties de manière uniforme mais concentrées dans les maxima des réseaux. Comme on l'a vu dans le chapitre précédent, ces deux facteurs ne sont pas bien pris en considération lorsque l'on cherche à utiliser une théorie de champ moyen comme l'approche de Maxwell-Garnett, ce qui peut expliquer certaines erreurs de prédictions.

Regardons maintenant les résultats finaux obtenus pour chaque concentration. Pour l'échantillon à 3w%, on peut dire que quel que soit le modèle, les prédictions sont globalement très bonnes, à la fois en termes d'absorption et d'efficacité de diffraction. Le meilleur modèle reste le MMMGc, comme pour les zones homogènes. Ce résultat est cohérent dans la mesure où malgré la localisation des nanoparticules en surface, la fraction volumique considérée reste relativement faible à cette

concentration. De plus, l'amplitude du réseau est quatre fois inférieure à l'épaisseur de la zone où sont localisée les nanoparticules ($h_R = h_1/4$), de telle sorte que leur répartition dans le film reste relativement homogène. Dans ces conditions, la modélisation donne de bons résultats, comme on peut s'y attendre.

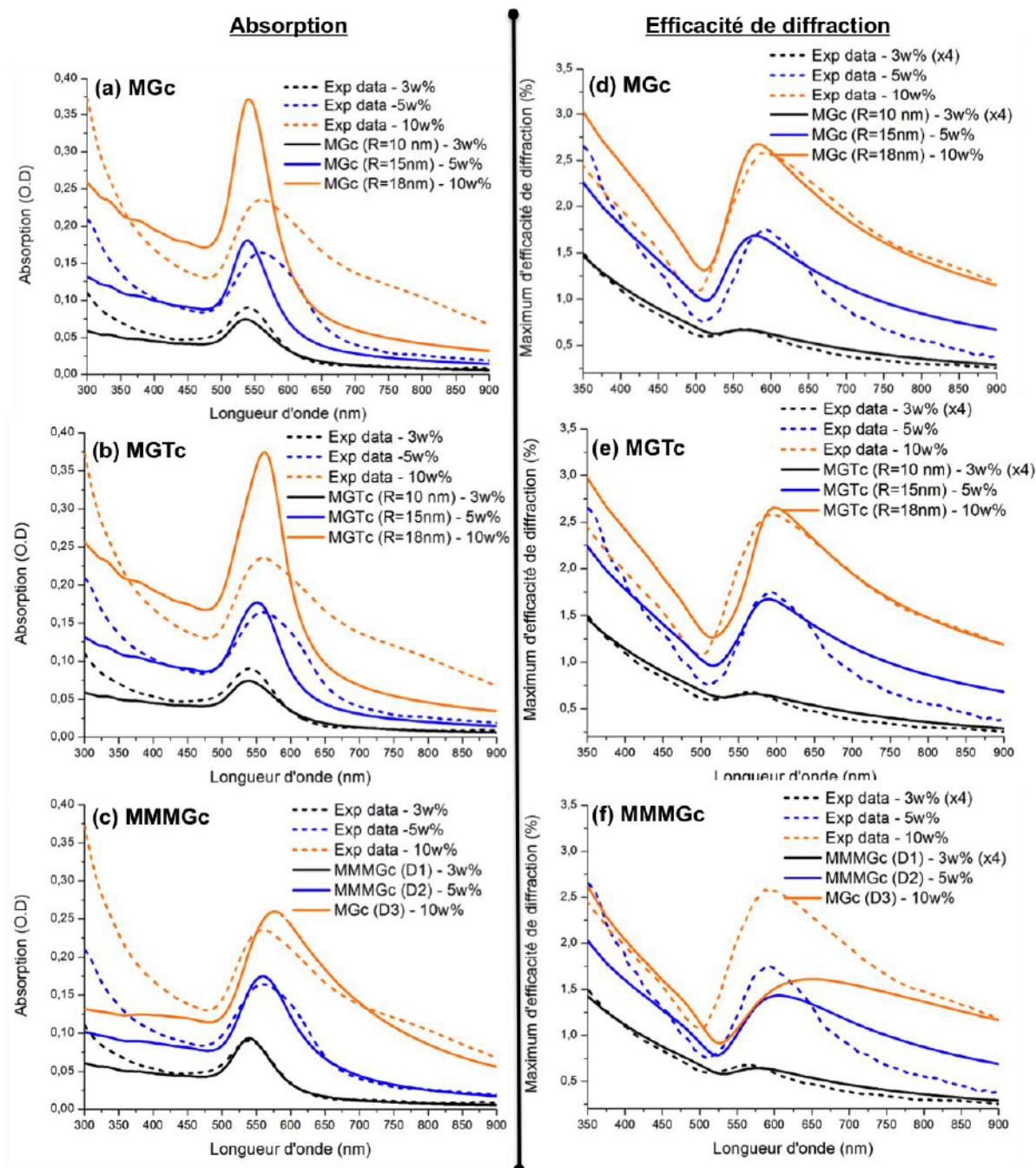


Figure 80: Spectres d'absorption (à gauche) et d'efficacité de diffraction (à droite) pour les réseaux à 3w%, 5w% et 10w%. Comparaison entre les données expérimentales (traits pointillés), et les données simulées via le code GD-calc et en utilisant les différents modèles de MG (traits pleins) après optimisation des paramètres h_1 , h_R et des distributions de taille. Les distributions de taille utilisées pour le modèle MMMGc sont données à la Fig.79.

On analyse maintenant ce qui se passe pour les échantillons à 5w% et 10w%, i.e. lorsqu'on augmente la concentration en or. Concernant l'absorption, les prédictions des modèles MGc et MGTc diffèrent significativement des spectres expérimentaux, et seul le modèle MMMGc permet d'approcher le profil expérimental. A l'inverse, ce sont les modèles MGc et MGTc qui donnent les meilleurs résultats en termes d'efficacité de diffraction alors que le modèle MMMGc dévie largement par rapport aux données expérimentales. Il y a donc ici une contradiction intrinsèque dans les prédictions des modèles. Une proposition d'explication serait la suivante: le décalage et la modification du profil de la résonance plasmon ne sont pas seulement dus à l'effet de la distribution de taille des nanoparticules mais dépendent également fortement de leur distribution spatiale dans les réseaux. Nous avons considéré dans la simulation des réseaux nanocomposites au sein desquels les nanoparticules sont réparties de manière homogène, ce qui n'est en fait pas réaliste. Cette caractéristique est d'ailleurs tout à fait visible sur les images AFM de l'échantillon à 10w%, données à la Fig.81.

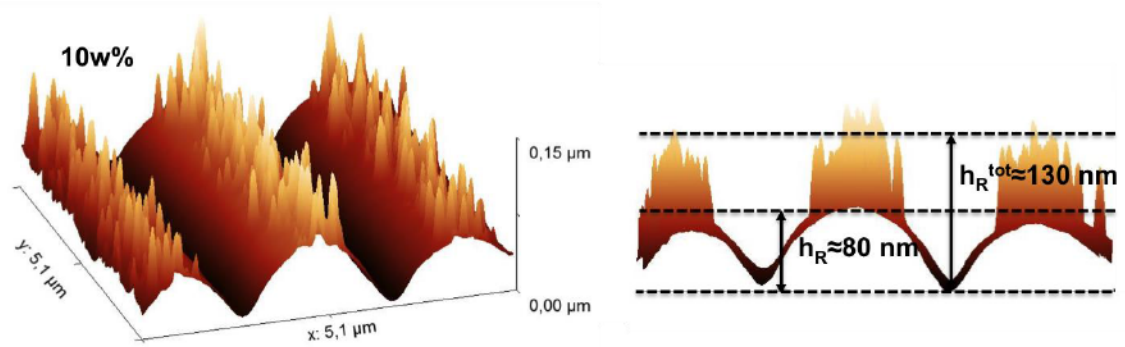


Figure 81: Images AFM en 3D de la surface du réseau 10w%.

On observe en particulier une très forte densité de nanoparticules qui émergent de la surface du réseau et qui modifient fortement le profil réel de la surface, qui n'est alors plus vraiment sinusoïdal. De plus, on constate que les nanoparticules sont vraiment localisées seulement dans la partie centrale des maxima et il ne semble pas y avoir de nanoparticules proches des minima. Pour ce second point, il est probable que des effets similaires soient en jeu dans l'étude de l'échantillon à 5w% pour lequel la quasi totalité des nanoparticules sont localisées dans l'épaisseur du réseau ($h_1 \approx h_R$). Enfin, comme nous le verrons en détail dans le chapitre suivant, lorsqu'elles émergent de la surface, l'environnement effectif des nanoparticules est modifié, ce qui influence leurs propriétés optiques. En effet, au lieu d'être totalement immergées dans une matrice polymère d'indice $n_{pol} = 1.5$, les nanoparticules sont alors à l'interface entre l'air, d'indice $n_{air} = 1$ et le polymère. Dans les simulations, les approches de type milieux effectifs, et donc le MMMGc ne prennent pas en compte ce genre de situation, de telle sorte qu'il est nécessaire de surestimer l'effet de la taille pour

pouvoir s'approcher du bon résultat de manière artificielle. Dans ces conditions, il n'est alors pas évident d'expliquer le bon accord observé pour l'efficacité de diffraction entre les modèles MGc et MGTc et les spectres expérimentaux pour l'échantillon à 10w%. En effet, on ne s'attend pas à pouvoir prédire correctement le profil de l'efficacité de diffraction si on n'est pas capable de prédire celui de la résonance plasmon du système, dans la mesure où ils sont fortement corrélés. Le bon accord observé pour l'échantillon à 10w%, et qui ne l'est pas spécialement à 5w%, est donc certainement dû à une optimisation opportune des paramètres de simulations.

4.4 Conclusion du chapitre

De manière générale, même si les différences entre simulations et expériences sont parfois significatives, il faut tout de même souligner que malgré la complexité du système étudié, la modélisation et la paramétrisation des systèmes que l'on a utilisés permettent de reproduire la tendance globale des propriétés de diffraction des réseaux et en particulier le phénomène de diffraction amplifiée par plasmons.

Notre approche permet notamment des prédictions relativement précises concernant l'amplitude de l'efficacité de diffraction, qui dépend essentiellement de la hauteur du réseau et de la fraction volumique. On observe également un red-shift de la position du maximum de la résonance de l'efficacité de diffraction par rapport aux spectres d'absorption, ce qui est également observé expérimentalement. Par exemple, pour les réseaux à 10w%, les données expérimentales et les simulations pour le modèle MGc donnent des résonances centrées respectivement à 559 nm et 538 nm pour l'absorption et 592 nm et 576 nm pour l'efficacité de diffraction. Ceci correspond respectivement à des red-shift de 33 nm et 38 nm, qui sont du même ordre de grandeur. Par ailleurs, on constate également que quel que soit le modèle utilisé, le profil de la résonance des spectres d'efficacité de diffraction est fortement corrélé à celui des spectres d'absorption, ce qui est également une des caractéristiques observées dans les données expérimentales.

D'un point de vue plus général, ces résultats montrent que l'association d'approches semi-analytiques de type milieux effectifs, avec la méthode RCWA, permet *a priori* de simuler les propriétés optiques de microstructures complexes à base de nanocomposites en les décrivant par leur permittivité diélectrique effective. Cette association, qui à notre connaissance est une approche originale, constitue un nouvel outil pour simuler les propriétés optiques de structures mésoscopiques complexes à composantes plasmoniques et éventuellement certains métamatériaux. On fait référence ici à des systèmes microstructurés, dont les briques élémentaires sont des composites

plasmoniques. On peut citer par exemple le cas très étudié des copolymères à block contenant des nanoparticules dans une de leurs phases [129]–[132]. En effet, il n'existe pas vraiment à ce jour d'approches numériques exactes, capables de traiter ce type systèmes multi-échelles aussi complexes. Cela nécessiterait de pouvoir simuler un très grand nombre de nanoparticules (plusieurs centaines, voire des milliers) ce qui n'est pas envisageable avec les techniques usuelles, soit la FDTD, DDA ou BEM (voir chapitre 1). L'approche développée ici, qui est à la fois simple et peu demandeuse en puissance de calcul, constitue donc une alternative intéressante pour explorer les propriétés de ces matériaux. Comme on l'a vu, on peut également envisager d'utiliser les simulations non pas pour prédire les propriétés physiques de systèmes, mais éventuellement pour déterminer leurs propriétés structurales, en ajustant des résultats expérimentaux.

Parmi ces matériaux exotiques, les réseaux de nanoparticules d'or constituent un exemple concret montrant comment l'incorporation de nanostructures plasmoniques dans des structures optiques classiques, comme les réseaux, peut influencer et améliorer leurs propriétés originales. Dans le cas présent, on a montré que l'on obtient un système hybride, qui combine à la fois des propriétés de diffraction, c'est-à-dire de dispersion de la lumière, mais également une forte sélectivité spectrale induite par les nanostructures métalliques. En termes d'applications, l'optimisation de ce type de matériaux, qui passerait essentiellement par l'augmentation du rapport d'aspect des réseaux, permettrait d'envisager la fabrication de biocapteurs très sensibles [126], [133], [134] ou même de concentrateurs holographiques plasmoniques pour le photovoltaïque [23], [135], [136].

5 Mesures et modélisation des propriétés optiques des films nanocomposites obtenus par irradiation solaire

Nous abordons maintenant l'étude des nanocomposites fabriqués par la deuxième méthode de fabrication. Nous rappelons que cette méthode, comme la première, est basée sur une approche de synthèse *in situ* à partir de précurseurs métalliques dans un film polymère. La formation des nanoparticules est, cependant, ici générée par une irradiation et un recuit simultanés des échantillons sous irradiation solaire concentrée.

Nous allons tout d'abord présenter en détail les résultats obtenus pour des nanocomposites d'or dans le PVA et le PMMA et d'argent dans le PVA afin d'illustrer les processus mis en jeu lors de la fabrication. Nous étudions en particulier l'effet de l'irradiation par rapport à un recuit classique. Nous analysons ensuite le rôle de différents paramètres, comme l'intensité du flux ou le ratio métal/polymère sur la formation des nanoparticules. Les propriétés optiques de chaque échantillon sont analysées et commentées en prenant en compte l'organisation spatiale et la morphologie des nanoparticules, caractérisées par des mesures TEM et AFM. Des simulations ont également été effectuées afin de compléter les résultats expérimentaux et enrichir notre interprétation des phénomènes observés.

5.1 Analyse physique détaillée de la formation de nanocomposites plasmoniques sous rayonnement solaire concentré

5.1.1 Etude générale des processus de formation des nanoparticules sous irradiation solaire concentrée

Dans cette partie, nous étudions le comportement de nanocomposites d'or dans le PVA et le PMMA et d'argent dans le PVA⁴¹ avec un ratio massique métal/polymère de 0.2 (20w%). Ces échantillons sont préparés en dissolvant directement les précurseurs métalliques, soit $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ou AgNO_3 , dans une solution de polymère de concentration massique connue. Dans le cas des

⁴¹ Nous n'avons pas étudié la combinaison Ag/PMMA car elle n'est pas possible avec les solvants utilisés, i.e. l'eau pour le PVA et l'acétate pour le PMMA.

composites à base de PVA, les dépôts sont effectués sur une couche sacrificielle de polystyrène afin de permettre la récupération de films « libres » pour effectuer des mesures TEM. Le protocole de dépôt complet est décrit à la section 3.5.3. Dans le cas des composites Au/PMMA, les mesures TEM sont effectuées en dissolvant le film, ce qui engendre la perte de l'information concernant la distribution spatiale des nanoparticules⁴².

L'intérêt de cette première étude est non seulement de présenter en détail la méthode de fabrication sur un cas concret, mais également d'étudier l'effet de l'irradiation solaire concentrée en elle-même. On s'intéressera en particulier à la cinétique de formation des différentes combinaisons métal/polymère sous flux solaire concentré et aux différences entre des échantillons fabriqués par irradiation ou seulement par une procédure de recuit classique. En effet, on rappelle qu'il est possible d'effectuer la synthèse *in situ* de nanoparticules dans le PVA seulement par recuit [71], [72], ce qui n'est pas le cas pour le PMMA. Enfin, nous souhaitons comprendre quelle influence a le rayonnement sur le processus de formation des nanoparticules. Nous voulons étudier en particulier comment :

- Le rayonnement intense influe sur la dynamique de photo-réduction des précurseurs métalliques
- Le fait d'exciter la résonance plasmon des nanoparticules à mesure qu'elles se forment peut influencer sur leur croissance. Cela fait référence au principe de la synthèse assistée par plasmon dans les liquides, mais ici envisagé dans une matrice polymère.

On irradie les dépôts Au/PVA, Au/PVA et Au/PMMA avec un flux correspondant à 50 soleils pendant 10 minutes⁴³. Comme nous l'avons vu au chapitre 2, on peut suivre la croissance des nanoparticules *in situ* en mesurant régulièrement des spectres d'absorption pendant la procédure d'irradiation. On mesure également l'évolution de la température de l'échantillon pendant toute la durée du processus. Les spectres d'extinction mesurés *in situ* et les profils de température sont donnés à la Fig. 82.

⁴² Nous n'avons pas utilisé la même méthode dans le cas du PMMA, car nous n'avons pas trouvé un polymère pour la couche sacrificielle (devant ici être soluble dans l'eau), qui n'influence pas la formation des nanoparticules dans la couche de PMMA dopée, déposée dessus.

⁴³ On rappelle que 1 soleil correspond au flux reçu à la surface de la terre (selon la norme AM 1.5), soit environ 1000 W/m².

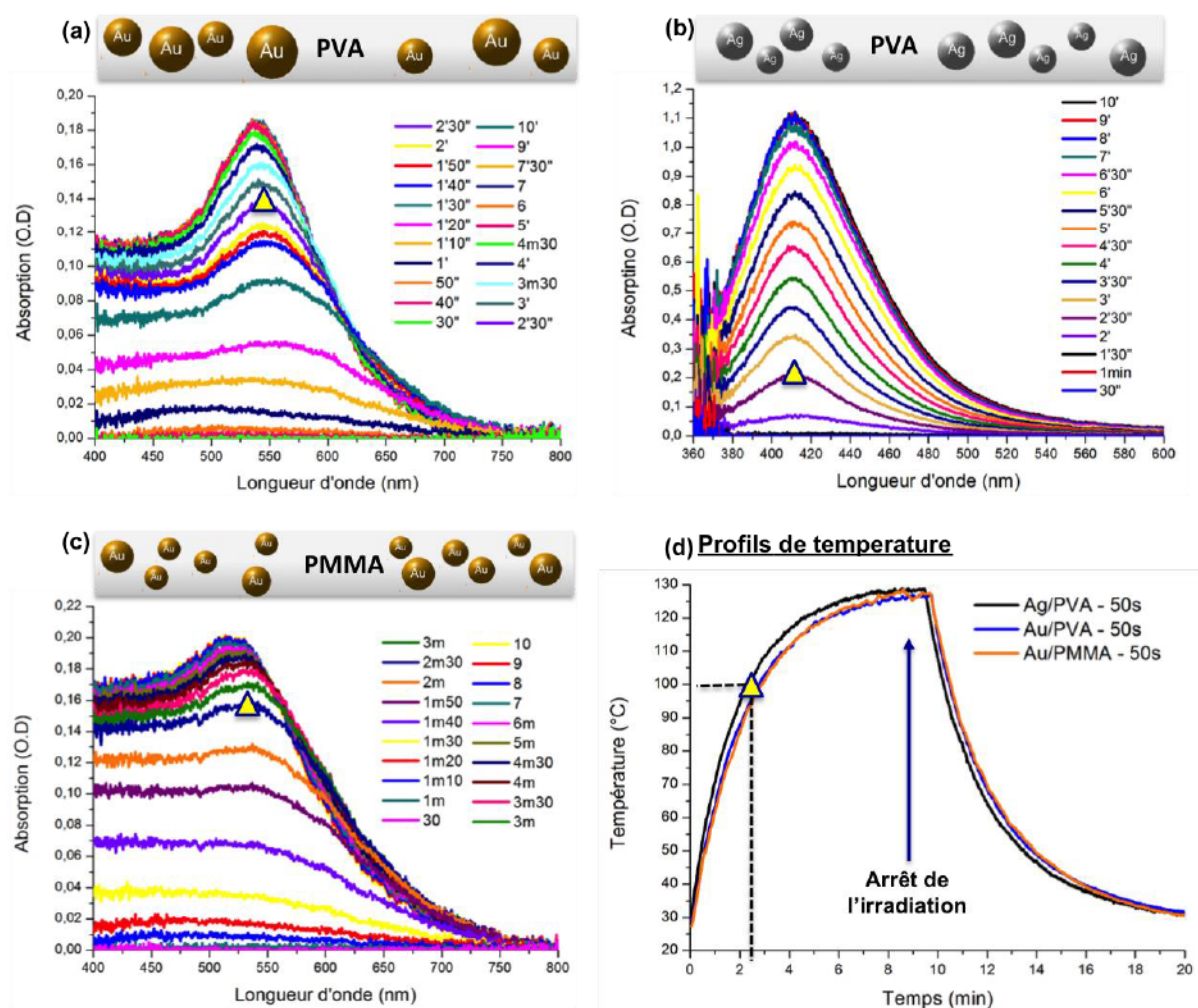


Figure 82: Spectres d'extinction mesurés *in situ* sur des échantillons de (a) Au/PVA, (b) Ag/PVA et (c) Au/PMMA à 20w% pendant une irradiation à 50 soleils. Le graphe (d) donne l'évolution de la température pendant l'irradiation pour les trois échantillons.

De manière générale, à mesure que les nanoparticules se forment, on observe une augmentation de l'amplitude du pic de la résonance plasmon, respectivement centré autour de 410 nm pour l'argent et entre 520 et 550 nm pour l'or, qui se stabilise après 10 min d'irradiation. Dans le cas de l'or, le profil de résonance évolue de manière significative pendant l'irradiation. En effet, au départ on observe un pic très étalé et centré vers 560-580 nm, qui s'affine ensuite et se décale progressivement vers le bleu. On remarque, cependant, une différence significative entre les maxima des résonances plasmon de l'or dans le PVA et le PMMA, centrées respectivement à 539 nm et 519 nm⁴⁴, la résonance de l'échantillon Au/PMMA étant également beaucoup moins marquée. Comme

⁴⁴ On rappelle que les indices de réfraction du PVA et du PMMA sont les mêmes ($n=1.5$), et la différence observée n'est donc pas due à la nature de la matrice polymère.

nous le verrons par la suite en détail, ces différences proviennent de distributions de taille très différentes des nanoparticules dans ces deux polymères.

Il est ensuite possible d'étudier la cinétique de formation des nanoparticules en analysant l'évolution du maximum des spectres d'absorption présentés à la Fig. 82. Les résultats obtenus pour les trois nanocomposites sont donnés à la Fig.83. Pour faciliter la comparaison, les graphes sont normalisés par le maximum d'absorption final après 10 min d'irradiation. L'évolution de la température des échantillons, qui est quasiment identique quel que soit le composite, est également tracée sur le même graphe (ligne jaune continue).

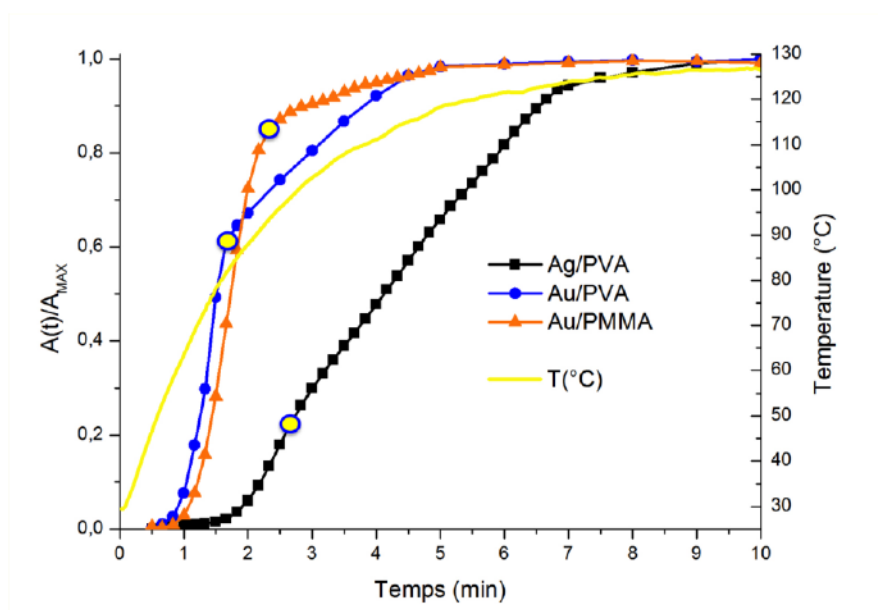


Figure 83: Cinétique de croissance des nanoparticules d'or et d'argent à partir de l'évolution du maximum d'absorption dans le temps. Les spectres sont normalisés par l'absorbance maximale obtenue à la fin de l'irradiation ($t=10$ min).

On constate que même si la cinétique de formation est différente pour chaque échantillon, il y a deux tendances principales pour l'or et l'argent. La croissance des nanoparticules d'argent est plutôt lente, avec un profil assez linéaire, ce qui est en accord avec les travaux de la Réf.[137], alors que celle de l'or est plus rapide avec un profil abrupt au départ, puis qui sature progressivement par la suite. Par ailleurs, on observe aussi que les nanoparticules et, en particulier les nanoparticules d'or, commencent à se former bien avant que l'on ait atteint la température de transition vitreuse des polymères, qui est autour de 100°C pour le PVA et le PMMA, soit après environ 3 min d'irradiation (voir marqueur triangulaire sur la Fig. 82). Cela signifie que les ions et les atomes d'or photo-réduits, possèdent une mobilité suffisante pour se regrouper et former des nanoparticules même avant d'atteindre cette température. On peut alors supposer que cette augmentation de la mobilité est induite par l'échauffement local généré par le champ proche rayonné par les nanoparticules en formation. En effet, les nanoparticules sont soumises à un rayonnement intense (de l'ordre de 50

kW/m^2), il est probable que des phénomènes de « chauffage plasmonique » se produisent [138]. Si on analyse plus précisément les profils des cinétiques de croissance des échantillons Au/PVA et Au/PMMA, on constate un changement de pente marqué dans le cas du PVA, autour de 1min30 d'irradiation, qui est également présent pour le composite Au/PMMA (ces changements de pente sont repérés sur la Fig. 83 par des marqueurs circulaires⁴⁵). Ce type de profil a été observé à plusieurs reprises et semble vraiment traduire une spécificité du système or/polymère. On remarque que ce phénomène a lieu autour de 90°C, c'est-à-dire quand le polymère aborde la transition vitreuse, ce qui pourrait expliquer le changement de cinétique observé. On s'attendrait cependant alors à une augmentation de la vitesse de croissance. L'explication basée sur la mobilité des espèces n'étant pas satisfaisante, il est possible que ce changement soit plutôt dû à une modification du mécanisme de formation des nanoparticules. On peut par exemple envisager un mécanisme de La Mer [123], très souvent évoqué pour décrire la synthèse de nanoparticules en suspensions colloïdales, et qui a lieu en trois étapes :

1. L'augmentation rapide de la quantité de monomères (atomes d'or) qui correspond ici à la phase de photo-réduction.
2. La nucléation spontanée de petits germes à partir de ces monomères fortement concentrés.
3. La croissance lente des nanoparticules par diffusion des monomères restant vers les germes déjà formés.

Afin d'étudier l'aptitude de ce type de mécanisme à décrire l'évolution de ce système, nous avons mesuré la dynamique de photo-réduction des ions d'un échantillon Au/PVA soumis à une irradiation de 50 soleils. Pour cela, on suit l'évolution du maximum du pic d'absorption des ions Au^{3+} qui est à 320 nm (UV). La mesure des spectres dans l'UV n'étant pas possible directement sur le banc d'irradiation, limité au spectre visible, on a irradié l'échantillon de manière séquentielle afin de pouvoir mesurer les spectres dans l'UV avec un autre montage entre chaque irradiation. Les résultats sont donnés à la Fig. 84. Le graphe (a) montre la diminution du pic d'absorption des ions Au^{3+} et on observe également l'apparition d'un pic plasmon entre 500 et 600 nm induit par la nucléation et la croissance des nanoparticules. On peut noter au passage que cette croissance a lieu malgré le fait que l'élévation de température soit limitée à environ 40°C puisque nous n'effectuons que de courtes irradiations. Cette information semble montrer que de hautes températures ne sont pas forcément nécessaires pour permettre la formation des nanoparticules dans le polymère une fois que le

⁴⁵ Même si la cinétique est très différente, le profil de cinétique du composite d'argent semble également montrer un changement de pente similaire après environ 2min30 d'irradiation.

précurseur a été réduit. Afin de pouvoir mieux appréhender la cinétique de ces phénomènes, on trace comme précédemment l'évolution de l'amplitude de l'absorption, respectivement à 320 nm pour la photo-réduction et entre 500 et 600 nm pour la croissance des nanoparticules. Les profils obtenus, normalisés entre 0 et 1, sont donnés à la Fig.84.b.

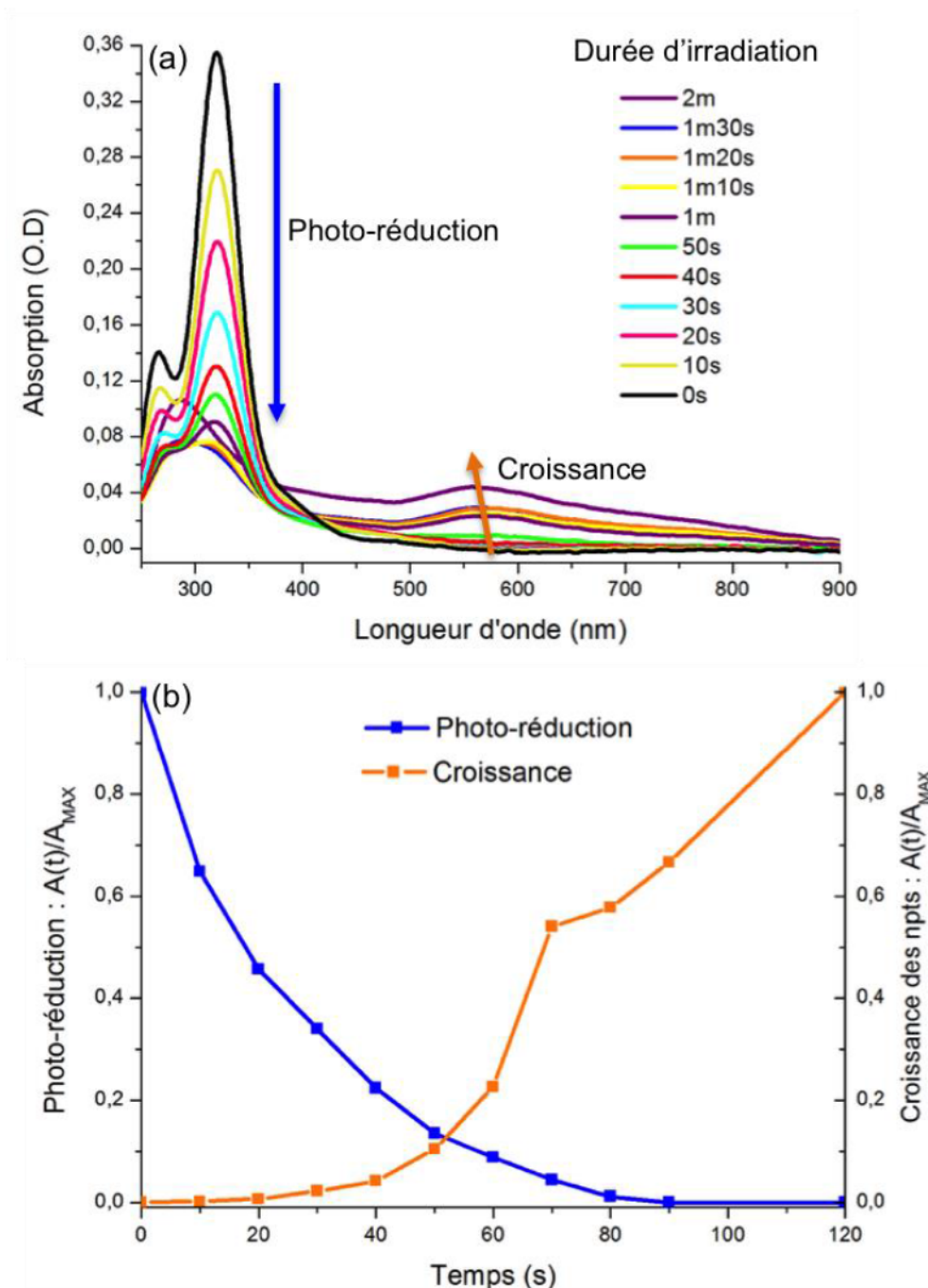


Figure 84: Etude de la dynamique de photo-réduction des ions Au^{3+} d'un échantillon Au/PVA irradié à 50s par la mesure des spectres d'absorption dans le temps. (a) Spectres d'absorption mesurés à différentes durées d'irradiation et (b) évolution de l'absorption à 320 nm (ions Au^{3+}) et du maximum de la résonance plasmon des nanoparticules autour de 550 nm.

On constate que la photo-réduction est complète après environ 1min30 d'irradiation, ce qui correspond bien à la durée à partir de laquelle on remarque un changement de comportement dans la cinétique de croissance des nanoparticules sur la Fig.83. Concernant la croissance des nanoparticules, on retrouve également ici le même type de comportement avec une croissance rapide, puis un changement de pente net, qui a lieu ici après 1min10 d'irradiation. Le fait que ce changement ait lieu pour une durée d'irradiation légèrement plus faible n'est pas surprenant dans la mesure où l'irradiation est réalisée de manière séquentielle, le système a en réalité le temps d'évoluer spontanément entre chaque mesure. Ces résultats confirment donc que dans le cas du PVA, on observe une augmentation rapide de la formation des nanoparticules concomitante à la photo-réduction de la quasi-totalité des ions, suivie par une croissance plus lente, ce qui serait en accord avec le mécanisme de LaMer. Les légères différences de cinétique de croissance observées entre les composites Au/PVA et Au/PMMA seraient alors dues au fait que la cinétique de photo-réduction n'est pas la même. Cela est logique car le polymère joue probablement un rôle dans le mécanisme de photo-réduction. Il reste, cependant, un dernier point à éclaircir, à savoir le blue-shift de la résonance plasmon des nanoparticules pendant la croissance (voir la Fig.82 (a) et (c)), que le modèle que nous venons de décrire ne permet pas d'expliquer. En effet, l'augmentation de l'amplitude de la résonance plasmon est en général accompagnée d'un red-shift de la résonance pendant la phase de croissance, i.e. à mesure que la taille des nanoparticules augmente, ce qui a été observé à de nombreuses reprises dans la littérature [139]–[142].

Afin de mieux comprendre cet effet inhabituel, et plus généralement le rôle de l'irradiation solaire concentrée dans le processus, nous avons préparé trois échantillons identiques, mais cette fois-ci en utilisant seulement un procédé de recuit (pas d'irradiation) avec un profil de température similaire à celui des échantillons irradiés (donné à la Fig.82.(d))⁴⁶. Nous commençons par effectuer une analyse descriptive des trois types de nanocomposites, puis nous tentons d'interpréter les résultats et de faire le lien avec les mécanismes de formation abordés dans un second temps. On commence par examiner l'échantillon Ag/PVA qui, comme on l'a vu, présente une cinétique de croissance plutôt lente et régulière contrairement à l'or. Les spectres d'absorption et les images TEM des échantillons Ag/PVA fabriqués sous irradiation solaire ou seulement par recuit sont donnés à la Fig.85.

⁴⁶ Afin de reproduire le même type de profil de température pour cette série de recuit, on a utilisé le dispositif chauffant à l'intérieur du porte-échantillon, décrit à la section 3.5.4.d, pour se placer dans des conditions les plus proches possibles de celle de l'irradiation.

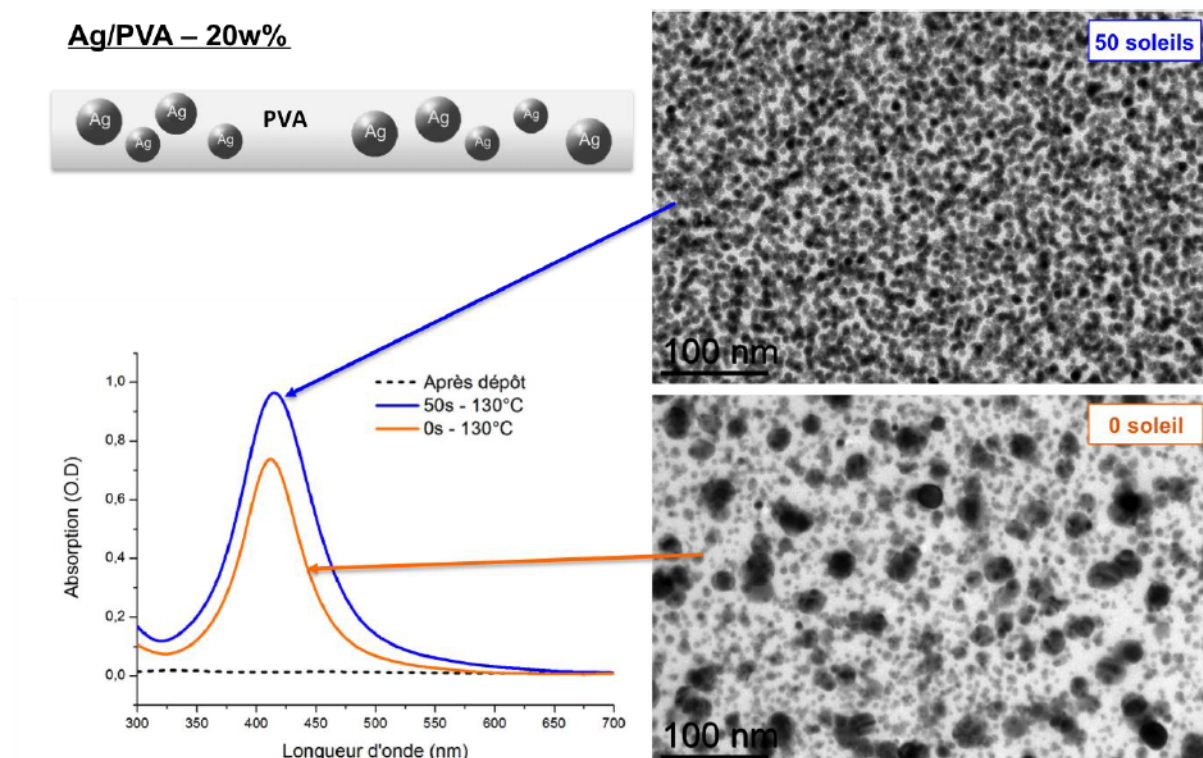


Figure 85: Spectres d'absorption des échantillons avec un ratio Ag/PVA de 20w% ayant été irradié à 50 soleils (en bleu) ou juste recuit (en orange) et images TEM correspondantes. Ces dernières sont mesurées sur les films « libres » grossissement x50000.

On constate tout d'abord un résultat très net sur les images TEM, à savoir que l'irradiation solaire concentrée permet la formation de nanoparticules plus petites (diamètre moyen 8 nm) et beaucoup plus monodispersées que lors d'un recuit classique. De plus, les mesures TEM étant ici réalisées sur les films « libres », on observe la distribution spatiale réelle des nanoparticules dans le polymère. Pour l'échantillon irradié à 50 soleils, on remarque en particulier que les nanoparticules sont réparties de manière très homogène et restent distinctes les unes des autres malgré le fait que leur densité soit très importante⁴⁷. A l'inverse, sur l'échantillon fabriqué par recuit classique, on observe la formation de nanoparticules caractérisées par une distribution très polydispersée, avec la présence de grosses nanoparticules.

On analyse ensuite les spectres d'absorption. Le spectre mesuré après dépôt présente une absorption nulle, ce qui est normal car le précurseur d'argent est transparent. Les échantillons obtenus à 50 soleils ou seulement par recuit ont des profils centrés autour de 410 nm, mais le pic de l'échantillon irradié est plus large avec une amplitude plus grande. Ces spectres sont difficiles à

⁴⁷ On rappelle ici que la mesure TEM étant effectuée en transmission, on obtient une projection en 2D de la structure du composite en 3D. En conséquence, la densité apparente des nanoparticules est en réalité répartie sur l'épaisseur du film qui est ici d'environ 300 nm.

interpréter. En effet, on ne s'attend pas à ce que la résonance de l'échantillon irradié, dont les nanoparticules sont de plus petite taille et très monodispersées, soit plus large que celle de l'échantillon juste recuit. Il est possible que cet effet soit dû au fort couplage entre les nanoparticules qui sont très proches les unes des autres dans l'échantillon irradié. Nous reviendrons sur ces interprétations dans la dernière partie de ce chapitre. Concernant l'amplitude des résonances, la grande différence observée peut venir du fait que la totalité de l'argent n'a pas été transformée après 10 min de recuit en l'absence d'irradiation, ce qui indiquerait une augmentation de la cinétique sous irradiation. On passe ensuite à l'analyse des résultats obtenus pour l'échantillon Au/PVA, qui sont donnés à la Fig.86.

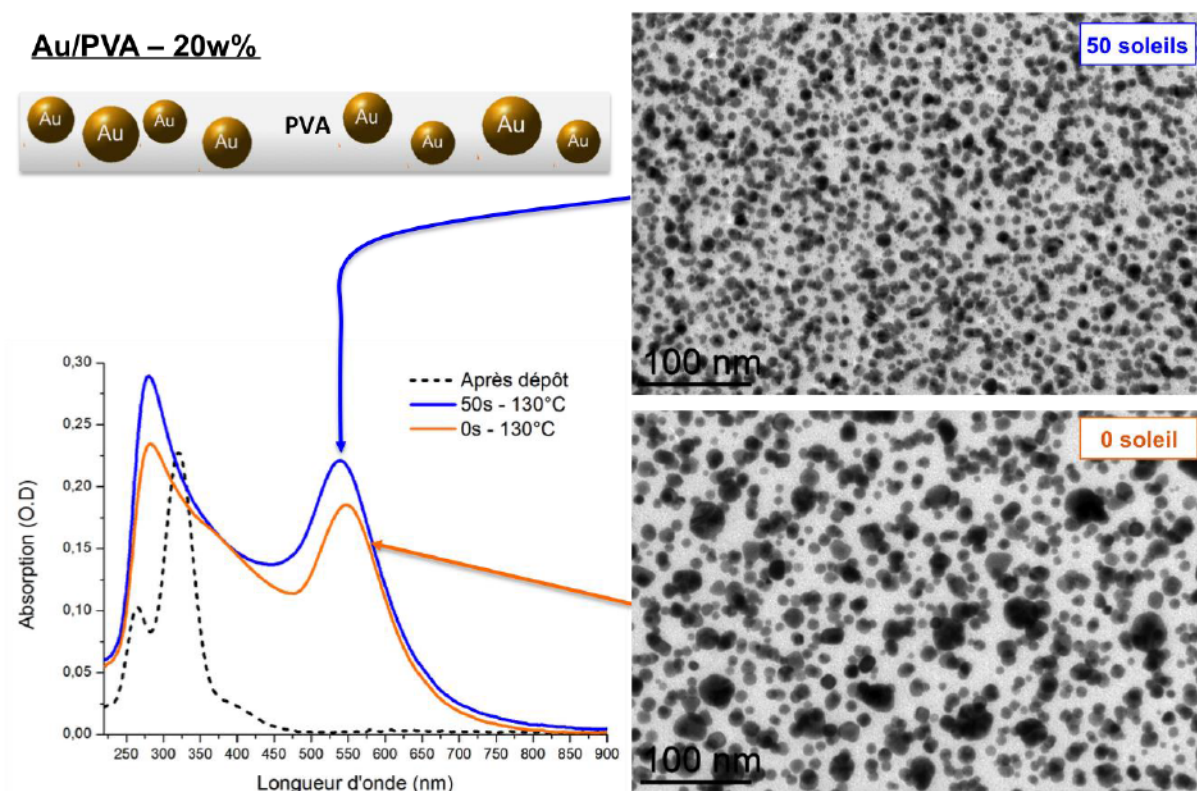


Figure 86: Spectres d'absorption des échantillons avec un ratio Au/PVA de 20w% avant le recuit ou l'irradiation (pointillés noirs), après une irradiation à 50 soleils (en bleu) ou après un recuit classique (en orange) et les images TEM correspondantes. Les images TEM sont mesurées sur les films « libres », grossissement x50000.

On constate ici encore une différence notable en termes de distribution de taille entre l'échantillon irradié et celui ayant subi un recuit classique, la taille moyenne des nanoparticules de l'échantillon irradié étant significativement plus petite. L'irradiation ne semble cependant pas permettre ici d'augmenter la monodispersité en taille des nanoparticules, comme c'était le cas pour l'argent. Concernant les spectres d'absorption, on constate que l'amplitude de la résonance de l'échantillon seulement recuit est plus faible, ce qui indique que la photo-réduction n'est peut être pas complète.

Enfin, le maximum de la résonance est décalé vers le rouge, en accord avec l'augmentation de la taille moyenne des nanoparticules.

Analysons maintenant les résultats de l'échantillon Au/PMMA, donnés à la Fig.87. On remarque ici un comportement différent de celui observé pour le PVA. En effet, premièrement, le procédé de recuit seul sans irradiation ne permet pas de générer la photo-réduction complète des ions Au^{3+} et on n'observe pas la formation de nanoparticules. Si on laisse l'échantillon recuit évoluer naturellement pendant 2 mois, des nanoparticules commencent à se former mais la réduction n'est toujours pas complète. Deuxièmement, on constate la formation de très petites nanoparticules pour l'échantillon irradié à 50 soleils, avec un rayon moyen 3-4nm, ce qui est beaucoup plus faible que dans le cas du composite Au/PVA dont le rayon moyen est de 10-12 nm (la distribution de taille de l'échantillon Au/PMMA est donnée plus loin à la Fig.90). Concernant les spectres d'absorption, on mesure un spectre avec une résonance de très faible amplitude et très étalé, ce qui est caractéristique des toutes petites nanoparticules. La maximum de la résonance est centré à 520 nm, ce qui est anormalement faible pour des nanoparticules d'or dans le PVA, même de cette taille.

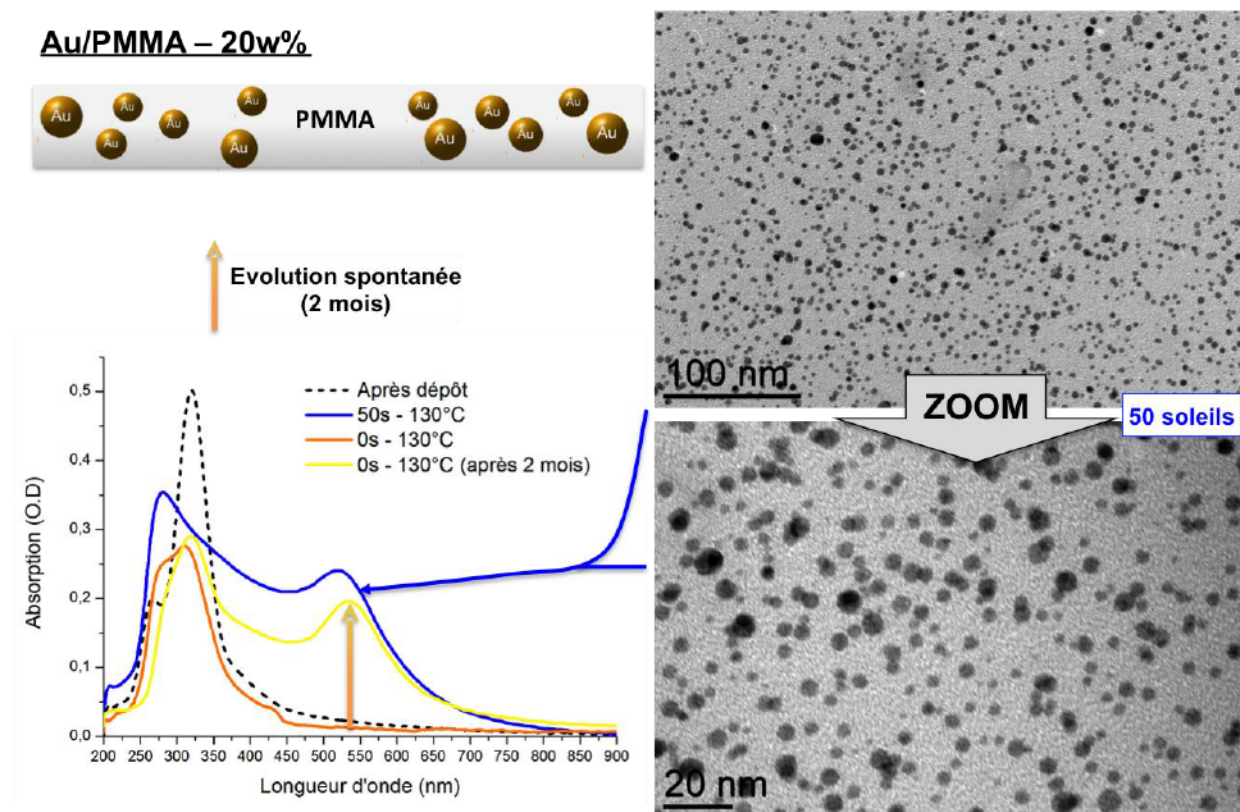


Figure 87 : Spectres d'absorption des échantillons avec un ratio Au/PMMA de 20w% après dépôt (pointillés noirs), après une irradiation à 50 soleils (en bleu) ou après un recuit classique (en orange) et les images TEM correspondantes. Les images TEM sont mesurées sur le film « libre » de l'échantillon irradié seulement. La courbe en jaune correspond au spectre d'absorption de l'échantillon seulement recuit après deux mois d'évolution naturelle.

Interprétation des résultats : mécanisme de croissance des nanoparticules

De manière générale, on constate que l'irradiation solaire concentrée entraîne une diminution de la taille des nanoparticules. Pour les composites à base d'or, on peut se baser sur le mécanisme de La Mer, pour expliquer ce phénomène. En effet, l'irradiation intense induit une photo-réduction très rapide des précurseurs qui engendre alors également une nucléation très rapide des nanoparticules, ce qui est clairement observé sur les graphes de cinétique de croissance de la Fig. 84. On peut supposer alors que si la quasi-totalité des monomères d'or est consommée lors de la phase de nucléation, la taille des nanoparticules ne pourra plus évoluer de manière significative par la suite, et elles restent donc relativement petites. Dans le cas où les échantillons sont seulement recuits, seul le PVA possède un pouvoir réducteur suffisant pour engendrer la formation des nanoparticules, mais la réduction est alors beaucoup plus lente. En effet, le fait que la réduction ne soit pas complète après 10 min de recuit nous montre que les nanoparticules se forment à mesure que les précurseurs sont photo-réduits. Il ne s'agit donc plus d'un mécanisme de formation de type LaMer, mais plutôt d'un mécanisme de Finke-Watzy, pour lequel la nucléation et la croissance ont lieu de manière simultanée [123], [143]. Ce type de mécanisme conduit, en général, à la formation de nanoparticules plus grosses et assez polydispersées, ce qui est le cas ici.

Le cas du composite Ag/PVA est plus complexe à analyser, d'autant plus que l'on n'a aucune information sur la cinétique de photo-réduction du précurseur (AgNO_3 ne possédant pas de bande d'absorption mesurable dans l'UV). Concernant la diminution de la taille des nanoparticules pour l'échantillon irradié, la cinétique de croissance ne montre pas une augmentation soudaine du nombre de nanoparticules et l'interprétation avancée pour les composites d'or n'est donc pas valable. Par ailleurs, le fait que l'on obtienne une distribution de taille très monodispersée sous irradiation indique, cependant, que l'excitation de la résonance plasmon des nanoparticules a peut-être une influence sur le mécanisme de formation. Dans les synthèses colloïdales modernes, la fabrication d'assemblées très mono-disperses est souvent réalisée en utilisant le principe de la « digestion d'Oswald » [123], [144]. Dans ce processus, les nanoparticules les plus grosses se fragmentent pour en former des plus petites et de taille uniforme, les paramètres clés pour engendrer ce processus étant la nature de l'interaction métal-ligand⁴⁸ et la température. Il est en général nécessaire d'utiliser de très hautes températures (>250°C) pour permettre la dissolution des nanoparticules. On peut alors avancer l'idée que lorsque l'on excite la résonance plasmon des

⁴⁸ Dans notre cas le ligand correspond au polymère et, plus particulièrement, à la fonction alcool pour le PVA et à la fonction carboxyle pour le PMMA.

nanoparticules, on génère un chauffage plasmonique, qui peut induire de très fortes températures localement, et donc la fragmentation des nanoparticules d'argent. Une autre alternative, qui est observée dans la synthèse de nano-prismes d'argent assistée par plasmon, est que les électrons chauds produits lorsque l'on excite la résonance plasmon des nanoparticules peuvent générer des radicaux très réactifs à partir du milieu environnant, qui peuvent alors oxyder les nanoparticules d'argent et les fragmenter [88], [145]. Ceci permettrait notamment d'expliquer pourquoi ce phénomène est observé pour les composites d'argent, mais pas pour l'or, qui est beaucoup plus difficile à oxyder. De tels scénarios permettent alors d'expliquer la morphologie des nanoparticules fabriquées, et indiquent que le fait d'exciter la résonance plasmon des nanoparticules joue un rôle clé dans le processus de formation de ces dernières. On observe donc bien ici un phénomène de synthèse assistée par plasmon dans une matrice polymère, ce qui était notre objectif.

Cette première étude globale de la synthèse de nanoparticules *in situ* sous irradiation solaire concentrée nous a permis de mieux comprendre les mécanismes de formation des nanoparticules dans le polymère. On a montré, en particulier, que l'irradiation joue un rôle dans la détermination de la taille des nanoparticules, soit en contrôlant la cinétique de photo-réduction (cas des composites d'or) soit par un processus plasmonique (cas des composites d'argent). Enfin, dans le cas des composites Au/PMMA, on a montré que l'irradiation est nécessaire pour obtenir un nanocomposite, et semble contrôler en grande partie la dynamique de photo-réduction et la croissance des nanoparticules. C'est pourquoi le binôme Au/PMMA présente un intérêt tout particulier pour comprendre l'effet du flux d'irradiation sur le processus de formation des nanoparticules et son influence sur leur morphologie. C'est cette étude qui fait l'objet de la prochaine section.

5.2 Effet du flux d'irradiation : contrôle de la taille des nanoparticules

On prépare une série d'échantillons Au/PMMA à 20w% en incorporant le sel d'or dans une solution de PMMA de concentration massique 150 mg/ml dans de l'acétate d'éthyle. Les films sont déposés sur du verre par spin-coating à 1500 tours/min pendant 1 min, de sorte que l'épaisseur de la couche formée est d'environ 650 nm. Les films sont ensuite irradiés avec des flux allant de 50 à 1 soleil pendant 10 minutes. Afin de pouvoir étudier seulement l'effet du flux, il est important d'appliquer toujours la même rampe de température aux échantillons. Pour cela, il faut compenser la diminution de l'énergie déposée par le rayonnement en chauffant le système par un moyen extérieur. Pour ce faire, on utilise le dispositif de chauffage incorporé dans le porte-échantillon (décrit à la section 2.5.3.c) que l'on peut ajuster de manière à compenser au mieux ces pertes.

Comme précédemment, on mesure les spectres d'absorption *in situ* et l'élévation de température pendant l'irradiation. Les résultats sont donnés à la Fig.88.

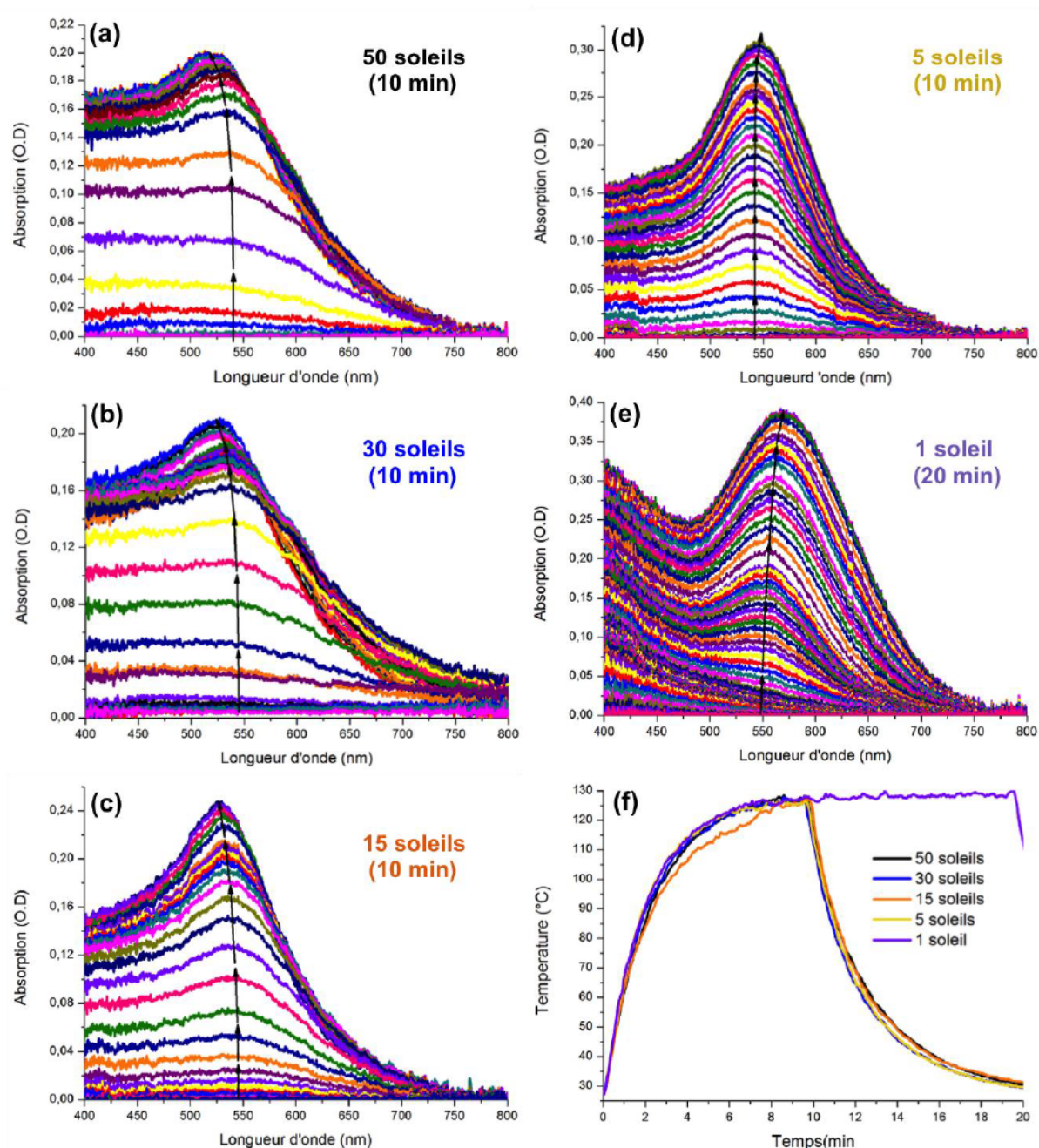


Figure 88: Spectres d'absorption des échantillons Au/PMMA mesurés *in situ* pendant des irradiations à (a) 50 soleils, (b) 30 soleils, (c) 15 soleils, (d) 5 soleils et (e) 1 soleil. (f) Profils de température correspondants.

Quel que soit le flux utilisé, on observe une augmentation de l'amplitude de la résonance plasmon des nanoparticules pendant l'irradiation. On constate, cependant, que la vitesse de croissance et les profils de résonance sont très différents d'un flux à l'autre. A noter que nous avons dû utiliser une

durée d'irradiation de 20 min à 1 soleil pour que le système atteigne la stabilisation. On constate, par ailleurs, que la position du maximum de la résonance plasmon du système (repérée par de petites flèches noires sur les spectres) n'évolue pas du tout de la même manière selon le flux d'irradiation employé.

Afin de pouvoir mieux analyser tous ces effets, on trace comme précédemment les graphes de cinétique de croissance des nanoparticules pour chaque flux, mais également la position du maximum de la résonance en fonction du temps. Ces résultats sont donnés à la Fig.89 en (a) et (b).

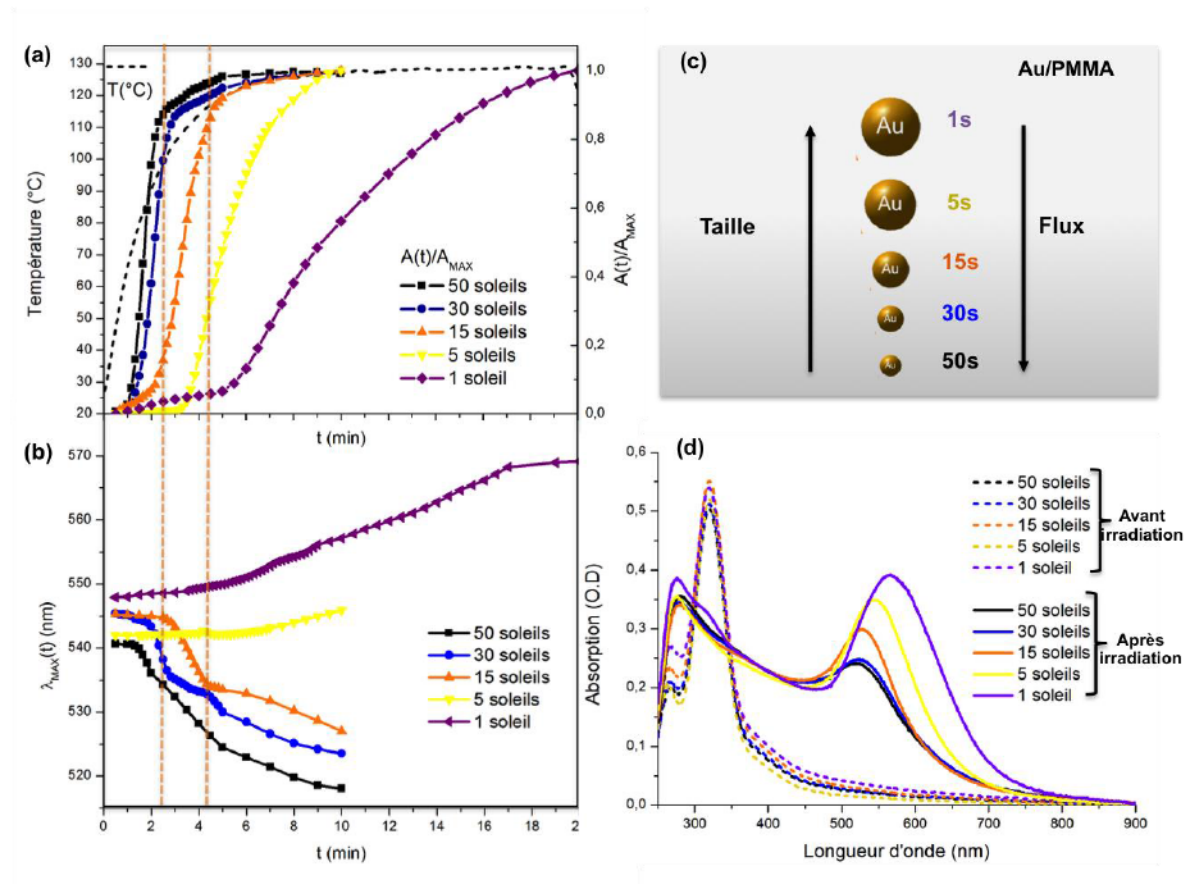


Figure 89: (a) Cinétique de croissance des nanoparticules aux différents flux et profil de température pendant l'irradiation (courbe noire pointillée) (b) décalage de la position de la résonance plasmon pendant l'irradiation. (c) Tendance globale observée : diminution de la taille des nanoparticules quand le flux augmente. (d) Spectres d'absorption des différents échantillons après irradiation.

On constate très clairement une diminution de la vitesse de croissance des nanoparticules à mesure que le flux d'irradiation diminue. Pour chaque flux, on remarque un phénomène similaire qui est une augmentation soudaine de l'absorption après une certaine durée, qui augmente quand le flux diminue. D'après nos analyses précédentes, cette durée correspond approximativement à la durée nécessaire pour photo-réduire la quasi-totalité des ions Au^{3+} pour un flux donné. L'augmentation

soudaine de l'absorption mesurée est due à la nucléation rapide des nanoparticules. On retrouve donc ici, encore une fois, les deux premières étapes du mécanisme de La Mer : photo-réduction puis nucléation. La phase suivante de ce mécanisme est la croissance, or on constate ici un comportement inhabituel. En effet, comme on l'avait déjà remarqué dans la section précédente, la position du maximum de la résonance plasmon se décale progressivement vers le bleu à fort flux (de 50 à 15 soleils) puis on observe à nouveau un comportement plus classique à faible flux (de 5 à 1 soleil), où cette fois-ci la résonance se décale vers le rouge. De plus, à fort flux, on observe une corrélation nette entre l'évolution de la position du maximum de la résonance et la cinétique de formation des nanoparticules. Si l'on considère, par exemple, l'échantillon irradié à 15 soleils (courbe en orange), on voit que les changements de pente en termes de vitesse de croissance (repérés par des lignes verticales pointillées en orange sur le graphe) correspondent également à un changement net de comportement pour l'évolution de la position de la résonance, ce qui est assez logique. En revanche, il est assez difficile d'expliquer le blue-shift de la résonance observé lors de la croissance des nanoparticules. En effet, on s'attend à observer la croissance des nanoparticules pendant cette dernière phase, or le blue-shift est généralement attribué à une diminution de la taille des nanoparticules. D'un point de vue global, on constate ici que le flux a une influence assez inattendue sur la taille des nanoparticules fabriquées, qui diminue à mesure que le flux augmente. Cette tendance est très nette sur les spectres d'absorption finaux des différents échantillons, donnés à la Fig.89.(d). Ces spectres exhibent un décalage vers le rouge et une amplification du rapport d'aspect de la résonance quand le flux d'irradiation diminue.

Ces conclusions sont confirmées par les mesures TEM réalisées sur les différents composites (voir la Fig. 90⁴⁹). Les films ont dû être dissous pour réaliser ces mesures ; l'information sur la distribution spatiale des nanoparticules n'est pas conservée. On observe une augmentation de la taille des nanoparticules à mesure que le flux d'irradiation diminue. Les distributions de taille mesurées sont de type log-normale et sont centrées sur des diamètres de 3, 5, 7 et 10 nm pour les échantillons irradiés à 50, 30, 15 et 5 soleils. Seul l'échantillon irradié à 1 soleil présente une distribution atypique avec une répartition bimodale des nanoparticules, dont les diamètres moyens sont 2 nm et 15 nm. En outre, on commence à observer l'apparition de nanoparticules non sphériques à 5 soleils et différentes formes caractéristiques (essentiellement des prismes et des cubes) apparaissent à 1s. Ce dernier résultat est très intéressant dans la mesure où il corrobore l'observation effectuée sur le décalage de la position de la résonance plasmon. En effet, comme on peut le voir sur la Fig. 89(b), les deux échantillons irradiés à 5 et 1 soleils présentent une évolution différente quant à la position de la résonance par rapport à ceux irradiés à fort flux, cette différence se provenant de la formation de

⁴⁹ Les histogrammes ont été mesurés à partir des images sur une collection de 400 nanoparticules.

nanoparticules avec des formes géométrique spécifiques. On aurait donc bien deux modes de formation et de croissance différents selon la gamme de flux utilisée.

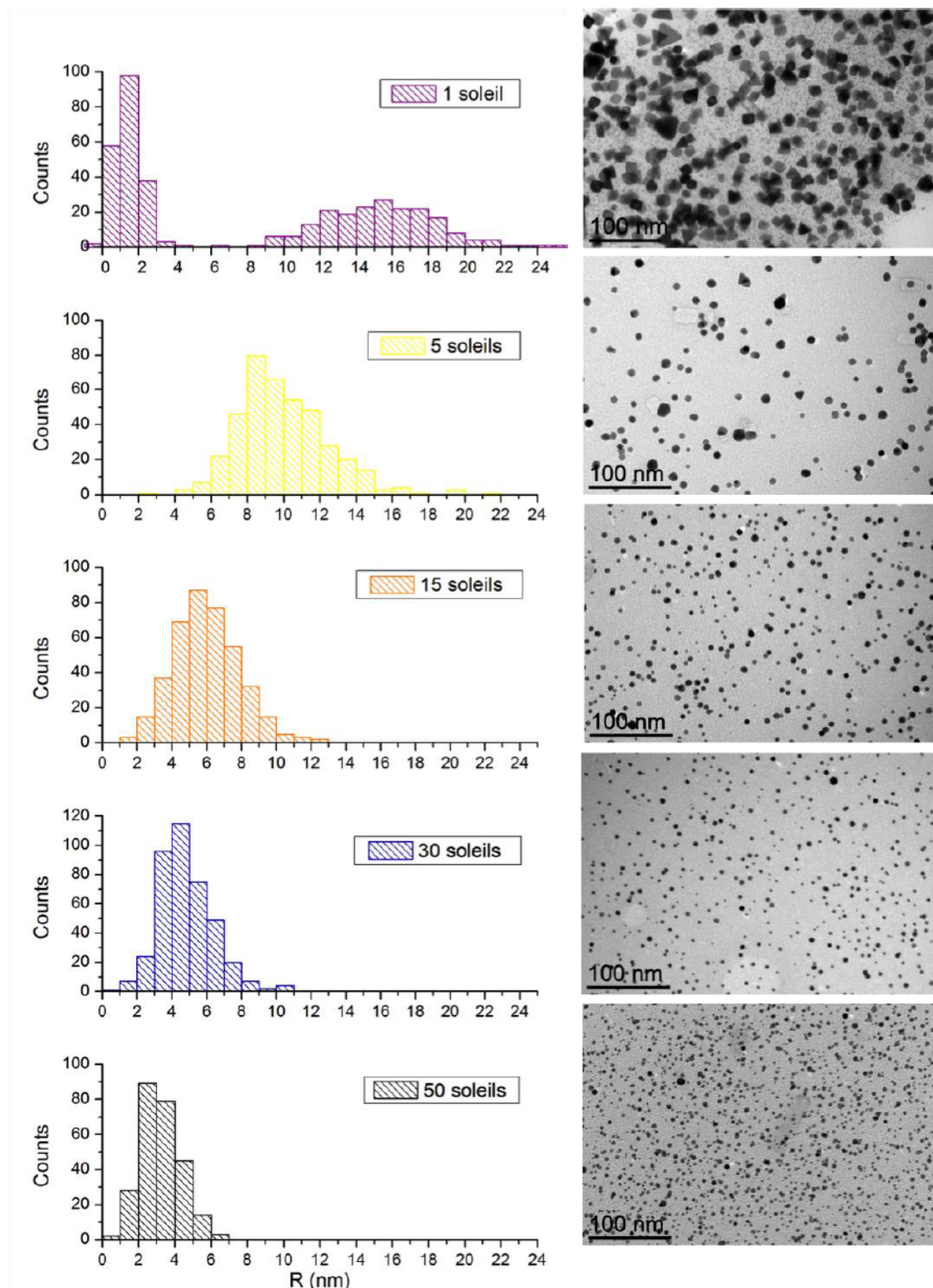


Figure 90: Distributions de taille et images TEM des nanoparticules correspondant aux différents échantillons Au/PMMA avec un ratio de 20w% et irradiés à des flux respectifs de 1, 5, 15, 20 et 50 soleils.

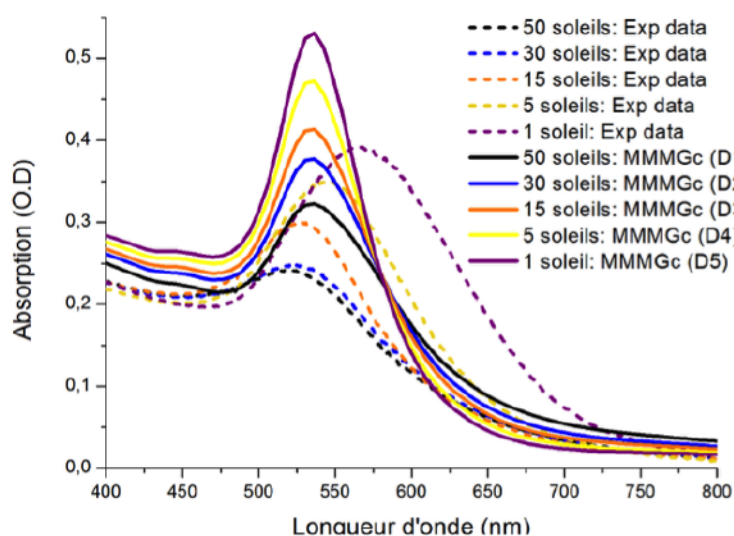
Revenons maintenant à la raison du blue-shift de la résonance qui est observé durant les irradiations à des flux supérieurs à 15 soleils. De manière générale, le décalage de la résonance plasmon est attribué à l'effet de taille, le maximum de la résonance allant du bleu vers le rouge à mesure que la taille augmente [56]. Ceci est vrai typiquement pour des rayons allant de 10 à 100 nm. Pour des rayons plus faibles, intervient alors l'effet de confinement qui tend à inverser cette tendance de telle sorte que pour de très petites nanoparticules la résonance devient très amortie et se décale à nouveau légèrement vers le rouge. Ces effets ont d'ailleurs été vérifiés expérimentalement [90], et également lors de l'étude des modèles MGc et MMG au chapitre 4. A ce stade, il est donc intéressant d'effectuer des simulations pour vérifier si la position des maxima de résonance observés est seulement due à des effets de taille.

Nous avons donc simulé les spectres d'absorption des différents échantillons irradiés de 1 à 50 soleils avec le modèle MMMGc et en considérant les distributions de taille obtenues à partir des images TEM, cf. Fig.90. Les simulations ont été effectuées avec $h = h_1 = 650$ nm et une fraction massique de 20w%, ce qui correspond à une fraction volumique $f = 1.52$ %. Le paramètre de confinement utilisé est $A = 1$. La comparaison entre les spectres expérimentaux et les spectres simulés et les ajustements des distributions de taille expérimentales par des lois de type log-normale sont présentés à la Fig. 91.

On constate que le modèle ne permet pas du tout de reproduire les résultats expérimentaux. Pour les échantillons irradiés à 15, 30 et 50 soleils, les spectres expérimentaux sont plus amortis et significativement décalés vers le bleu par rapport aux spectres simulés. Si on admet que le modèle est fiable, ceci confirmerait l'apparition d'un effet de blue-shift inhabituel induit par l'irradiation solaire concentrée.

Pour les échantillons irradiés à 1 et 5 soleils, c'est le phénomène inverse qui a lieu, le modèle ne permettant pas de reproduire le large red-shift observé. Dans ce cas là, la différence peut s'expliquer par le fait que les nanoparticules de ces échantillons ne sont plus sphériques. En effet, comme on l'a vu sur les images TEM, de nouvelles formes commencent à apparaître à 5 soleils et on obtient essentiellement des cubes et des prismes à 1 soleil. La formation de ces formes géométriques peut venir du fait qu'elles aient eu plus de temps pour se former, la cinétique de croissance étant plus lente à faible flux. Or, on sait que la forme des nanoparticules a une forte influence sur la position de la résonance plasmon du système (voir chapitre 1). Afin d'évaluer cet effet, nous avons effectué des simulations exactes avec le code MNPBEM, en incluant également l'effet de confinement. Nous avons simulé les spectres d'absorption de nanocubes et de nanoprismes d'or ayant une taille de 15 nm, ce qui correspond au rayon moyen observé pour l'échantillon irradié à 1 soleil.

(a) Spectres d'absorption



(b) Distribution de taille

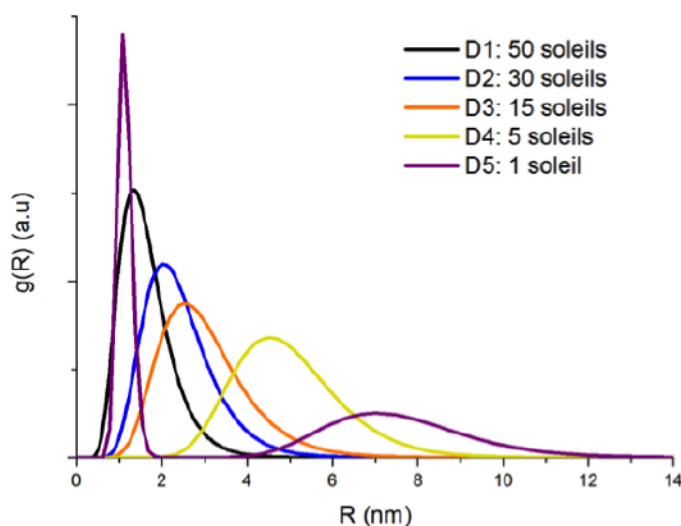


Figure 91: (a) Comparaison entre les spectres d'absorption expérimentaux des échantillons irradiés de 1 à 50 soleils, et les spectres simulés à l'aide du modèle MMMGc en considérant les distributions de taille mesurées en TEM. (b) Courbes ajustées des distributions de taille obtenues mesurées par TEM pour les différents flux d'irradiation.

Les simulations avec MNPBEM sont réalisées pour une nanoparticule unique plongée dans une matrice de PMMA d'indice constant $n=1.5$. De plus, les nanoparticules étant orientées de manière aléatoire dans les films de polymère, nous avons utilisé une polarisation circulaire, afin d'exciter tous les modes possibles de ces nanoparticules anisotropes⁵⁰. Ceci permet d'obtenir la réponse optique du système indépendamment de l'orientation des nanostructures. Enfin, les spectres sont normalisés

⁵⁰ On rappelle que dans le cas d'un prisme ou d'un cube, la position de la résonance plasmon dépend de la direction de la polarisation de la lumière par rapport à la nanoparticule.

à 1 pour permettre la comparaison entre les simulations et les spectres expérimentaux. Les résultats sont donnés à la Fig.92.(a). On constate plusieurs choses :

1. Les résultats obtenus avec le code MNPBEM pour la sphère sont en bon accord avec les prédictions du modèle MMMGc. On observe seulement un très léger shift et un petit élargissement de la résonance induit par la prise en compte de la distribution de taille. Cet accord tend d'ailleurs à confirmer la validité de ces approches.
2. On voit que la position de la résonance plasmon du nanocube est en très bon accord avec le spectre expérimental et que celle du prisme est plus décalée vers le rouge. Sachant que l'échantillon irradié à 1 soleil est majoritairement constitué de nanocubes, ces résultats sont cohérents, et on peut supposer que l'élargissement de la résonance observé expérimentalement est dû à la distribution de taille des nanostructures et également à la présence minoritaire des nanoprismes.

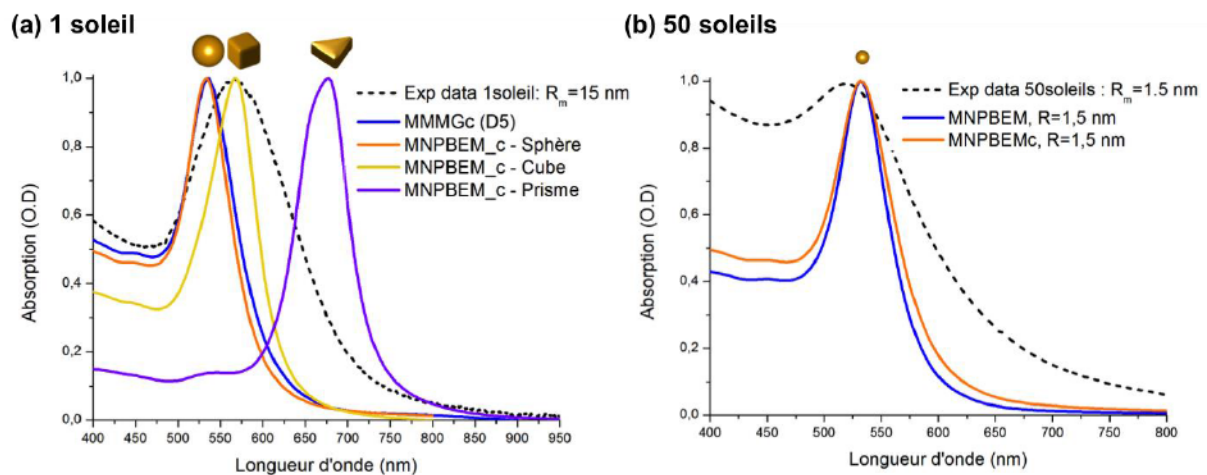


Figure 92 : (a) Comparaison entre le spectre expérimental de l'échantillon irradié à 1 soleil, les prédictions du modèles MMMGc pour la distribution D5, et les spectres d'une sphère, d'un cube et d'un prisme de 15 nm calculés avec le code MNPBEM. (b) Comparaison entre le spectre expérimental de l'échantillon irradié à 50 soleils, les prédictions du modèles MMMGc pour la distribution D1, et les spectres d'une sphère de 1.5 nm de rayon calculés avec le code MNPBEM avec (MNPBEMc) ou sans (MNPBEM) l'effet de confinement.

Nous avons également simulé les spectres d'une sphère de rayon $R=1.5$ nm avec le code MNPBEM avec ou sans l'effet de confinement afin de les comparer aux résultats obtenus pour l'échantillon irradié à 50 soleils. Les résultats sont donnés Fig.92.(b). La comparaison des deux modèles indique que le confinement seul induit un effet d'élargissement de la résonance et la prise en compte de la

distribution de taille induit un très léger red-shift et accentue encore l'effet d'élargissement. Cela correspond aux effets attendus. Encore un fois, aucun des modèles ne permet de prédire le blue-shift du spectre expérimental.

La conclusion de cette étude, appuyée par cette dernière série de simulations, est donc que le blue-shift de la résonance observé à fort flux d'irradiation ne peut s'expliquer seulement par des effets de taille. Il nous faut donc explorer les autres facteurs qui pourraient expliquer ce phénomène. Une recherche approfondie de la littérature permet alors d'identifier trois autres facteurs, qui peuvent également contribuer au blue-shift de la résonance plasmon :

1. Plusieurs études ont montré qu'un transfert d'électrons vers la nanoparticule [146]–[149] peut générer ce type d'effet. Concrètement, ce gain d'électrons se traduit par une augmentation de la densité de charges libres dans la nanoparticule, et donc de la pulsation plasma du métal. Cela entraîne ensuite un décalage vers le bleu de la résonance plasmon. C'est un phénomène qui a été découvert récemment et qui est appelé effet plasmo-électrique [150]. Dans notre cas, cela signifierait que lors de l'irradiation, le champ proche rayonné par les nanoparticules induit des réactions d'oxydo-réduction dans leur environnement local, qui résultent en un gain d'électrons. Ces électrons peuvent venir soit de la matrice polymère soit des ions chlorure présents dans le système.
2. Une autre explication possible serait fournie par les interactions dipolaires de longue portée qui peuvent apparaître dans des monocouches concentrées de nanoparticules. En effet, il a été montré que l'on observe un blue-shift de la résonance plasmon dans des monocouches de nanoparticules d'or déposées par auto-assemblage sur un substrat de verre [151]. On pourrait envisager ce type d'effet dans les films nanocomposites que nous avons étudiés si les nanoparticules se localisaient proches de la surface, de telle sorte qu'elles formeraient alors quasiment une monocouche. Il faut cependant rappeler que dans de nombreux cas, l'effet du couplage dans des assemblées denses de nanoparticules entraîne plutôt un red-shift, ou même l'apparition d'un second mode de résonance au dessus de 600 nm [152]. L'effet de blue-shift rapporté dans cette étude est donc un cas isolé qui correspond à une configuration bien spécifique. De plus, les nanoparticules sont déposées directement sur le verre, alors que dans notre cas elles sont enrobées dans la matrice de PMMA.
3. La migration des nanoparticules vers la surface permet d'envisager une troisième explication : lorsque les nanoparticules émergent de la surface du film polymère, leur environnement local est modifié, ce qui peut influencer leur résonance plasmon (voir chapitre 1).

Afin de vérifier cette dernière hypothèse pour nos échantillons, il est nécessaire de mesurer la densité des nanoparticules présentes à la surface pour la comparer à la densité des nanoparticules

observée dans les images TEM, qui permettent d'observer la totalité des nanoparticules présentes dans l'épaisseur du film. Nous avons donc mesuré des images AFM de la surface d'un échantillon Au/PVA à 20w% et irradié à 50 soleils. Cet échantillon a été présenté au début de ce chapitre à la Fig.86. Comme dans le cas du PMMA, on avait observé un blue-shift de la résonance plasmon pendant la croissance des nanoparticules, visible à la Fig.82(a). Les images TEM et AFM pour cet échantillon sont données à la Fig.93. La taille du scan AFM a été ajustée de manière à correspondre exactement à l'échelle de l'image TEM pour faciliter la comparaison.

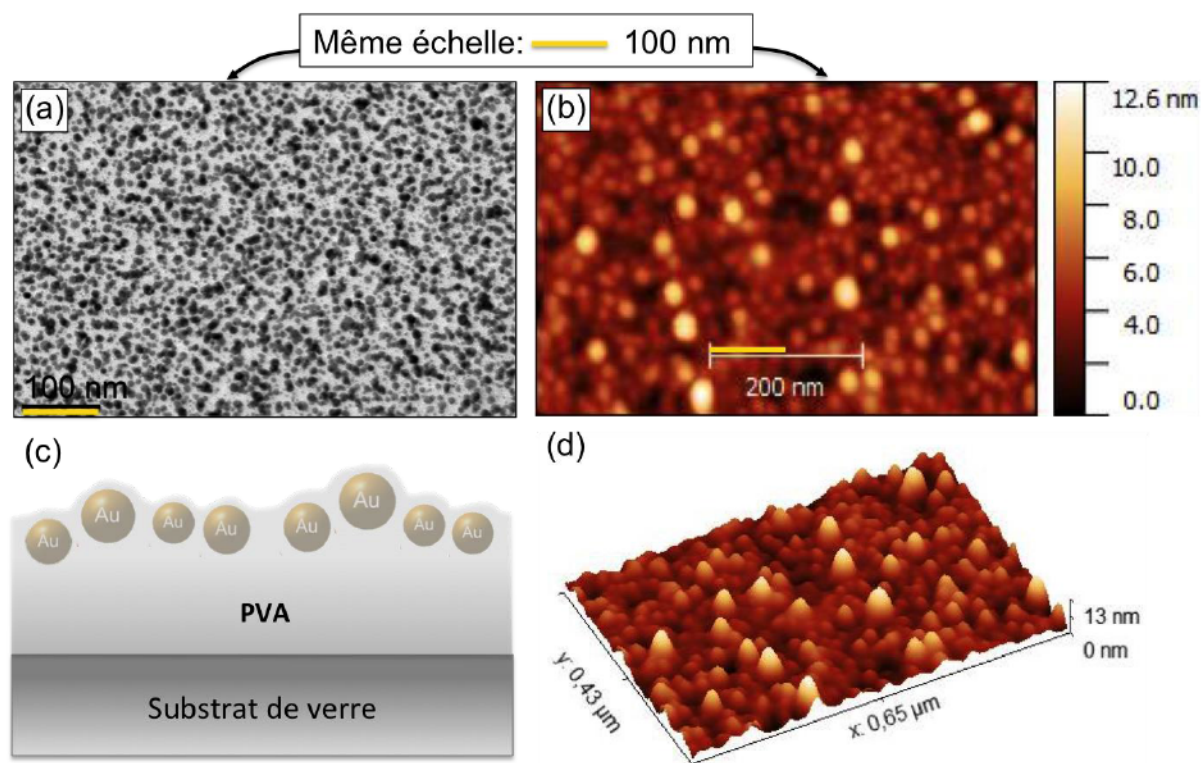


Figure 93: (a) Image TEM et (b) image AFM du même échantillon Au/PVA à 20w% irradié à 50 soleils. Les images ont été mesurées à la même échelle pour permettre une comparaison directe. (c) Illustration de la distribution spatiale des nanoparticules dans le film de polymère. (d) Image AFM en 3D de la surface de l'échantillon.

Nous avons fait le choix d'analyser cet échantillon au lieu du nanocomposite Au/PMMA irradié à 50 soleils car la taille moyenne des nanoparticules de ce dernier est trop petite pour obtenir des images AFM fiables. En effet, si la taille des nanoparticules est trop petite, elles se confondent avec la rugosité de surface du film de polymère, ce qui rend leur visualisation très difficile (c'est en tout cas le cas avec l'AFM dont nous disposons).

Le résultat observé sur les images (a) et (b) de la Fig. 93 est très clair : la quasi totalité des nanoparticules contenues dans le film se trouvent à la surface. On remarque, cependant, que la taille moyenne des nanoparticules observées à l'AFM est significativement supérieure à celle des images

TEM. Cette différence indique que les nanoparticules ne sont pas « sorties » de la couche mais qu'elles restent enrobées dans une fine membrane de polymère qui augmente leur taille effective. Cette configuration est illustrée à la Fig.93.(c). Enfin, on peut voir sur l'image 3D donnée à la Fig.93.(d) que les nanoparticules émergent plus ou moins et on constate également un profil en forme de dôme, qui soutient l'idée qu'elles restent enrobées dans le polymère.

Revenons maintenant aux propriétés plasmoniques. Ces nanoparticules qui émergent de la surface ne sont donc plus exactement à l'intérieur d'un milieu homogène d'indice de réfraction $n_{pol} = 1.5$, mais recouvertes d'une fine couche de ce milieu sur une grande partie de leur surface (partie émergée), au-delà de laquelle se trouve à priori l'air, d'indice $n_{air} = 1$. Afin d'étudier l'effet de ce type de configuration sur la résonance plasmon des nanoparticules, on peut les modéliser en première approximation par des nanoparticules cœur-coquille, possédant un cœur d'or, un coquille de polymère d'indice constant n_{pol} , et plongées dans l'air. Nous avons donc simulé ce type de structures avec le code MNPBEM. Afin d'analyser ce qui se produit lorsque les nanoparticules émergent de plus en plus de la surface, nous avons effectué les simulations en considérant une nanoparticule d'or de 10 nm de diamètre et nous avons fait varier l'épaisseur de la coquille de 30 nm à 1 nm. Les résultats sont donnés à la Fig.94. Les simulations montrent que l'on obtient un blue-shift de la résonance plasmon des nanoparticules cœur-coquille par rapport à une nanoparticule complètement immergée dans le polymère (ligne noire pointillée). Ce blue-shift est d'autant plus important que l'épaisseur de la coquille est faible, et s'accompagne également d'un amortissement et d'un élargissement global de la résonance.

Ces résultats permettent d'expliquer toutes les observations que nous avons pu faire jusqu'à présent. D'après ces simulations, l'effet de blue-shift observé durant la phase d'irradiation serait dû au fait que les nanoparticules se forment préférentiellement à la surface. A mesure qu'elles croissent, ou bien qu'elles migrent vers la surface, l'épaisseur de polymère qui les englobe diminue. De plus, on peut supposer que les deux types de comportement distincts (changement de pente) observés sur les graphes de la Fig.94.b, qui donnent l'évolution de la position du maximum de la résonance plasmon à fort flux, pourraient être dus à : d'abord à une migration des clusters d'or vers la surface, puis à un amincissement de la membrane de polymère qui les entoure à mesure que leur taille augmente. Cet effet de modification de l'environnement, qui n'est pas pris en compte par les différents modèles de MG utilisés, explique pourquoi les résultats des simulations donnent systématiquement des résonances trop décalées vers le rouge, et également d'amplitude supérieure à celle des spectres expérimentaux. En effet, on vient de voir que le spectre des nanoparticules qui émergent de la surface sera décalé vers le bleu et amorti par rapport à des nanoparticules

complètement immergées dans le polymère, ce qui est sous-entendu dans l'approche de milieu effectif.

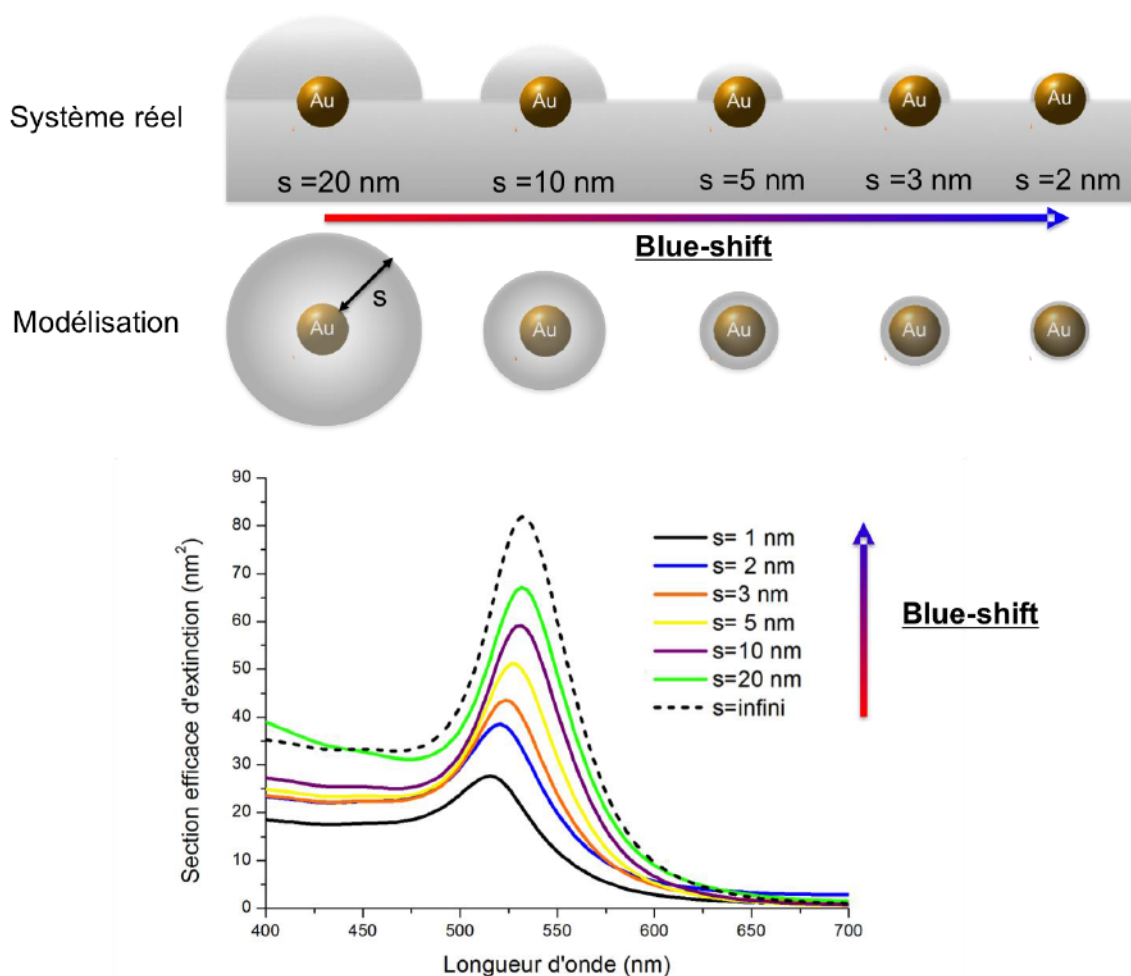


Figure 94: Modélisation du changement d'environnement local induit par la localisation des nanoparticules à la surface du film polymère. Modélisation par un système coeur-coquille d'épaisseurs de coquille variables. Les spectres de section efficace d'extinction sont calculés avec le code MNPBEM.

Afin de confirmer complètement notre interprétation, il est intéressant d'effectuer la même analyse pour l'échantillon Ag/PVA à 20w%, également irradié à 50 soleils (présenté à la Fig.85), mais pour lequel on n'observe pas cet effet de blue-shift. Pour cela, on compare les images TEM et AFM de la même manière que précédemment. Les résultats sont donnés à la Fig.95. On constate cette fois-ci que la densité des nanoparticules observée à la surface est beaucoup plus faible que celle des images TEM, de telle sorte que l'on peut affirmer que l'effet de localisation des nanoparticules à la surface n'a pas lieu pour cet échantillon. Cette observation est en accord avec l'absence de blue-shift observé lors de la phase de croissance (voir la Fig. 82.b) et valide donc notre interprétation des spectres d'absorption.

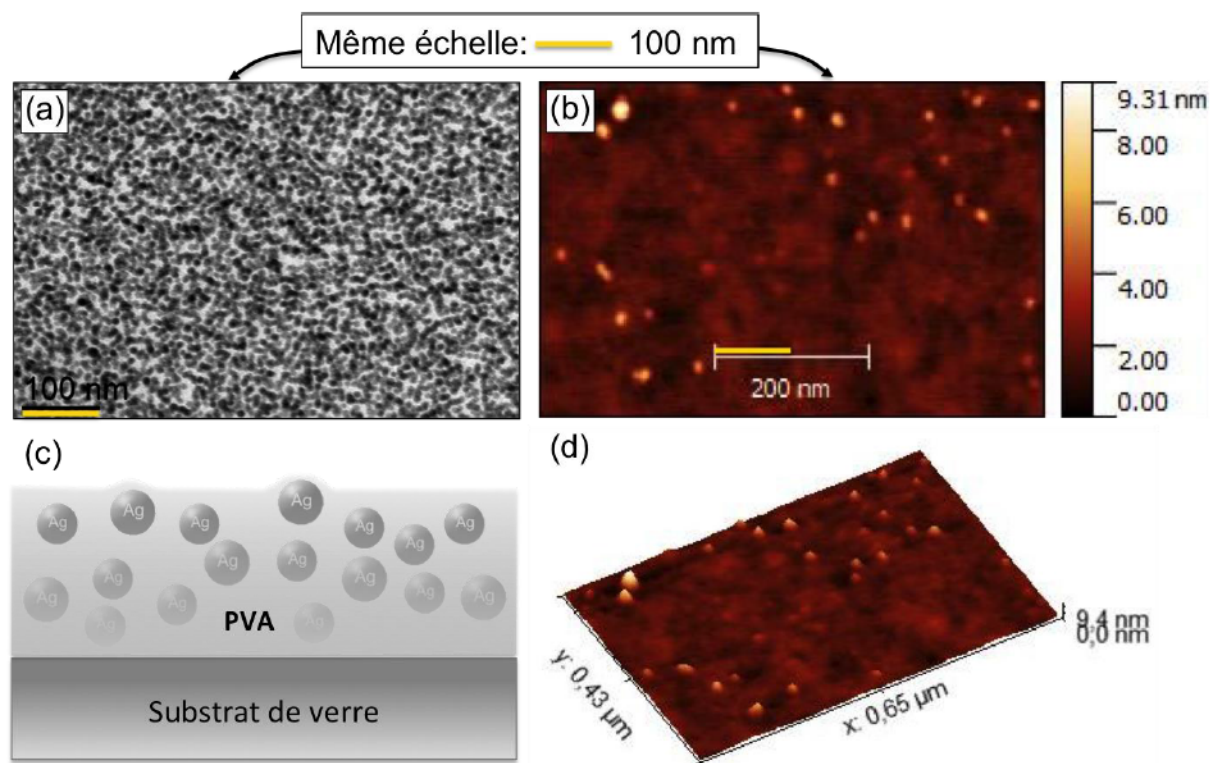


Figure 95 : (a) Image TEM et (b) image AFM du même échantillon Ag/PVA à 20w% irradié à 50 soleils. Les images ont été mesurées à la même échelle pour permettre une comparaison directe. (c) Illustration de la distribution spatiale des nanoparticules dans le film de polymère. (d) Image AFM en 3D de la surface de l'échantillon.

Avant de conclure cette section, cette nouvelle information concernant l'effet de la présence des nanoparticules à la surface nous amène à faire un commentaire sur les simulations des propriétés optiques des réseaux de nanoparticules d'or étudiés dans le chapitre précédent. En effet, nous avons rencontré des difficultés à simuler de manière quantitative les propriétés optiques du réseau à 10w%. Or on a vu que les images AFM de ce réseau, données à la Fig.81, montrent que les nanoparticules sont fortement concentrées au sommet des maxima du réseau et émergent de plus de 20 nm de la surface. On est donc dans un cas encore plus extrême que pour les nanocomposites d'or fabriqués par irradiation solaire concentrée. En conséquence, il est fort probable que les anomalies constatées et les différences observées entre les résultats de simulations et les spectres expérimentaux puissent également être dus à ces effets de modification de l'environnement local des nanoparticules lorsqu'elles émergent fortement de la surface.

L'effet du flux d'irradiation sur le procédé de fabrication de nanocomposites ayant été analysé, on va donc s'intéresser à un autre paramètre important, qui est la fraction massique de métal dans le système.

5.3 Effet de la concentration en métal dans les composites

On s'intéresse maintenant à un autre paramètre qui est la concentration en précurseur métallique dans le composite initial. En effet, il est intéressant de vérifier si la fraction massique de métal dans le système peut influencer sur le mécanisme de formation des nanoparticules, leur morphologie et les propriétés optiques du composite. L'augmentation de la densité de nanoparticules entraîne une diminution de la distance moyenne entre ces dernières, ce qui peut conduire à une amplification de l'influence des effets plasmoniques. Nous avons donc préparé des échantillons Au/PVA et Ag/PVA avec ratios de 10, 20 et 30 w%. Les échantillons ont été préparés en dissolvant les précurseurs d'or et d'argent dans une solution de PVA à 150 mg/mL et déposés par spin-coating à 1500 tours/min pendant 60 secondes. Les échantillons ont ensuite été irradiés à 50 soleils pendant 10 min. Comme précédemment la température finale des échantillons au cours du processus est de l'ordre de 130°C.

5.3.1 Nanocomposites Ag/PVA

On commence par analyser les résultats pour les nanocomposites d'argent. Les spectres des échantillons à 10, 20 et 30 w% sont donnés à la Fig.96. On observe une augmentation de l'amplitude et un élargissement de la résonance plasmon des composites au fur et à mesure que la concentration en argent augmente. On constate également la présence d'un second pic autour de 275 nm. Cet effet, qui est masqué par l'absorption des transitions inter-bandes dans le cas des composites d'or, est en fait observé de manière systématique et est dû à une modification des propriétés d'absorption de la matrice polymère. En effet, on a constaté que les propriétés du polymère sont légèrement modifiées après irradiation et recuit, ce qui se traduit par une augmentation de l'absorption dans l'UV qui persiste jusqu'à 350-400 nm. Ce phénomène, clairement visible sur les spectres de la Fig. 96, n'est jamais pris en compte dans les simulations où l'on considère un indice constant pour le polymère, et peut donc être à l'origine de légères différences observées entre simulations et expériences dans cette gamme spectrale. La résonance plasmon est respectivement située à 417 nm, 413 nm et 414 nm pour les échantillons à 10w%, 20w% et 30w%. On observe ici encore un léger blue-shift de la résonance plasmon à mesure que la concentration augmente. Afin d'interpréter cet effet, on compare à nouveau les images TEM et AFM de ces trois échantillons. Les résultats sont donnés Fig.97.

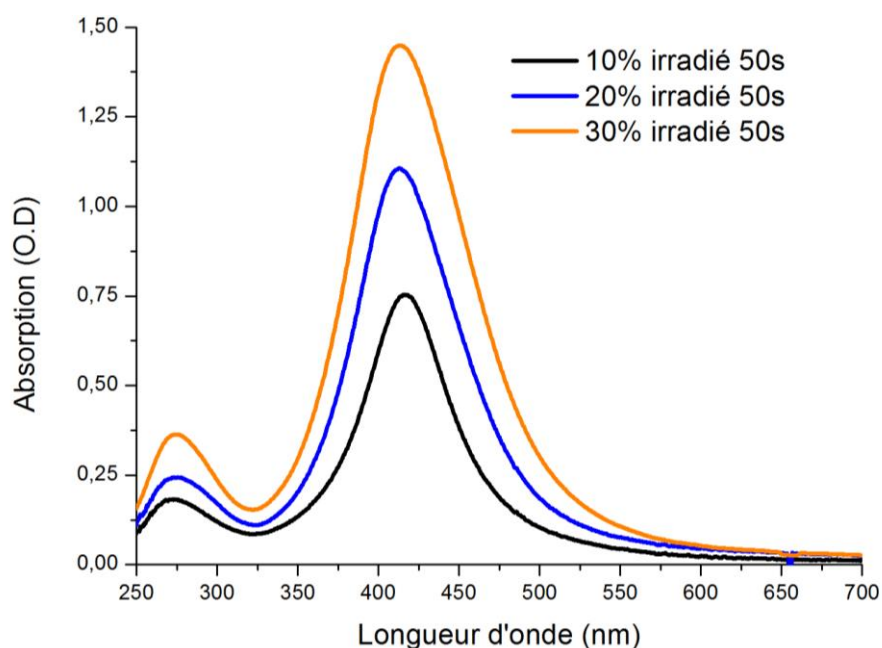


Figure 96: Spectres d'absorption des échantillons Ag/PVA à 10, 20 et 30 w% après une irradiation à 50 soleils.

On peut voir sur les images TEM que la taille des nanoparticules augmente progressivement avec la concentration pour passer d'un diamètre moyen d'environ 5nm à 10 nm, lorsque l'on varie le ratio Ag/PVA de 10w% à 30w%. On observe, par ailleurs, que la mono-dispersité des nanoparticules reste excellente quelle que soit la concentration. Au regard de cette évolution de la taille des nanoparticules, on s'attend à observer un red-shift de la résonance plasmon quand la concentration en argent augmente, or ce n'est pas le cas. Si on analyse maintenant les images AFM, on constate alors qu'il n'y a pas de nanoparticules présentes à la surface du film à 10w% contrairement aux films à 20 et 30w%. On peut donc penser encore une fois que c'est le changement d'environnement induit par la localisation des nanoparticules près de la surface qui provoque le blue-shift observé. Comme la localisation des nanoparticules est beaucoup moins marquée dans le cas des composites d'argent, les « blue-shifts » induits sont faibles comparés au cas des nanocomposites d'or.

Enfin, la concentration en argent ne semble pas avoir une influence significative sur les effets plasmoniques que l'on a envisagés et qui permettent la formation de nanoparticules très homogènes en taille. En effet, bien que la diamètre moyen évolue, on constate que les nanoparticules restent très monodispersées quelle que soit la fraction massique d'argent considérée.

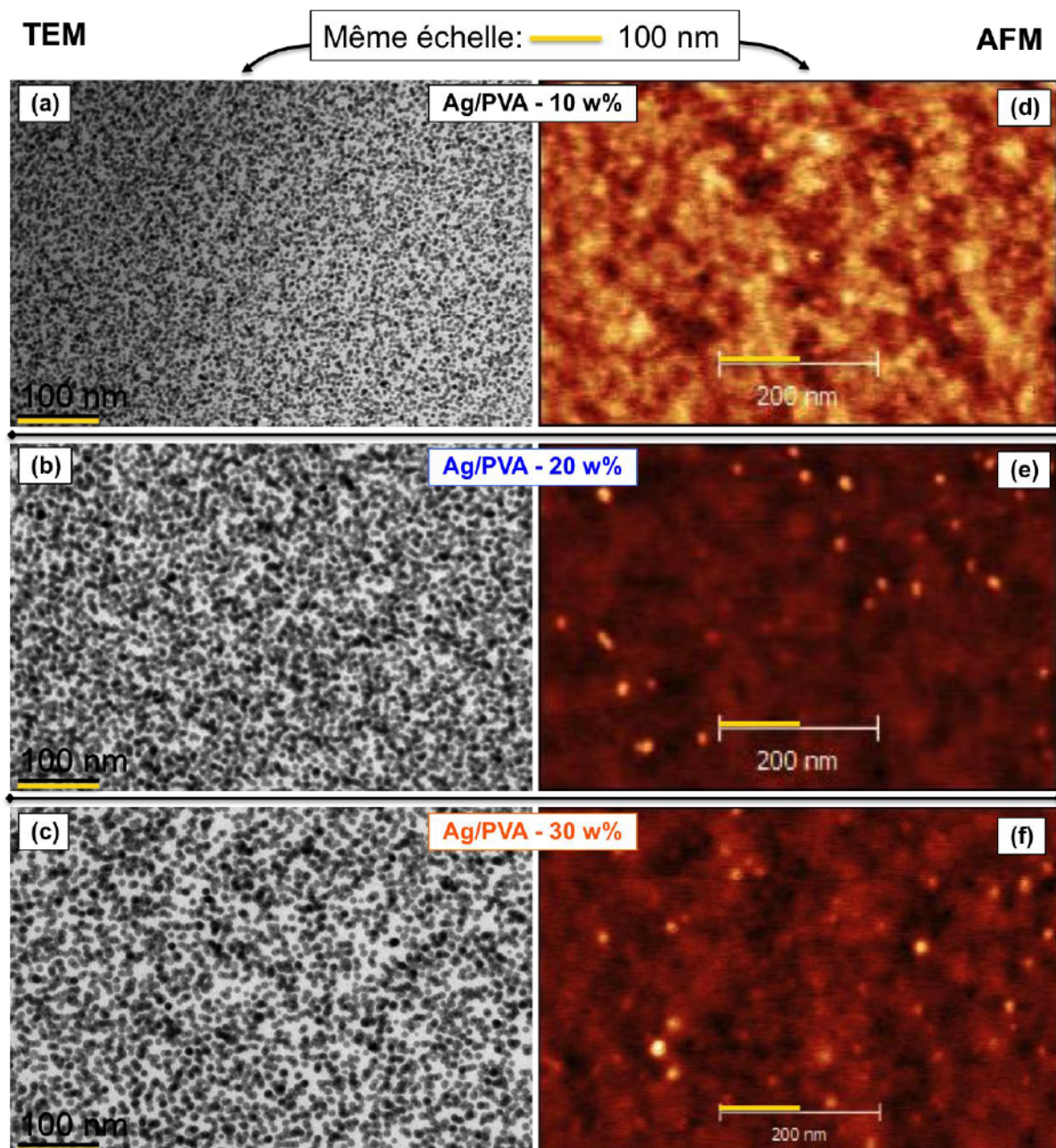


Figure 97 : Images TEM des échantillons avec un ratio Ag/PVA de (a) 10w%, (b) 20w% et (c) 30w% après irradiation à 50 soleils pendant 20 min. Les mesures sont effectuées sur des films « libres » déposés sur les grilles TEM.

5.3.2 Nanocomposites Au/PVA

Analysons maintenant les résultats pour les composites d'or. Les spectres d'absorption mesurés après dépôt, montrant le pic d'absorption des ions Au^{3+} , et après irradiation à 50 soleils et formation des nanoparticules, sont donnés à la Fig. 98. Premièrement, on observe un bon accord entre l'évolution de l'amplitude de la résonance plasmon par rapport à celle des pics d'absorption des ions d'or, ce qui indique que l'or est entièrement transformé. De plus, on observe un blue shift

de la résonance à mesure que la concentration en or augmente, les résonances étant centrées respectivement à 549 nm, 539 nm et 536 nm pour les échantillons à 10w%, 20w% et 30w%. Afin d'interpréter les spectres, on effectue des mesures TEM des trois échantillons, voir Fig. 99.

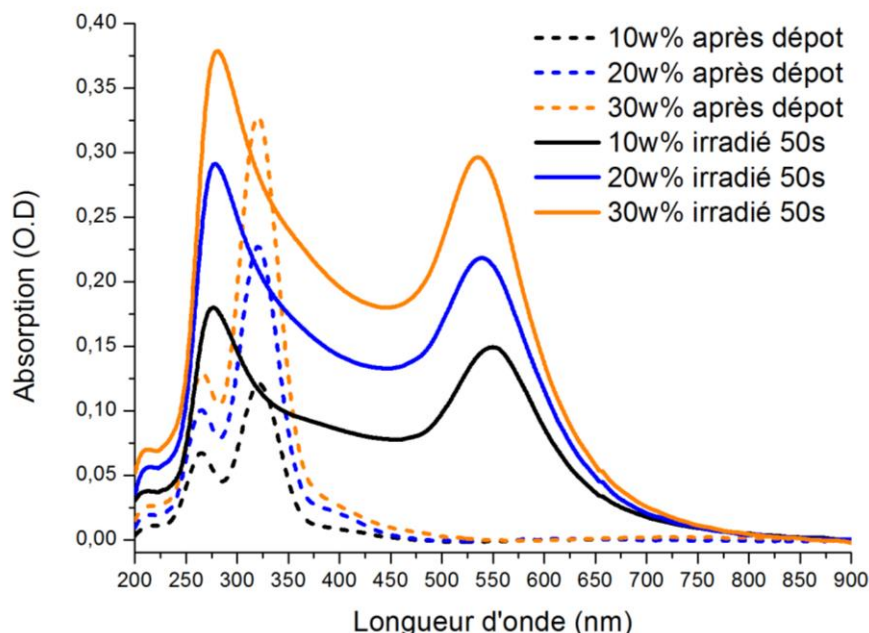


Figure 98: Spectres d'absorption des échantillon Au/PVA à 10, 20 et 30 w% après dépôt (pic des ions Au^{3+}) et après une irradiation à 50 soleils.

On observe l'effet inverse de celui observé sur les composites d'argent, c'est-à-dire que la taille moyenne des nanoparticules diminue à mesure que la concentration en or augmente. Nous remarquons au passage que cet effet est assez inhabituel dans la synthèse de nanoparticules en général. Cela met en avant la synthèse *in situ* sous flux solaire concentré comme une approche appropriée pour la fabrication de composites fortement concentrés à base de nanoparticules de petite taille. Ce type d'échantillons peut être intéressant notamment pour des applications en catalyse ou photocatalyse, où il est souvent nécessaire d'avoir une très grande surface spécifique d'interaction.

Concernant le décalage de la résonance plasmon, on l'attribue donc essentiellement à l'évolution de la taille des nanoparticules. On observe, en effet, une forte diminution de la taille de 10w% à 20w% qui tend à se stabiliser de 20 à 30w%, ce qui est en accord avec le décalage des pics plasmons qui est de 10 nm de 10w% à 20w% puis de seulement 3nm de 20w% à 30w%. On peut supposer de plus, que des effets de localisation des nanoparticules à la surface plus ou moins marqués peuvent également influencer sur la position de la résonance.

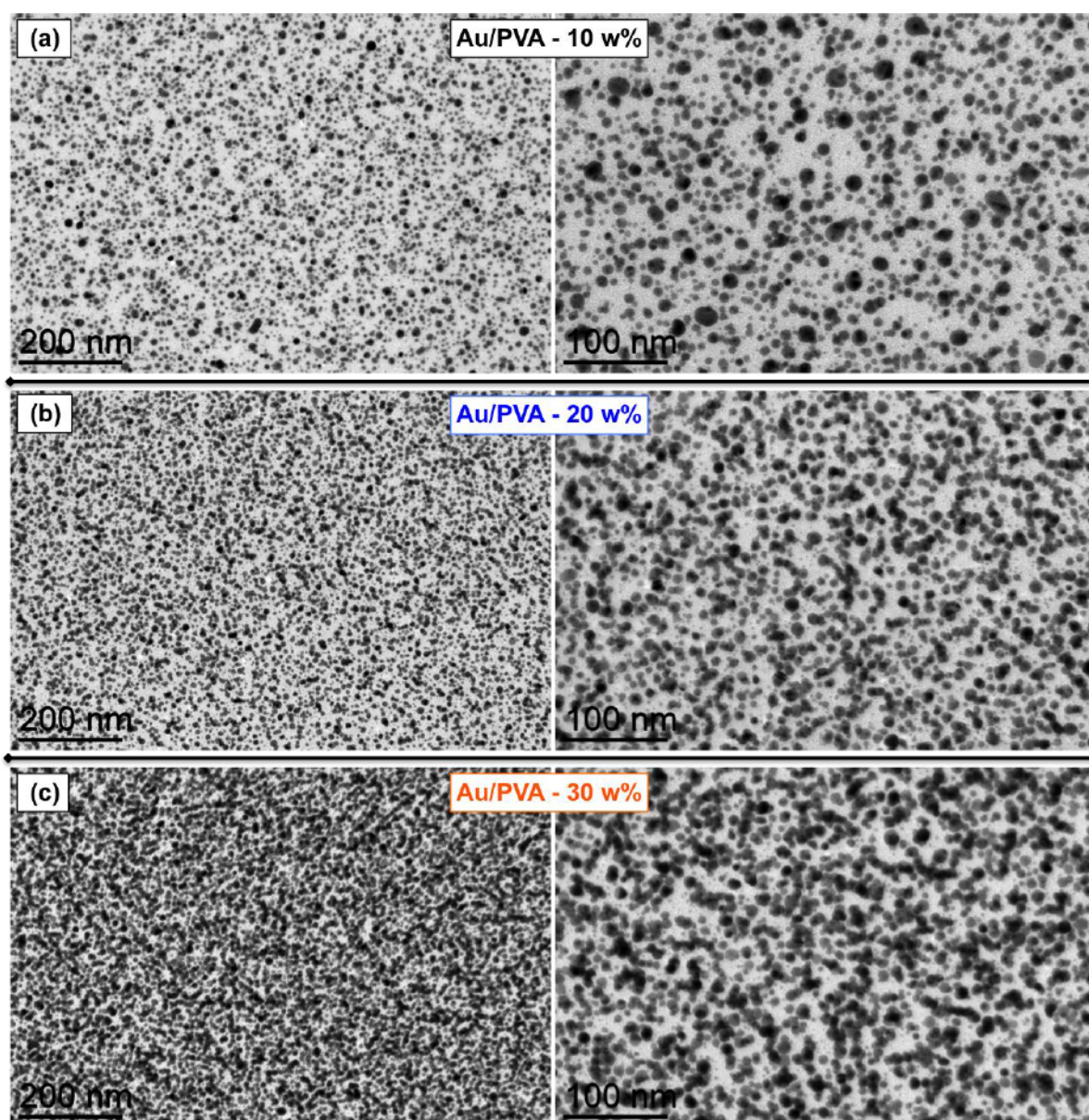


Figure 99 : Images TEM des échantillons avec un ratio Au/PVA de (a) 10w%, (b) 20w% et (c) 30w% après irradiation à 50 soleils pendant 20 min. Les mesures sont effectuées sur des films « libres » déposés sur les grilles TEM.

5.4 Fabrication de nanocomposites magnétiques sous irradiation solaire concentrée

Dans cette dernière section, nous explorons la possibilité d'utiliser la synthèse *in situ* sous irradiation solaire non pas pour la fabrication de nanocomposites plasmoniques, mais pour fabriquer des nanocomposites magnétiques (voire mixtes). D'un point de vue plus général, notre objectif est

d'étudier si notre approche de fabrication est applicable à d'autres types de matériaux. Nous nous sommes intéressés à des éléments magnétiques, d'une part, car, comme les métaux nobles, ils existent sous la forme de précurseurs ioniques, et d'autre part, à cause de l'intérêt des propriétés qu'ils peuvent développer.

Nous avons préparé des dépôts pour fabriquer des nanocomposites Co/PVA et Fe/PVA. Nous avons choisi le fer et le cobalt parmi les matériaux magnétiques car la synthèse de nanoparticules à partir de ces métaux est largement documentée dans la littérature. Nous avons préparé deux solutions en dissolvant un précurseur de cobalt ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), source d'ions Co^{2+} et un précurseur de fer ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), source d'ions Fe^{3+} dans une solution de PVA à 150 mg/ml de manière à obtenir une fraction massique de métal de 20w%. Nous avons ensuite effectué des dépôts au spin-coating à 1500 tours/min pendant 60s. Nous avons effectué une première série de tests en effectuant des irradiations à 50 soleils pendant 20 minutes. Nous avons alors constaté qu'il était nécessaire d'augmenter la température de recuit jusqu'à 200°C pour amorcer la formation de nanoparticules dans le cas du composite Co/PVA alors que 130°C suffisent pour le composite Fe/PVA. Afin d'évaluer également l'effet du recuit sans irradiation, deux autres dépôts ont été préparés en appliquant seulement une rampe de température similaire à celle obtenue sous irradiation. Les spectres d'absorption des composites de fer et de cobalt sont donnés à la Fig. 100 (a) et (b), respectivement. Pour les échantillons irradiés à 50 soleils, on observe l'apparition d'un pic très intense d'absorption à environ 350 nm pour les deux composites, ce qui est caractéristique de l'absorption de nanoparticules d'oxyde magnétique [153]–[155]. Afin d'évaluer l'effet de l'irradiation, nous avons mesuré des échantillons ayant subi seulement un recuit dans des conditions similaires aux dépôts irradiés. On constate alors que le recuit seul ne permet pas de générer la réduction de précurseurs et d'initier la formation de nanoparticules. En effet, pour les composites Fe/PVA, on constate clairement que le pic d'absorption des ions Fe^{3+} ne disparaît pas après recuit. On observe seulement une modification du profil qui est due à l'augmentation de l'absorption du PVA après recuit dans cette gamme spectrale. Dans le cas du composite Co/PVA, l'absorption du précurseur est extrêmement faible et il est donc difficile d'estimer si la réduction a lieu ou non, mais il est, cependant, très clair que l'on n'observe pas la formation de nanoparticules en utilisant seulement un recuit. Afin d'en savoir plus sur la nature des nanoparticules nous avons mesuré des images TEM des composites Fe/PVA et Co/PVA, qui sont données respectivement Fig. 105(c) et (d). Ces mesures se sont avérées très délicates car les deux méthodes habituelles que nous avons employées pour les composites d'or et d'argent qui sont soit la dissolution soit le dépôt d'une couche sacrificielle n'ont pas été concluantes. Il semble que la formation des nanoparticules magnétiques modifie les propriétés de la matrice qui est alors beaucoup plus résistante. On a pu néanmoins observer des

nanoparticules dans de petits fragments de polymère dans le cas du composite Fe/PVA et également des structures ayant des formes géométriques régulières, et qui sont donc probablement également des nanoparticules pour le composite Co/PVA. Ces résultats devront être confirmés par des mesures DRX. Pour ce qui concerne la nature des particules, il est très difficile de dire à ce stade s'il s'agit de nanoparticules métalliques ou d'oxydes métalliques, même si la seconde option reste la plus probable. En particulier, on s'attend à obtenir des nanoparticules d'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), ou de magnétite (Fe_3O_4) dans le cas du composite Fe/PVA.

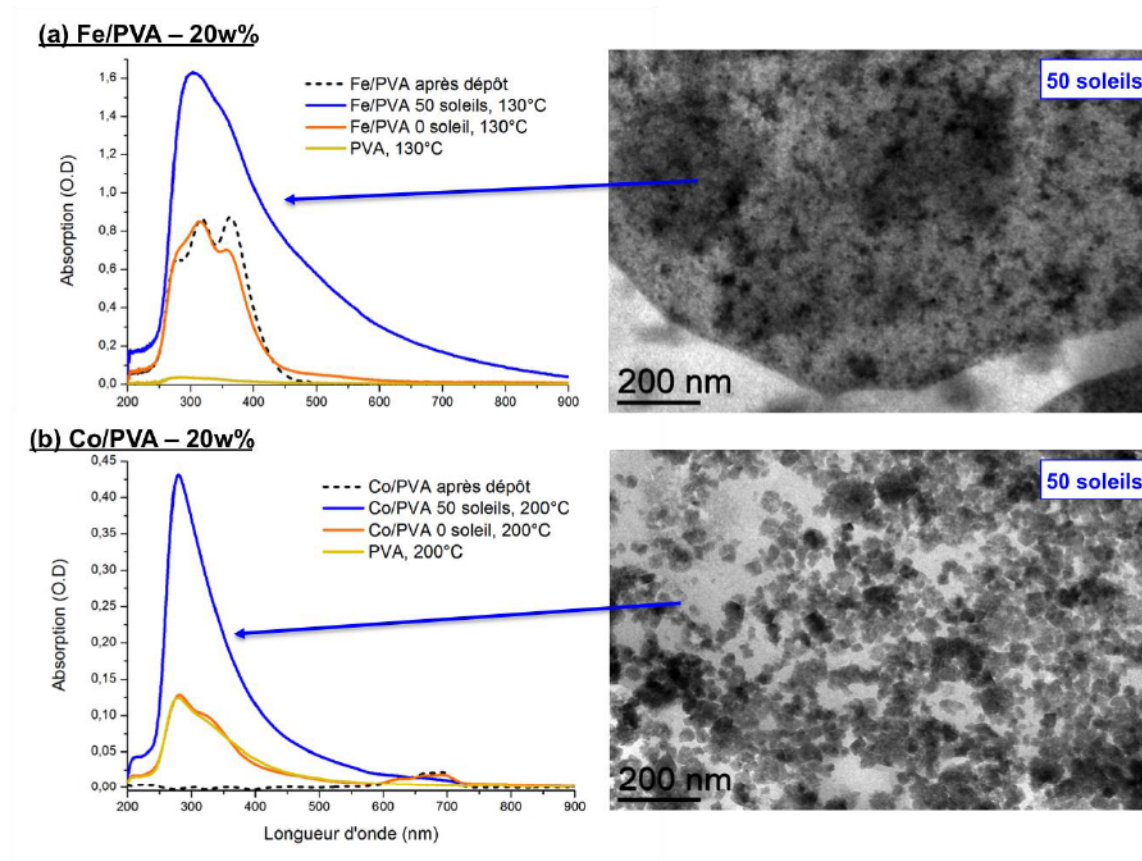


Figure 100: Spectres d'absorption des nanocomposites Fe/PVA (a) et Co/PVA (b) avant et après irradiation et/ou recuit et images TEM des échantillons irradiés.

Les résultats de cette dernière étude sont très prometteurs. En effet, nous avons tout d'abord montré qu'il est possible de synthétiser des nanocomposites magnétiques avec une approche très simple de synthèse *in situ*, et que l'utilisation du rayonnement est nécessaire, en plus du recuit, pour former des nanoparticules. De plus, la nature magnétique des nanostructures permet d'envisager de nouvelles approches de synthèse comme, par exemple, générer la croissance anisotrope et/ou l'alignement des nanostructures magnétiques en appliquant un champ magnétique externe pendant la procédure d'irradiation. Cette étude préliminaire, qui vient clore ce dernier chapitre, ouvre donc de nombreuses perspectives.

De plus, ces résultats permettent d'envisager la fabrication de matériaux hybrides en préparant des composites contenant à la fois des précurseurs de matériaux plasmoniques et magnétiques. L'étude de cette famille de matériaux relève du domaine de la magnétoplasmonique qui a pour objectif la compréhension des propriétés originales qui peuvent émerger du couplage entre plasmonique et magnétisme. Au cours de cette thèse, nous nous sommes intéressés à ce type de structures hybrides et nous avons développé une méthode de fabrication pour synthétiser un nanocomposite magnétoplasmonique. Le système sur lequel nous avons travaillé est constitué de nano-bâtonnets de cobalt avec des nanosphères d'or greffées à leurs extrémités. Ces nanostructures complexes, sont synthétisées au LPCNO (Laboratoire de Physico-Chimie des Nano-Objet, à Toulouse [156]. L'approche que nous avons utilisée est légèrement différente de celles présentées dans le manuscrit dans la mesure où les nanoparticules ne sont pas synthétisées *in situ* mais incorporées dans la matrice *a posteriori*. Nous avons, cependant, conservé notre approche générale qui consiste à utiliser un stimulus physique extérieur pour contrôler les propriétés du matériau fabriqué. De la même manière que nous avons utilisé la lumière pour influencer la synthèse *in situ*, nous avons cherché ici à générer l'alignement de ces structures anisotropes dans une matrice polymère en appliquant un champ magnétique. La fabrication et l'étude de ces systèmes complexes s'est déroulée sur une période d'environ une année, mais n'a hélas pas abouti à des résultats très satisfaisants. Les procédés développés restent néanmoins intéressants et nous jugeons utile des les présenter dans l'annexe 6.3.

5.5 Conclusion du chapitre

Nous concluons ce chapitre en revenant sur les points importants qui ont été abordés. Le premier d'entre eux est qu'il est possible de contrôler la taille des nanoparticules d'or synthétisées *in situ* dans le PMMA en ajustant le flux du rayonnement solaire. De manière plus générale, nous avons observé que l'utilisation de forts flux permet de former de très petites nanoparticules, et cela même pour de fortes fractions massiques de métal. Nous avons également pu mettre en lumière des différences significatives dans les mécanismes de croissance des nanoparticules dans les composites à base d'or ou d'argent. En effet, les cinétiques de photo-réduction et de croissance observées sont très différentes pour les deux métaux. Dans le cas de l'or, nos résultats semblent montrer que les nanoparticules se forment selon un mécanisme classique de La Mer, ce qui n'est pas le cas des composites d'argent. Pour ces derniers, la cinétique de formation plus lente et l'obtention de nanoparticules très monodispersées indiquent plutôt un mécanisme de digestion d'Oswald, qui suppose l'existence d'un effet plasmonique intervenant dans la re-dissolution des nanostructures.

Ensuite, à fort flux, nous avons pu montrer que les nanoparticules d'argent se forment de manière homogène dans l'épaisseur du film polymère alors qu'elles se localisent à la surface dans le cas de l'or. Nous avons alors observé que le changement d'environnement occasionné se traduit sur les propriétés optiques du système par un blue-shift de la résonance plasmon.

On peut souligner également un autre point intéressant qui concerne l'échantillon Au/PMMA irradié à 1 soleil. Nous avons observé sur les images TEM de cet échantillon la formation de nanoparticules de formes géométriques très spécifiques comme des cubes ou des prismes. Ceci montre qu'il existe des conditions d'irradiation qui permettent d'influencer la forme des nanoparticules, et donc dans un même temps les propriétés optiques des nanocomposites, qui en dépendent fortement. Ces conditions spécifiques d'irradiations constituent donc une perspective de recherche intéressante.

Enfin, concernant l'effet de la concentration en métal dans le système, nous avons vu qu'elle influence légèrement la taille des nanostructures, mais n'entraîne pas de modification significative des processus de formation observés sous irradiation solaire concentrée. C'est ici un point très positif qui distingue la synthèse sous irradiation de la synthèse par recuit classique, pour laquelle la concentration peut influencer fortement la morphologie finale des nanoparticules [71]. On note également la diminution de la taille moyenne des nanoparticules dans les composites d'or quand la fraction massique d'or augmente, ce qui est assez inhabituel. Cet effet est notamment intéressant pour fabriquer des nanocomposites ayant de très fortes densités de nanoparticules tout en conservant de petites tailles.

La plupart du temps, toutes ces informations n'ont pu être obtenues qu'en combinant à la fois les spectres optiques, les mesures de structures et également des simulations. Cette étude atteste du fait que ces trois composantes forment une base d'information suffisamment riche pour décrire précisément les systèmes nanocomposites et analyser les processus physiques et chimiques qui s'y déroulent. Nous avons constaté notamment que les simulations constituent un outil intéressant pour compléter notre compréhension de la structure fine des composites, qui n'est pas toujours évidente à observer par TEM ou par AFM.

Nous pouvons donc faire un point sur nos objectifs initiaux qui étaient : (1) comprendre l'influence de l'utilisation du rayonnement solaire concentré sur la synthèse de nanoparticules *in situ* dans des polymères et (2) voir comment ce type d'irradiation permet d'influer sur la morphologie de ces dernières. Il est raisonnable de dire que ces objectifs ont été partiellement remplis. En effet, notre étude a permis d'étudier et de comprendre les spécificités des mécanismes de formation des nanoparticules sous rayonnement solaire concentré et de mettre en évidence des processus inhabituels qui ne sont pas observés dans les synthèses en solution usuelles. En outre, concernant la

morphologie, on a montré qu'il est possible de contrôler la taille des nanoparticules en ajustant le flux, et qu'à faible flux, il est possible de synthétiser des nanoparticules non sphériques comme des cubes ou des prismes. Cependant, il reste d'autres paramètres très intéressants à exploiter comme le contrôle de l'état de polarisation de la lumière ou encore la gamme spectrale utilisée pour l'irradiation. Ces perspectives seront discutées plus en détail dans la conclusion.

Enfin, les résultats préliminaires que nous avons obtenus concernant la fabrication de nanocomposites magnétiques sont très prometteurs. En effet, cela permet d'envisager la synthèse de nanostructures *in situ* sous flux solaire concentré comme une approche assez générale pour la fabrication de nanocomposites. Comme on a pu le voir, l'irradiation est un élément nécessaire pour engendrer la formation des nanoparticules, qui n'a pas lieu si on utilise seulement un procédé de recuit. Par ailleurs, la nature magnétique de ces dernières permet d'envisager de nouvelles approches, comme l'application d'un champ magnétique pour contrôler à la fois leur croissance et leur anisotropie magnétique. Ceci permettrait notamment d'envisager la synthèse de nanocomposites magnétiques avec des propriétés magnétiques contrôlées et à faible coût. Enfin, le mélange de plusieurs précurseurs dans une même matrice, pourrait mener à la formation de nanocomposites hybrides, à la fois plasmoniques et magnétiques. Ce type de matériau est particulièrement intéressant pour étudier le couplage magnétoplasmonique et les propriétés qui en découlent.

Conclusion générale et perspectives

Dans cette conclusion, nous allons tout d'abord faire un bilan global des travaux qui ont été effectués. Nous reviendrons plus particulièrement sur les techniques de fabrication développées et leur intérêt, ainsi que sur les méthodes et les modèles utilisés pour le calcul des propriétés optiques des nanocomposites. Les perspectives qu'ouvrent ces recherches seront abordées au fil de l'analyse, puis nous terminerons par un bilan personnel de ces trois années de recherche.

Bilan global

Le premier point que l'on peut souligner concerne l'approche de synthèse *in situ* et ses avantages. En effet, on a pu voir que cette approche de fabrication, à la fois de par sa simplicité de mise en œuvre et sa versatilité, est une méthode puissante pour la synthèse de nanocomposites. Nous avons pu développer deux techniques de fabrication fondées sur cette méthode générale, toutes deux utilisant un rayonnement lumineux comme stimulus extérieur pour amorcer et influencer la synthèse des nanoparticules. Avant de rentrer plus dans les détails, **il faut souligner ici un premier résultat, qui est la possibilité d'utiliser une irradiation continue dans la gamme du visible pour réaliser ce type de synthèse.** Plus précisément, on a montré que la photo-réduction des précurseurs dans les films de polymère peut être initiée par une irradiation à 473 nm, ce qui n'avait jamais été observé auparavant. D'autres tests sous irradiation solaire et en présence de filtres (qui ne sont pas mentionnés dans le document) ont montré qu'il existe, cependant, une longueur d'onde de coupure, autour de 550 nm, à partir de laquelle la photo-réduction n'a plus lieu. Ces conclusions ont été obtenues pour des composites Au/PMMA et ne sont donc valables que pour cette combinaison métal/polymère. De manière générale, les mécanismes de photo-réduction observés dans le visible ne sont pas connus, et leur étude constitue donc un sujet de recherche intéressant. En effet la connaissance des processus de photo-réduction sous irradiation permettrait une analyse plus fine des phénomènes observés et certainement un meilleur contrôle lors de la synthèse des nanocomposites.

Nous allons maintenant présenter un récapitulatif des principaux attributs des deux méthodes que nous avons mises au point. Nous commençons par la 1^{ère} méthode qui concerne la formation de réseaux de nanoparticules d'or par interférométrie laser.

- **Résumé des résultats de la 1ère méthode de fabrication : organisation des nanoparticules d'or dans un film polymère par interférométrie laser**

L'objectif principal de cette approche est d'étudier comment l'utilisation d'une irradiation localisée dans l'espace peut engendrer une organisation des nanostructures synthétisées dans les films de polymère. Nous avons travaillé sur un cas standard d'organisation sous la forme de réseaux à partir d'une figure d'interférence à deux ondes. L'intérêt de ce type d'irradiation est qu'il est aujourd'hui bien maîtrisé et tout à fait applicable à de grandes surfaces si l'on dispose du matériel approprié. Notre étude a montré qu'il est possible de structurer le composite sous la forme de réseau à l'aide d'un rayonnement visible. Ce dernier point ouvre d'intéressantes perspectives pour le développement de ce type de procédés, les lasers émettant dans le visible étant significativement moins chers que les lasers UV ou pulsés, qui sont les plus souvent utilisés dans ce type d'approches (lithographie UV, par exemple). Ensuite, s'agissant de l'organisation même des nanoparticules, nous avons montré que ces dernières se localisent sous la forme de bandes périodiques, mais également que cette localisation entraîne la formation d'un réseau de surface périodique. Ce dernier effet, *a priori* inattendu, est induit par la déformation de la matrice de polymère lors de la migration et de la croissance des nanoparticules d'or qui, comme on l'a vu, ont tendance à se localiser proches de la surface. La conséquence de cela est l'apparition de propriétés de diffraction. **On obtient alors un matériau hybride qui est à la fois un réseau et un nanocomposite plasmonique. Nous avons vu que ce type de système présente des propriétés originales, comme la diffraction amplifiée par plasmons.** Pour résumer, ce type de structures permet à la fois d'influer sur la direction de propagation de la lumière grâce à la diffraction, mais également une modulation spectrale de l'amplitude de la lumière diffractée de part sa nature plasmonique. C'est donc un système original qui peut être intéressant pour différents types d'applications comme, par exemple, la réalisation de concentrateurs solaires holographiques.

Les résultats que nous avons obtenus sont donc prometteurs mais de nombreuses améliorations sont encore nécessaires pour pouvoir exploiter pleinement les capacités de ce type de systèmes. En particulier, il est nécessaire d'augmenter le rapport d'aspect des réseaux de surface pour maximiser l'efficacité de diffraction. Certains de nos résultats concernant l'effet du pas du réseau (présentés en annexe) semblent indiquer que l'augmentation du pas du réseau est une piste intéressante pour y parvenir. Cela se ferait alors au détriment de la résolution spectrale des réseaux (dispersion), mais cela ne constitue cependant pas un facteur limitant pour le type d'application envisagé. En outre, au regard des résultats obtenus via la seconde méthode de fabrication, on peut penser que le fait de chauffer les réseaux pendant la procédure d'organisation par irradiation pourrait améliorer le processus de fabrication. En effet, cela permettrait de générer la formation des nanoparticules pendant que le processus d'organisation est activé, et donc potentiellement conduire à une localisation plus précise des nanostructures. Enfin, une dernière perspective serait l'utilisation de

polymères photosensibles pour effectuer la synthèse *in situ* sous irradiation. Ces matériaux, appelés « azo-polymères », ont la particularité de pouvoir se structurer sous l'effet d'un rayonnement. Ils sont d'ailleurs très utilisés pour la fabrication de réseaux holographiques, le stockage optique de l'information ou encore en holographie. L'utilisation de ce type de matériaux comme matrice hôte dans notre procédé de fabrication pourrait donc permettre d'augmenter fortement l'amplitude des réseaux de surface formés. On peut, par exemple, envisager d'utiliser l'azo-polymère DR1 qui est un dérivé du PMMA.

Les résultats obtenus sur les réseaux ont permis de tester et de développer des approches numériques pour calculer les propriétés optiques de ce type de systèmes complexes. En effet, on a pu évaluer d'une part l'efficacité des différents modèles de Maxwell-Garnett pour décrire la réponse plasmonique des nanocomposites, mais également simuler la diffraction des réseaux grâce à l'approche RCWA. De plus, nous avons montré que la combinaison de cette méthode, avec une description des matériaux par des modèles de type milieux effectifs, est particulièrement adaptée pour modéliser les propriétés des réseaux de nanoparticules. Plus généralement, **cette approche originale, constitue un outil intéressant pour calculer les propriétés optiques de matériaux complexes** et, notamment, pour le développement de métamatériaux, dans lesquels la structuration des composites plasmoniques joue un rôle important. Concernant les modèles de Maxwell-Garnett étudiés, la comparaison des résultats de modélisation avec les mesures **a montré que c'est le modèle MMMGc (Modified-Mie-Maxwell-Garnett), qui tient compte de la distribution de taille des nanoparticules, qui donne les meilleures prédictions.** Enfin, puisque les caractérisations optiques sont beaucoup plus simples à réaliser que les mesures de structure, parfois impossibles (notamment dans des matrices dures de type SiC), on peut envisager l'utilisation de ce modèle pour estimer la distribution de taille des nanoparticules dans des nanocomposites.

- **Résumé des résultats de la 2ème méthode de fabrication : formation de nanocomposites sous irradiation solaire concentrée**

Pour la seconde approche, fondée elle aussi sur la synthèse *in situ* de nanoparticules dans des films de polymère, on a utilisé le rayonnement solaire concentré comme stimulus extérieur pour générer la formation des nanoparticules. Dans ce cas, le rayonnement permet à la fois de photo-réduire les précurseurs métalliques et de chauffer le système, ce qui engendre la formation des nanoparticules. Les différences avec l'approche précédente sont alors les suivantes :

- (1) On utilise une irradiation homogène qui n'engendre pas d'organisation spécifique dans le plan des films mais conduit à des assemblées aléatoires de nanoparticules

- (2) L'irradiation est réalisée avec une source à large spectre au lieu d'un rayonnement monochromatique
- (3) Les nanoparticules sont excitées optiquement pendant leur croissance.

La principale différence entre cette approche et la première, qui est celle que nous voulions étudier plus particulièrement, est le fait que l'on excite ici les nanoparticules à la résonance plasmon pendant leur croissance. C'est d'ailleurs en partie cette raison qui nous a conduits à utiliser le rayonnement solaire, qui couvre toute la gamme du visible, et permet une excitation systématique des plasmons dans les nanoparticules, quels que soient leurs tailles, leurs formes ou les matériaux dont elles sont constituées. Le choix de concentrer l'irradiation solaire permet de plus d'obtenir un chauffage simultané du système, et d'exciter d'autant plus fortement les plasmons. Nous avons montré que, dans ces conditions, **les mécanismes de croissance des nanoparticules d'or et d'argent dans le PVA sont très différents de ceux obtenus simplement en utilisant un recuit**, et mène à des morphologies de nanoparticules bien distinctes. **De plus, dans certain cas, comme pour le couple Au/PMMA ou dans le cas de composites magnétiques, l'irradiation est nécessaire pour initier la formation des nanoparticules.** D'un point de vue global, on a montré que l'utilisation du rayonnement solaire concentré permet de former des nanoparticules plus petites et, dans le cas de l'argent, extrêmement monodispersées. On a également compris que **la variation du flux d'irradiation est un moyen de contrôler la taille moyenne des nanoparticules fabriquées.** Enfin, à faible flux, on a constaté une modification de la forme des nanoparticules synthétisées, avec en particulier l'apparition de nanocubes et de nanoprismes.

On a donc répondu en partie à nos objectifs concernant cette 2^{ème} approche, qui étaient de comprendre l'influence de l'irradiation pendant la formation des nanoparticules et de voir comment on peut l'utiliser pour agir sur la morphologie de ces dernières. Par ailleurs, on a vu que l'analyse et l'interprétation des résultats est souvent complexe et que seules des simulations précises permettent de conclure quant à la nature des effets observés. Concernant le contrôle des propriétés optiques des nanocomposites, l'utilisation de l'argent permet d'obtenir une résonance plasmon autour de 400 nm alors qu'elle peut varier entre 520 et 600 nm pour les composites d'or. **Il reste donc encore un vrai challenge pour contrôler plus finement la position de la résonance plasmon des composites et ainsi pouvoir l'adapter aux besoins des applications.** Pour y parvenir, nous disposons de nombreux leviers qui restent encore à explorer et qui constituent des perspectives de recherche très prometteuses. En effet, après cette première étude exploratoire, qui nous a permis d'acquérir une compréhension globale de l'effet de l'irradiation, on peut maintenant envisager de complexifier la nature du rayonnement utilisé. Toujours en s'inspirant d'autres travaux sur la

synthèse assistée par plasmon, une des premières possibilités qui s'offrent à nous est l'étude de la gamme spectrale utilisée pour l'irradiation. En effet, il a été montré, par exemple, qu'il est possible de contrôler la taille de nanoprismes d'argent synthétisés sous irradiation en faisant varier la longueur d'onde du rayonnement utilisé. Dans le même esprit, il serait intéressant d'utiliser des filtres de couleur pour vérifier si le fait de sélectionner seulement une gamme spectrale donnée permet d'influer sur la croissance des nanoparticules. Dans la pratique, cela soulève le problème de la photo-réduction qui, comme on l'a mentionné, n'a lieu qu'en dessous de 550 nm. On peut cependant imaginer un protocole en deux étapes où l'on commence par une irradiation de courte durée avec le spectre solaire complet afin d'engendrer la photo-réduction, avant d'ajouter un filtre pour la phase de croissance des nanoparticules.

Une autre alternative qui nous semble encore plus prometteuse, est l'utilisation d'un rayonnement solaire polarisé, *i.e.* dont la direction du champ électrique est fixe. En effet, le fait que les nanoparticules soient relativement immobiles dans la matrice polymère (comparé aux synthèses en solution) permet d'envisager d'utiliser la polarisation de la lumière comme un outil pour influencer sur leur croissance en générant des points chauds dans une direction bien spécifique. Ce concept de croissance anisotrope sous irradiation polarisée est illustré à la Fig. 101.

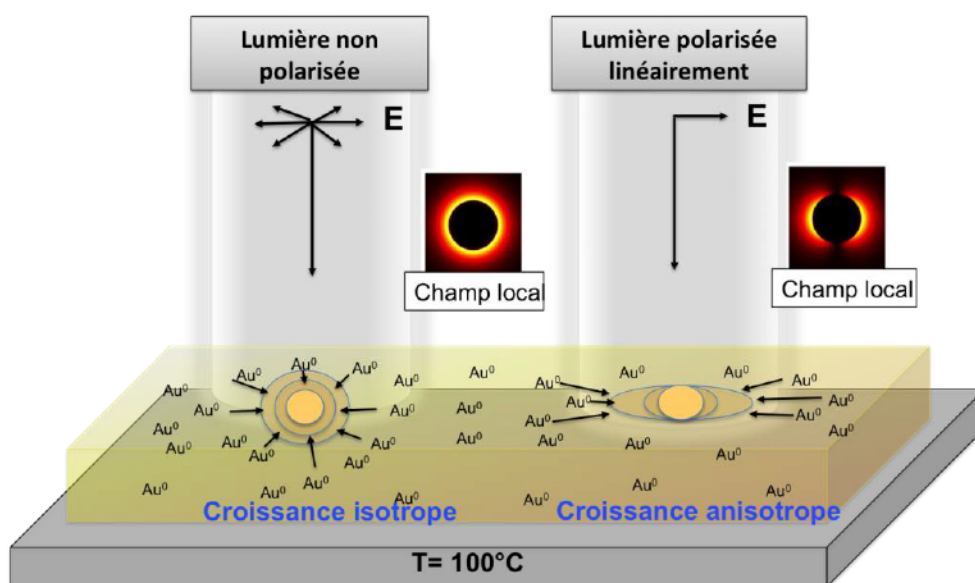


Figure 101: Illustration des différences que pourrait engendrer l'état de polarisation de la lumière sur la croissance des nanoparticules dans le film de polymère. A gauche, une croissance isotrope en lumière non-polarisée et à droite une croissance anisotrope en lumière polarisée.

Lorsque l'on utilise une lumière non polarisée, on excite des plasmons dans la nanoparticule dans toutes les directions, de telle manière que l'on obtient une amplification locale du champ tout autour

de la nanoparticule. Dans ce cas, la photochimie initiée à la surface par effet plasmon sera la même dans toutes les directions et on s'attend alors à une croissance isotrope des particules. Dans le cas d'une lumière linéairement polarisée, l'oscillation du nuage électronique dans la nanoparticule s'effectue selon une direction bien précise, qui correspond à la position des points chauds. On peut alors supposer que la croissance sera plus rapide dans ces zones de fort champ électrique (où la température est potentiellement plus élevée) et ainsi **générer une croissance anisotrope des nanoparticules**. On formerait alors des nano-bâtonnets pour lesquels la position de la bande plasmon dépend directement de leur rapport d'aspect. Contrôler ce paramètre permettrait donc d'ajuster précisément les propriétés optiques du système. De plus, on obtiendrait des nanoparticules toutes alignées dans la direction de polarisation de la lumière, ce qui constitue un nouveau degré de contrôle. On s'attend alors à l'émergence de nouvelles propriétés optiques intéressantes comme, notamment, une forte dépendance des propriétés de transmission en polarisation.

D'un point de vue plus général, l'ensemble des résultats que nous avons obtenus sur les composites plasmoniques, mais aussi magnétiques, semblent indiquer que **la synthèse par irradiation solaire concentrée constitue une approche assez universelle pour la fabrication de nanocomposites métalliques ou d'oxydes métalliques**. Ceci ouvre un grand champ de possibilités, notamment, pour ce qui est de la combinaison des matériaux et de leurs propriétés, en incorporant plusieurs précurseurs dans la matrice de polymère. On peut envisager, par exemple, **la synthèse de nanocomposites magnétoplasmoniques** en incorporant à la fois des précurseurs de métaux nobles et de matériaux magnétiques. En outre, les températures de synthèse utilisées offrent **la possibilité d'appliquer des champs magnétiques pendant la croissance des nanoparticules et donc potentiellement de contrôler l'anisotropie magnétique du système**.

Le mélange de précurseurs de plusieurs natures peut également engendrer la formation de structures originales comme, par exemple, des nanoparticules cœur-coquille. C'est d'ailleurs un résultat auquel on peut s'attendre dans le cas d'un mélange or/argent/PVA, la cinétique de croissance de l'argent étant plus lente que celle de l'or dans ce polymère. Enfin, on peut également étudier l'influence de la matrice, sachant qu'il existe une très grande diversité de polymères potentiels pour ce type de synthèse. On peut, par exemple, penser à des polymères semi-conducteurs, comme ceux qui sont utilisés pour la fabrication de cellules solaires organiques. Les excitons formés dans ce type de polymère sous irradiation pourraient avoir une influence significative sur les mécanismes d'oxydo-réduction qui gouvernent la photo-réduction et sur la formation des nanoparticules *in situ*. Par ailleurs, l'ajout de nanoparticules dans ce type de cellules solaires permet d'augmenter leur rendement, et notre technique de fabrication semble particulièrement intéressante pour ce domaine de recherche.

Bilan personnel

Ces trois années de recherche, bien qu'éprouvantes, furent pour moi intenses et captivantes. Je pense que j'ai eu la chance de faire de la recherche d'une manière qui n'est hélas plus toujours possible, c'est-à-dire en étant guidé par la curiosité et l'imagination et non pas par les contraintes lourdes dictées par les modes de financements actuels du monde académique. La nouveauté du sujet et l'absence de dispositifs expérimentaux préexistants m'ont laissé un champ libre important et j'ai pu vraiment expérimenter ce qu'est la recherche au sens de l'exploration.

J'ai, par ailleurs, eu la chance d'avoir des encadrants qui m'ont fait confiance et qui m'ont laissé la liberté de prendre des initiatives. Je pense que cette autonomie m'a permis d'apprendre énormément et je ressors de ces trois années avec des acquis solides, autant du point de vue expérimental que théorique.

J'espère désormais pouvoir continuer la recherche dans ce domaine mais également m'ouvrir à d'autres sujets. Il y en a tellement...

Alors que cette thèse se termine, je vais maintenant débiter une nouvelle phase de recherche, beaucoup plus hasardeuse, qui est la recherche d'un emploi stable en accord avec mes contraintes familiales, ce qui dans notre monde actuel, est toute une aventure !

6 Annexes

6.1 Réseaux de nanoparticules d'or : effet des paramètres expérimentaux

Cette annexe regroupe une partie des résultats obtenus lors de l'étude de la fabrication des réseaux de nanoparticules d'or par interférométrie laser et qui n'ont pas été présentés dans le texte principal. On y trouve une étude de l'effet du mode de recuit sur la formation des nanoparticules et l'effet du pas de la figure d'interférence sur la formation des réseaux, pour des composites Au/PVA, ou encore l'effet d'une irradiation à fort flux sur un composite Au/PMMA.

6.1.1 Effet de la température et du mode de recuit

Afin de comprendre l'effet de la température en elle-même, nous avons fait des tests sur un échantillon à 10w% dans le PVA, en effectuant des recuits à 100°C, 150°C et 200°C sur plaque chauffante. Aucune différence n'est vraiment observée entre 100°C et 150°C, mais on forme de grosses structures cristallines à partir de 200°C. La température que nous avons utilisée lors des études présentées dans le chapitre 5 semble donc être relativement optimale. Il est intéressant, cependant, d'essayer d'autres procédés de recuit. Nous avons effectué quelques essais avec la méthode RTA (Rapid Thermal Annealing). Le principe de cette technique consiste à utiliser un chauffage par irradiation de l'échantillon avec une lampe halogène très puissante. Le dispositif expérimental est présenté à la Fig.102.

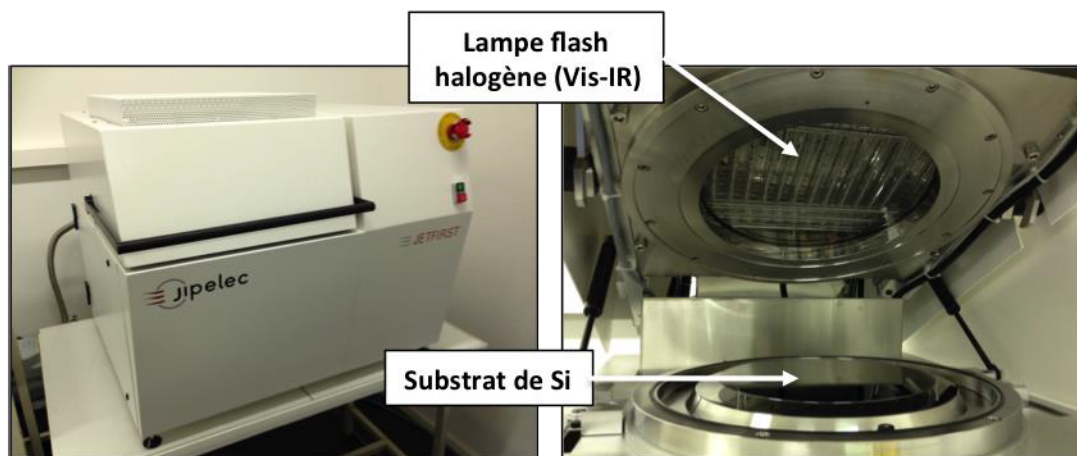


Figure 102 : Vue d'ensemble du dispositif RTA (à gauche) et vue de l'intérieur avec la lampe flash et la zone où est positionné le substrat (à droite).

Nous avons choisi cette méthode car nous souhaitons étudier l'effet d'un recuit très rapide sur la structuration des réseaux. En effet, on peut imaginer que lors d'un recuit long, l'organisation

spatiale, qui a été inscrite au cours du processus d'irradiation avec la figure d'interférence, risque d'être détériorée, et on diminue dès lors la qualité de l'organisation des nanoparticules. La méthode RTA, initialement développée pour effectuer des recuits rapides à très haute température de substrats de silicium, paraissait donc appropriée pour effectuer des recuits rapides des réseaux. Deux échantillons Au/PVA avec un pourcentage de masse de 10% ont été préparés et irradiés dans les mêmes conditions (jusqu'au maximum du profil de diffraction). On a effectué un recuit à 150°C dans les deux cas. Le recuit sur plaque dure 3 min (dont 2 minutes de montée en température) alors que le recuit en RTA dure 40 secondes (dont 10 secondes de montée en température). Les spectres et les images AFM des réseaux obtenus pour un recuit classique sur plaque et en utilisant la méthode RTA sont donnés Fig. 103.

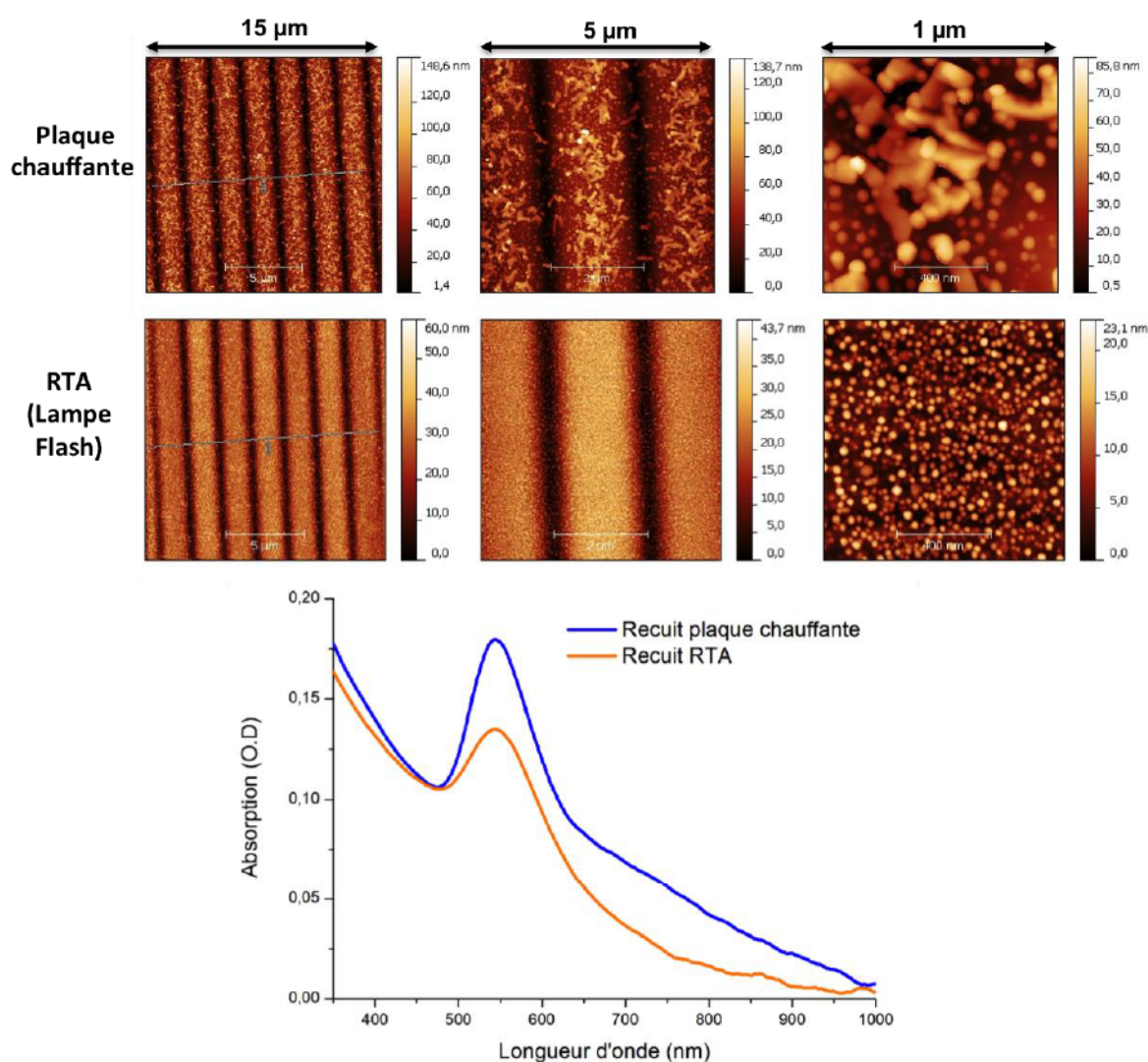


Figure 103: Spectres d'absorption et images AFM des échantillon Au/PVA à 10% recuit sur plaque chauffante ou avec la méthode RTA.

On remarque une différence notable entre les deux échantillons en termes de forme et de taille des nanoparticules. Le recuit RTA semble favoriser la formation de petites nanoparticules (10-20 nm),

relativement monodispersées en taille et distribuées de manière très homogène. Dans le cas du recuit sur plaque, les nanoparticules sont plus grosses et on observe également la formation d'agrégats filamenteux, comme si les nanoparticules avaient fusionné. Ce phénomène, qui n'avait pas été observé auparavant, conforte l'hypothèse de la formation des nanoparticules dans la pellicule d'eau à la surface des films. L'image donne l'impression que les nanoparticules sont comme liées par une gangue de polymère au-dessus de la surface. Cela nécessite une mobilité importante des espèces, seulement possible dans la couche d'eau. Finalement, l'utilisation d'un recuit rapide ne semble pas avoir d'intérêt majeur sur la formation des réseaux et donc sur l'organisation des nanoparticules. En effet, les profils des réseaux formés dans les deux cas sont très similaires.

Cette étude, qui était initialement destinée à améliorer la qualité des réseaux nous a donc permis de mettre en évidence un nouvel effet, à savoir l'effet d'un fort flux d'irradiation sur la formation des nanoparticules. On retrouve ici un des effets qui a été mis en avant lors de l'étude de la seconde méthode de fabrication et la possibilité de contrôler la taille des nanoparticules en faisant varier le flux d'irradiation solaire.

6.1.2 Effet du pas du réseau

Afin d'étudier l'effet du pas du réseau, nous avons préparé des échantillons Au/PVA à 5w% et les avons irradiés avec une figure d'interférence ayant des pas $\Lambda = 1 \mu m$ et $\Lambda = 2 \mu m$. Les durées d'irradiation ont été choisies de manière à correspondre au maximum des profils d'intensité de diffraction, soit 900 s pour le réseau à $1 \mu m$ et 1600 s pour le réseau à $2 \mu m$. Afin d'évaluer l'effet de la structuration, on a également irradié les échantillons avec un faisceau gaussien pendant les mêmes durées. Les spectres d'absorption de ces échantillons et les profils de surface des réseaux mesurés par AFM sont donnés à la Fig. 104.

D'abord, on constate que le procédé de fabrication fonctionne également bien en utilisant un pas de $1 \mu m$, avec la formation d'un réseau de surface très homogène ayant un profil sinusoïdal. Si on compare maintenant les profils entre eux, on voit que l'amplitude du réseau avec un pas de $2 \mu m$ est beaucoup plus élevée que celle avec un pas de $1 \mu m$. Ceci peut s'expliquer par le fait que la formation du réseau est induite dans un premier temps par la migration des précurseurs métalliques lors de la photo-réduction, qui sont ensuite transformés localement en nanoparticules pendant le recuit. En conséquence, la quantité d'or qui s'accumule dans une bosse du réseau est significativement plus importante lorsque l'on double le pas, ce qui permet la formation d'un réseau de plus grande amplitude. Ceci constitue une information intéressante pour optimiser les réseaux. En effet, cela montre qu'il est sans doute possible d'augmenter l'amplitude des réseaux en utilisant des pas encore plus élevés, ce qui présente une perspective de recherche intéressante.

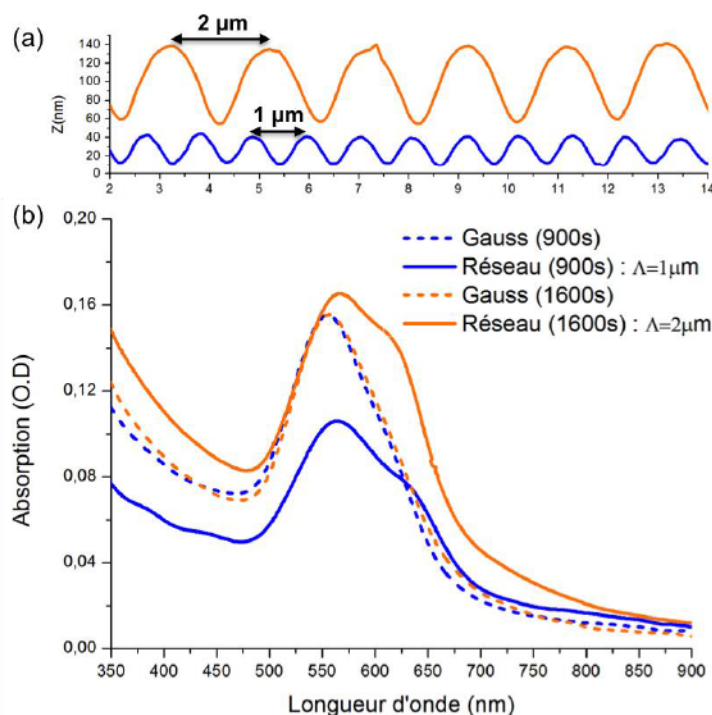


Figure 104: (a) Profil AFM des réseaux avec un pas de 1 μm et 2 μm et (b) Spectres des réseaux correspondants et des zones irradiées pendant des durées identiques à celles des réseaux mais avec un faisceau gaussien.

Les propriétés plasmoniques des réseaux de nanoparticules sont très similaires quel que soit le pas considéré, avec un maximum de la résonance plasmon à 565 nm et un épaulement autour de 630 nm. On observe, cependant, une augmentation de l'amplitude de l'absorption pour le réseau à 2 μm qui s'explique par le fait que la quantité de lumière diffractée par ce réseau est plus importante, ce qui augmente les pertes en transmission à incidence normale. Cela peut également être dû à la durée d'irradiation, qui est plus faible pour le réseau à 1 μm , et qui ne permettrait donc pas à la totalité du sel d'être photo-réduit. On constate cependant que l'amplitude de la résonance est identique pour les zones irradiées de manière homogène, ce qui signifie que la réduction est complète après recuit. Les différences sont donc bien dues à la diffraction.

Maintenant, nous analysons les propriétés de diffraction de ces deux réseaux en mesurant leurs cartes d'efficacité de diffraction, qui sont données à la Fig. 105. Nous avons également inclus les images AFM des deux réseaux pour visualiser la différence de pas. En accord avec la loi des réseaux, on observe une importante modification de la gamme angulaire correspondant au premier ordre diffracté qui va de 10 à 30° pour le réseau à 2 μm et de 20 à 60° pour le réseau à 1 μm , sur la gamme 350-900 nm. Concernant l'effet d'amplification par plasmon, comme on peut s'y attendre, on constate qu'il persiste pour le réseau avec un pas de 1 μm .

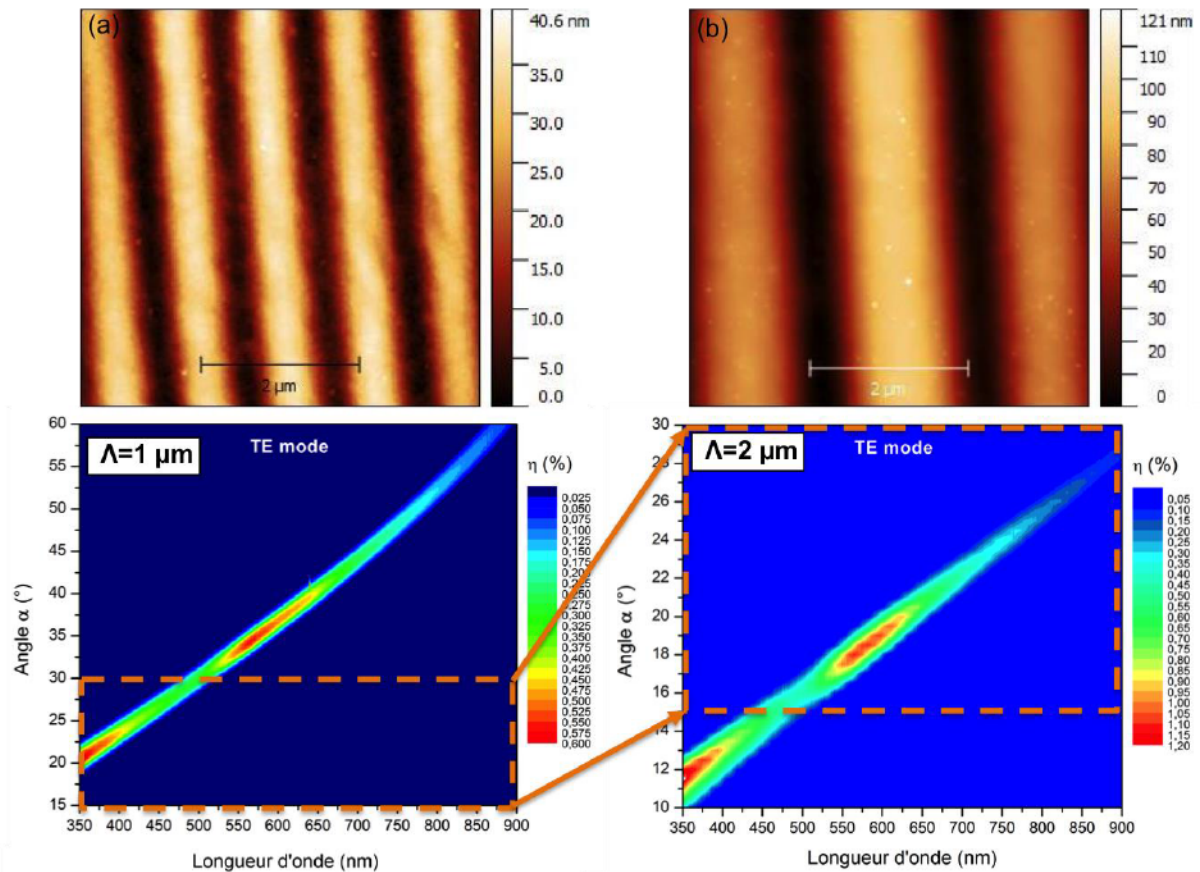


Figure 105: Images AFM et cartes d'efficacité de diffraction des réseaux avec des pas respectifs de 1 μm et 2 μm .

Pour conclure, cette étude montre qu'il est certainement possible d'envisager la fabrication de réseaux d'amplitude plus importante mais en considérant des pas de réseau également plus importants, typiquement de 5 à 10 μm . On peut alors espérer atteindre des hauteurs de réseau suffisamment élevées en vue des applications. La perte de résolution angulaire occasionnée par l'augmentation du pas des réseaux limitera cependant le domaine d'application envisageable.

6.1.3 Effet du flux d'irradiation sur des composites Au/PMMA

Pour l'étude de l'effet du flux d'irradiation, nous avons été limités par le laser qui a une puissance totale de 50mW. Cela nous oblige à travailler à des flux inférieurs à 150 mW/cm^2 , si on souhaite conserver une taille de zone irradiée raisonnable pour pouvoir effectuer des caractérisations fiables. Des essais ont été menés à 50, 100, et 150 mW/cm^2 en fin de thèse sur un film à 10w%, et aucune différence significative n'a été observée sur la morphologie finale des réseaux. Seule la cinétique de photo-réduction, et donc les profils de diffraction mesurés pendant l'irradiation sont différents. C'est un résultat auquel on pouvait s'attendre au regard de la faible différence entre les flux lumineux utilisés. Durant la phase exploratoire, nous avons cependant

travaillé avec des flux beaucoup plus importants, de l'ordre de 1000 mW/cm², en focalisant le faisceau sur de plus petites surfaces. La contrepartie est le fait qu'il est alors beaucoup plus difficile d'effectuer les caractérisations optiques et structurales avec précision. De plus, nous travaillons alors avec l'autre polymère étudié dans cette thèse, qui est le PMMA, et avec des concentrations massiques en or élevées allant de 10 à 30 % en masse. On observe alors un comportement très différent de celui obtenu à plus faible flux. En effet, après l'étape de photo-réduction, les nanoparticules se forment directement sous irradiation laser sans avoir besoin d'effectuer le recuit. Ce principe est illustré à la Fig. 106(a).

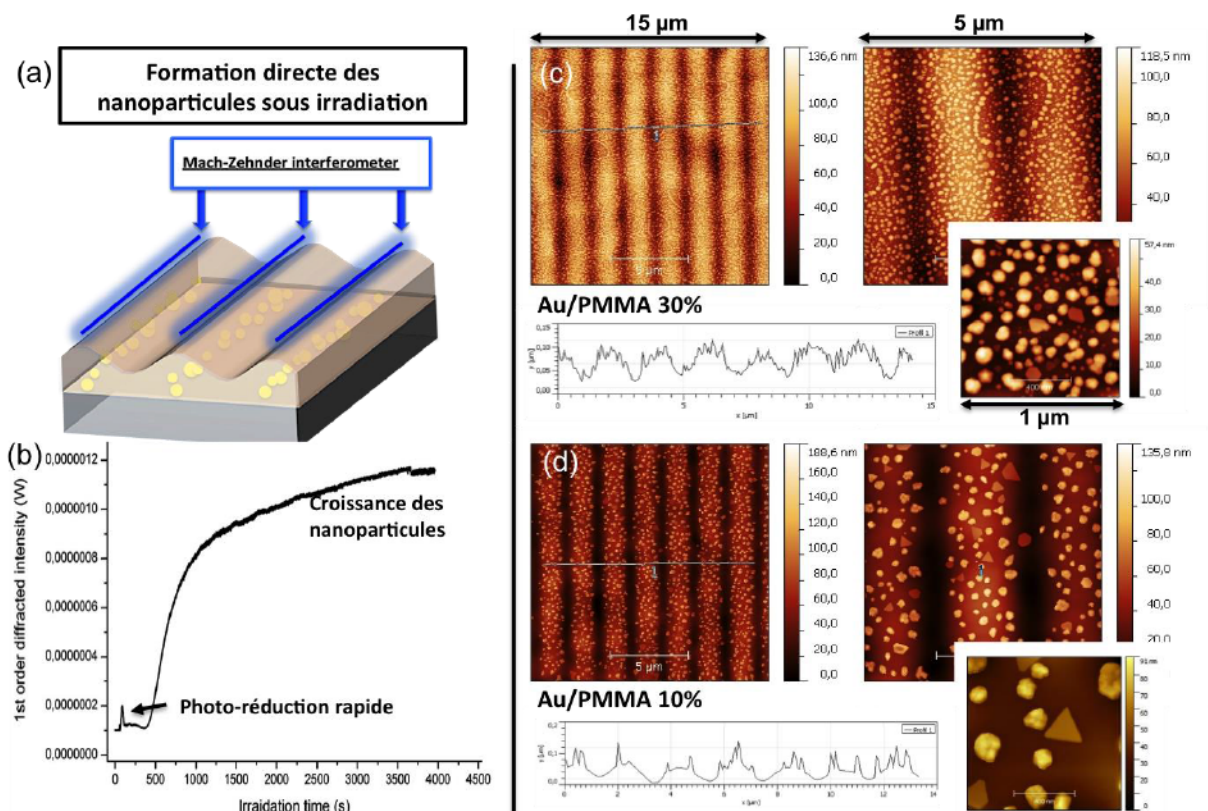


Figure 106: (a) Principe de la synthèse directe sous irradiation laser à fort flux. (b) Exemple de profil de diffraction mesuré pendant l'irradiation. (c) et (d) : exemples de réseaux synthétisés par cette méthode pour des composites Au/PMMA avec des ratios respectifs de 30w% et 10w%.

Cet effet est clair sur les profils d'intensité de diffraction sur lesquels on mesure un premier pic (dont la forme est d'ailleurs similaire à celui de l'échantillon à 20w% présenté à la section 4.2.1) et qui disparaît rapidement après un temps très court, de l'ordre de la minute. Quelques minutes plus tard, l'intensité de diffraction se met à augmenter de manière significative alors que commence la formation des nanoparticules. Un exemple de profil est donné en Fig. 106(b). L'augmentation est très rapide au début puis se stabilise progressivement. On peut supposer que l'utilisation d'un flux élevé permet de chauffer localement le film polymère et d'engendrer la nucléation et la formation des

nanoparticules. De plus, à mesure qu'elles se forment, ces dernières vont également jouer le rôle d'absorbeur et donc contribuer à l'augmentation de la température par chauffage plasmonique. On peut aussi penser que les nanoparticules jouent également le rôle de catalyseur dans le processus de formation. Les images AFM des réseaux obtenus après 1h d'irradiation sont données en Fig 106.(c) et (d) pour des échantillons à 30w% et 10w%. Comme on peut le voir, on forme bien un réseau de nanoparticules mais de tailles sensiblement plus élevées que dans le cas du PVA. On remarque également l'apparition de formes bien particulières comme des prismes et des polygones. Concernant l'organisation spatiale, la séparation entre les bandes de nanoparticules est bien marquée à 10w% mais commence à disparaître à 30w%. Les amplitudes des réseaux de surface formés sont faibles, de l'ordre de 20-30 nm. On obtient donc un nanocomposite final qui a des caractéristiques assez différentes de celles obtenues pour le PVA avec les procédures d'irradiation et de recuit séparées.

Pour conclure, cette étude montre qu'il est possible de former directement les nanoparticules par irradiation à fort flux. Ceci constitue une perspective très intéressante qui n'avait jusqu'alors jamais été observée pour la fabrication de composites Au/PMMA sous un rayonnement laser continu dans le spectre visible. Ces résultats permettent d'envisager l'utilisation d'un rayonnement laser focalisé pour faire de l'écriture directe de nanoparticules dans un polymère. Ce type d'approche pourrait être intéressant pour la fabrication de circuits optiques ou de métamatériaux.

6.2 Simulations des propriétés optiques des réseaux : optimisations des paramètres

Cette annexe donne les détails de la procédure d'optimisation des paramètres de simulations des réseaux selon le protocole proposé au chapitre 4, à la section 4.3.2.

6.2.1 Détermination du paramètre h_1

La première étape est d'ajuster le paramètre h_1 . Nous l'avons fait varier entre $h_1 = h_R$, qui est le cas où la totalité des nanoparticules se trouvent exactement dans l'épaisseur du réseau de surface, et $h_1 = h$, soit l'épaisseur totale de la couche. Les résultats pour les réseaux à 3w%, 5w% et 10w% sont donnés à la Fig. 107. Nous avons fait le choix d'utiliser le modèle MMMGc afin de limiter le nombre de courbes à présenter mais également car c'est le modèle qui a donné les meilleurs résultats dans l'étude précédente.

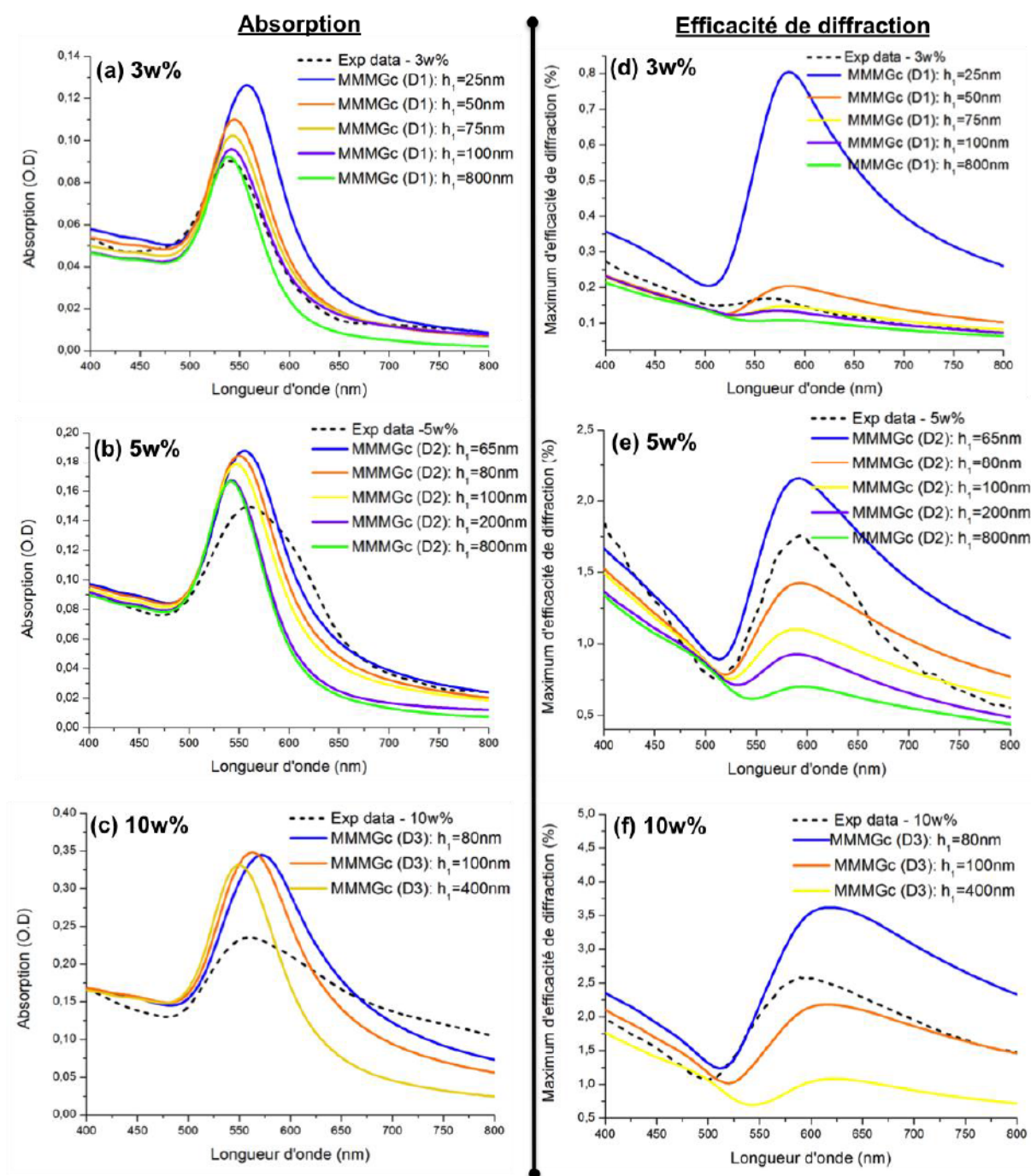


Figure 107 : Spectres d'absorption (à gauche) et d'efficacité de diffraction (à droite) pour les réseaux à 3w%, 5w% et 10w% (de haut en bas). Comparaison entre les données expérimentales (traits pointillés) et les données simulées via le code GD-calc avec le modèle MMMGc et pour différentes valeurs du paramètre h_1 (traits pleins). Les distributions de taille utilisées sont celles de la Fig.74.(d).

Pour le réseau 3 w%, la valeur optimale semble être $h_1(3w\%) = 100$ nm, ce qui correspond à une fraction volumique $f' = 1.74\%$. C'est cette valeur qui permet d'obtenir le meilleur accord entre théorie et expérience. Par ailleurs, cette première simulation de l'efficacité de diffraction est

satisfaisante dans la mesure où elle permet de reproduire assez fidèlement le spectre expérimental. De plus, il est intéressant de noter la très forte augmentation de l'efficacité de diffraction qui est observée dans le cas où la totalité des nanoparticules se trouve dans le réseau ($h_1 = h_R = 25$ nm), et au contraire, l'absence de profil résonant de la diffraction dans le cas où les nanoparticules sont réparties dans toute la couche. Cette constatation est en parfait accord avec l'hypothèse que nous avons avancée précédemment pour expliquer l'effet de diffraction amplifiée par plasmon. En effet, on constate ici que l'augmentation de la diffraction dans la zone de la résonance plasmon est bien due à la présence des nanoparticules.

Pour le réseau à 5w%, c'est la valeur $h_1(5w\%) = 80$ nm, correspondant à une fraction volumique $f' = 5.45\%$, qui permet la meilleure prédiction de l'efficacité de diffraction. On constate cependant une différence significative entre les spectres d'absorption simulés et le spectre expérimental, quelle que soit la valeur de h_1 utilisée. Ceci est certainement dû au fait que la distribution de taille considérée (D2) n'est pas représentative des nanoparticules présentes dans le réseau. La valeur de l'absorption au dessus de 600 nm pour la valeur $h_1 = 80$ nm est en revanche en bon accord avec l'expérience, ce qui tend à confirmer la fiabilité de l'ajustement.

Enfin, pour le réseau à 10w%, le modèle et la distribution de taille utilisée ne permettent pas de simuler correctement les spectres d'absorption quelle que soit la valeur de h_1 utilisée. Ces différences sont dues au fait que ce réseau, contrairement aux autres, se caractérise par une forte présence de nanoparticules à la surface, ce qui peut modifier fortement la réponse plasmonique du système. On se réfère donc aux spectres d'efficacité de diffraction qui montrent que c'est la valeur $h_1(10w\%) = 100$ nm, qui correspond à une fraction volumique $f' = 9.07\%$ qui semble donner les meilleurs résultats. On constate par ailleurs que la fraction volumique f' (après normalisation) devient très élevée, de telle sorte que la validité des modèles MGc et MMMGc est questionnable, et l'utilisation du modèle MGTc, adapté à des fortes concentrations en inclusion, serait plus appropriée en théorie. On trace donc les résultats obtenus pour ces trois modèles pour le réseau à 10w% dans la Fig.108.

On peut noter plusieurs choses. La position du maximum de la résonance pour les modèles MGTc et MMMGc est centrée à environ 562 nm pour les deux modèles, mais pour différentes raisons. En effet, pour le modèle MGTc, le shift du maximum par rapport au modèle MGc est induit par une meilleure prise en compte des interactions alors qu'il est essentiellement dû à des effets de taille dans le cas du modèle MMMGc. Enfin, on constate que le modèle MGTc ne permet pas de meilleures prédictions que le modèle MMMGc pour les spectres d'absorption. On constate au contraire que les prédictions de l'efficacité de diffraction sont meilleures pour les modèles MGc et MGTc par rapport au modèle MMMGc. On obtient donc ici des conclusions assez contradictoires, qui montrent que la façon dont on modélise le système n'est certainement plus adaptée et nécessite d'être revue. Nous

reviendrons donc sur le cas de l'échantillon à 10w% à la fin de cette étude. En attendant, nous continuons notre protocole en ajustant maintenant de manière précise l'amplitude des réseaux considérée dans les simulations.

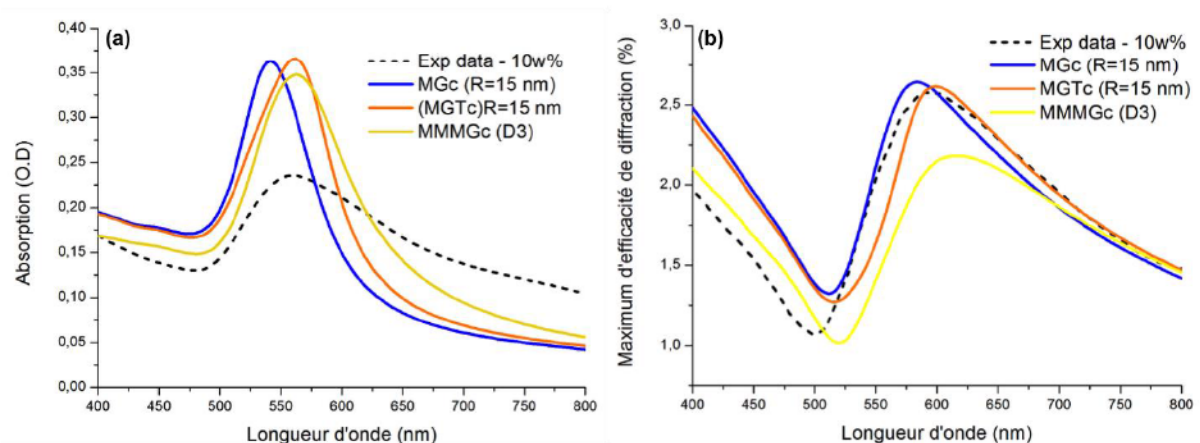


Figure 108: (a) Spectres d'absorption et (b) spectres d'efficacité de diffraction pour l'échantillon à 10w%. Comparaison entre les modèles MGc, MGTc et MMMGc. La distribution D3 est donnée en Fig.76.(d).

6.2.2 Ajustement précis de l'amplitude des réseaux

On ajuste maintenant le paramètre h_R qui influence essentiellement l'amplitude de l'efficacité de diffraction. L'ensemble des simulations sont effectuées dans un premier temps en considérant les valeurs optimales de h_1 pour chaque concentration, soit respectivement $h_1(3w\%) = 100$ nm, $h_1(5w\%) = 80$ nm et $h_1(10w\%) = 100$ nm. Les résultats sont donnés à la Fig.109. Premièrement, on peut faire une remarque globale : les faibles variations de h_R , à h_1 fixé, n'ont quasiment aucune influence sur les spectres d'absorption. C'est un comportement normal dans la mesure où ces variations ne génèrent que de très faibles modifications de la fraction volumique. On focalisera donc l'analyse sur les spectres d'efficacité de diffraction.

Du point de vue de la diffraction, l'effet général de l'augmentation de l'amplitude du réseau se traduit par un accroissement global de l'efficacité de diffraction. On peut noter d'ailleurs que contrairement à l'absorption, l'efficacité de diffraction est très sensible aux variations de ce paramètre. Même si c'est un résultat logique dans la mesure où la structuration de surface est responsable de la diffraction, les augmentations observées sont considérables même pour de faibles variations de h_R . Pour les réseaux à 3w% et 5w%, les amplitudes de réseau optimales pour tous les modèles sont respectivement $h_R(3w\%) = 27.5$ nm et $h_R(5w\%) = 68$ nm, ce qui est très proche des valeurs expérimentales. Pour l'échantillon à 10w%, on a présent é les résultats pour les modèles MGTc et MMMGc. On constate que la valeur optimale est $h_R(10w\%) = 80$ nm dans les deux cas.

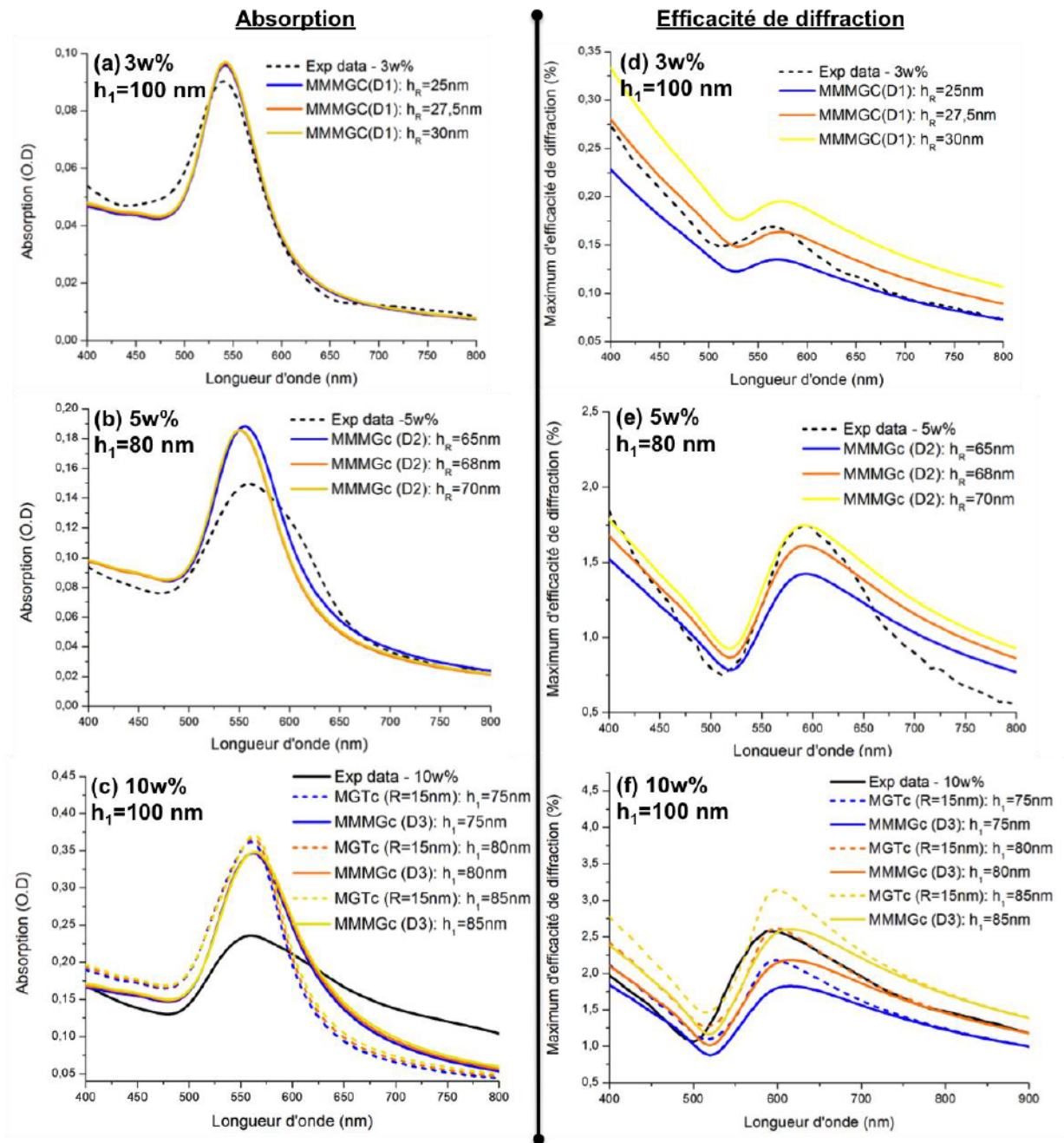


Figure 109 : Spectres d'absorption (à gauche) et d'efficacité de diffraction (à droite) pour les réseaux à 3w%, 5w% et 10w% (de haut en bas). Comparaison entre les données expérimentales (en noir) et les données simulées via le code GD-calc avec le modèle MMMGc et pour différentes valeurs du paramètre h_R (en couleurs). La colonne de gauche correspond aux spectres. Les distributions de taille utilisées sont celles de la Fig.76.(d). Les résultats obtenus avec le modèle MGTc sont également donnés aux spectres (c) et (f) de l'échantillon à 10w%.

6.2.3 Ajustement de la distribution de taille

La dernière étape concerne l'ajustement de la distribution de taille des nanoparticules. En effet, on a pu voir jusqu'à présent que l'ajustement des paramètres h_1 et h_R n'a eu que peu d'influence sur le profil de la résonance plasmon des réseaux. On constate en particulier une différence significative avec les spectres d'absorption expérimentaux à 5w% et 10w%. Ceci laisse supposer que lors de la fabrication des réseaux, la localisation de l'or lors du processus de photo-réduction a une influence sur la morphologie des nanoparticules. On s'attend en particulier à obtenir des nanoparticules plus grosses pour ces deux concentrations, ce qui serait en accord avec la tendance des spectres expérimentaux, dont la résonance est plus large et décalée vers le rouge. On refait donc les simulations en utilisant des distributions de tailles centrées sur de plus grands rayons et avec un écart type important. Chaque ratio Au/PVA sera traité séparément. On commence par l'échantillon à 3w% pour lequel les résultats sont donnés à la Fig.110. Pour chaque concentration, les différents paramètres utilisés pour effectuer les simulations sont résumés sur la figure en (c).

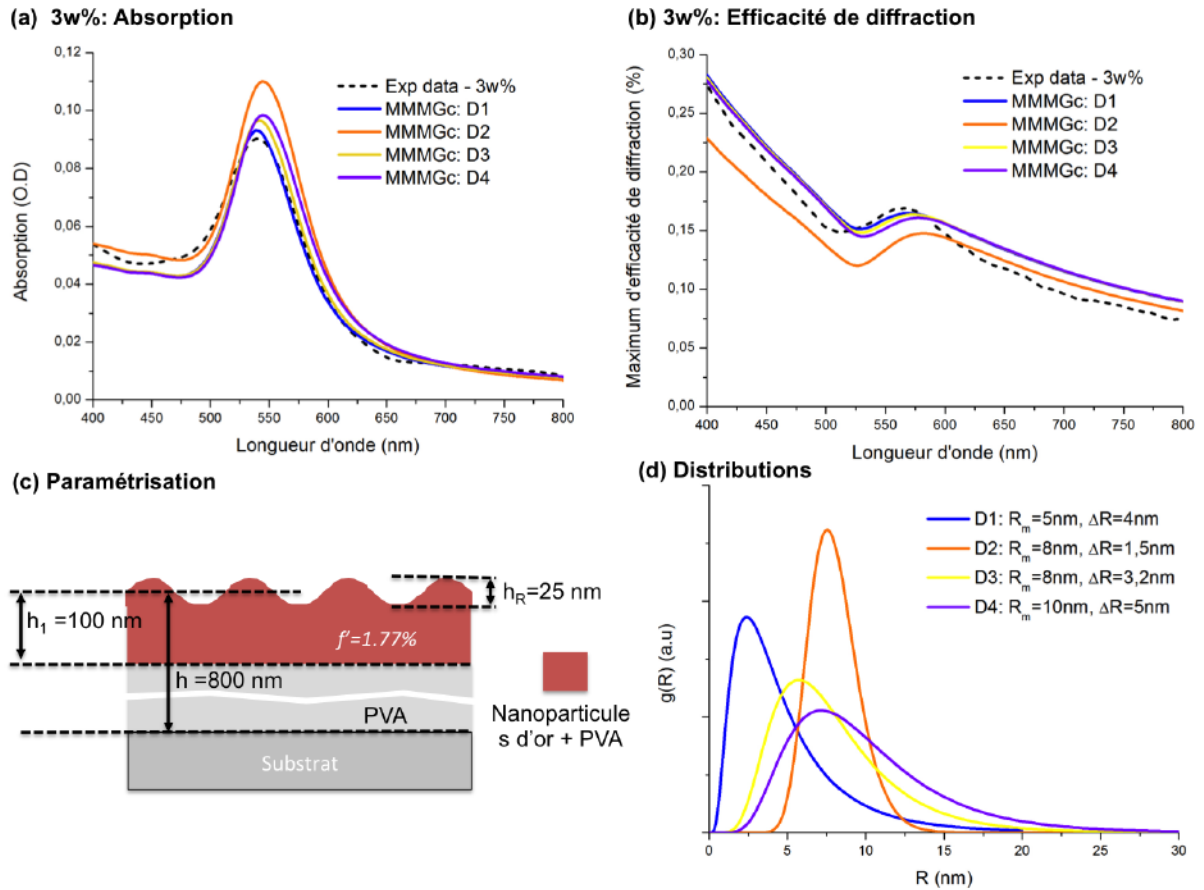


Figure 110: Ajustement des distributions de taille pour l'échantillon à 3w%. (a) Spectres d'absorption et (b) spectres d'efficacité de diffraction pour les différentes distributions données en (d). (c) Récapitulatif de la paramétrisation utilisée pour le système.

Cet échantillon, contrairement à ceux à 5w% et 10w%, ne présente pas une résonance décalée vers le rouge par rapport aux résultats de simulation, mais plutôt le contraire. Nous avons donc considéré

des distributions centrées sur de petits rayons allant de 5 à 10 nm. La distribution permettant de reproduire au mieux le spectre expérimental est la distribution D1, qui est centrée sur 5 nm et qui est assez large. Concernant l'efficacité de diffraction, la distribution D1 est également celle qui donne les meilleurs résultats. Finalement, à faible concentration, la modélisation du système permet d'obtenir des résultats en très bon accord avec l'expérience. On peut également remarquer que la distribution de taille optimisée pour ce réseau est très similaire à celle obtenue pour le même échantillon irradié de manière homogène. On s'intéresse ensuite à l'échantillon 5w% dont les résultats sont donnés à la Fig.111.

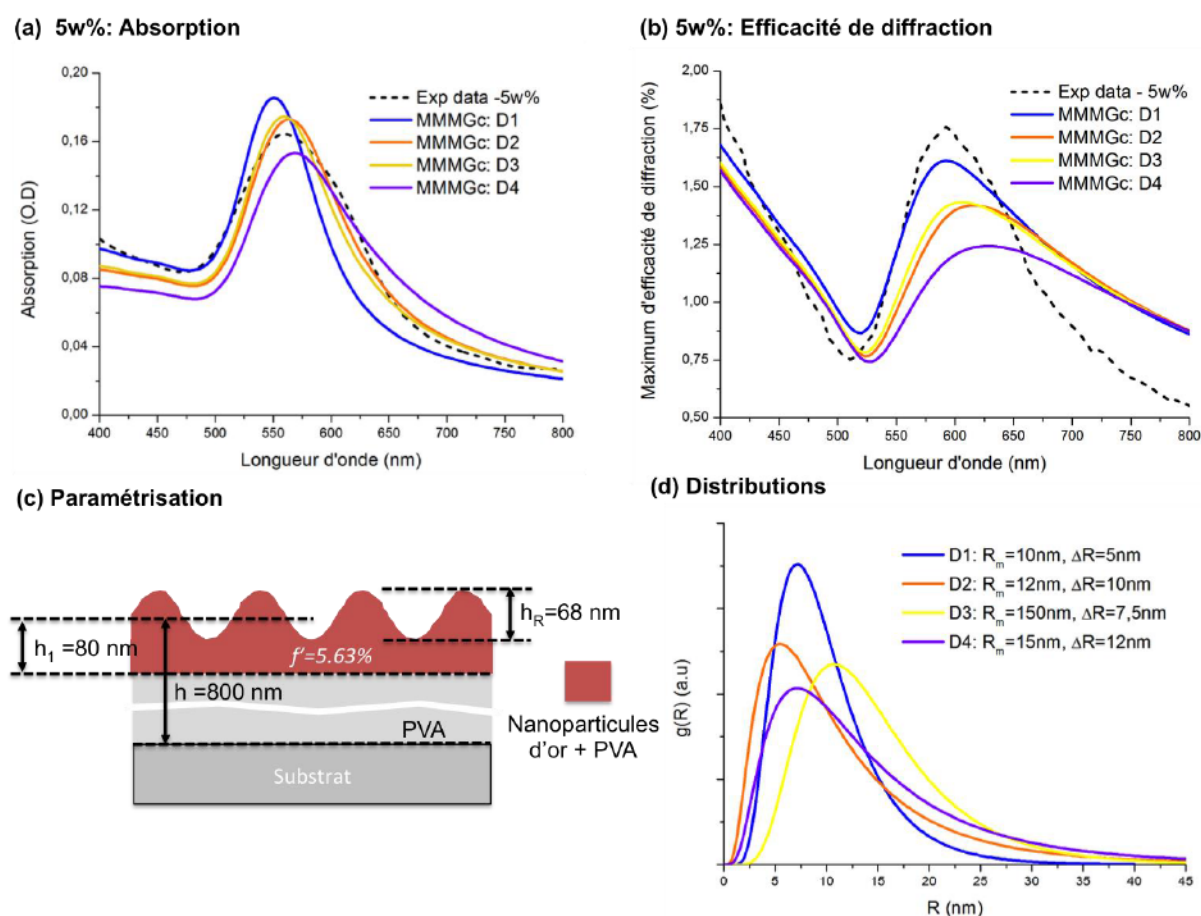


Figure 111: Ajustement des distributions de taille pour l'échantillon à 5w%. (a) Spectres d'absorption et (b) spectres d'efficacité de diffraction pour les différentes distributions données en (d). (c) Récapitulatif de la paramétrisation utilisé pour le système.

On a donc considéré ici des distributions centrées sur des rayons plus grands que dans le cas de la zone irradiée de manière homogène, allant de 10 à 15 nm. Les simulations montrent que c'est la distribution D2, centrée sur 12 nm, qui permet les meilleures prédictions. L'utilisation de cette distribution via le modèle MMMGc permet alors de reproduire le spectre expérimental assez fidèlement. On constate, cependant, que cette nouvelle distribution ne permet pas d'améliorer la prédiction pour l'efficacité de diffraction. En effet, le spectre simulé présente une résonance décalée

(a) 10w%: Absorption

Y-axis: Absorption (O.D.)
X-axis: Longueur d'onde (nm)

Legend: --- Exp data - 10w%, — MMMGc: D1, — MMMGc: D2, — MMMGc: D3, — MMMGc: D4

(b) 10w%: Efficacité de diffraction

Y-axis: Maximum d'efficacité de diffraction (%)
X-axis: Longueur d'onde (nm)

Legend: --- Exp data - 10w%, — MMMGc: D1, — MMMGc: D2, — MMMGc: D3, — MMMGc: D4

(c) Paramétrisation

Diagram showing the film structure: Substrat, PVA, and Nanoparticules d'or + PVA. Parameters: $h_1 = 100 \text{ nm}$, $h_R = 80 \text{ nm}$, $h = 800 \text{ nm}$, $f' = 9.07\%$.

(d) Distributions

Y-axis: $g(R)$ (a.u.)
X-axis: R (nm)

Legend: — D1: $R_m = 15 \text{ nm}$, $\Delta R = 12 \text{ nm}$; — D2: $R_m = 18 \text{ nm}$, $\Delta R = 15 \text{ nm}$; — D3: $R_m = 20 \text{ nm}$, $\Delta R = 10 \text{ nm}$; — D4: $R_m = 20 \text{ nm}$, $\Delta R = 16 \text{ nm}$

Là encore, on montre que l'utilisation de la distribution D2 par exemple, qui est centrée sur 18 nm et qui est très large, permet d'obtenir un spectre d'absorption dont le profil est beaucoup plus proche du spectre expérimental que ceux obtenus précédemment. Cependant, l'amélioration de la prédiction en termes d'absorption ne se répercute pas favorablement sur l'efficacité de diffraction, qui s'éloigne alors du résultat expérimental.

217

6.3 Fabrication de nanocomposites magnétoplasmoniques

Cette dernière annexe présente d'autres études exploratoires qui n'ont pas abouti aux résultats escomptés. Les résultats obtenus, qui ont requis un travail considérable, restent néanmoins intéressants et à ce titre méritent d'être présentés. De plus, les méthodes de fabrication que nous avons développées pourraient permettre de pallier certaines difficultés rencontrées et ouvrent la voie vers d'autres recherches. Nous allons nous intéresser ici à la fabrication et à l'étude d'un autre type de matériaux composites, plus complexes, qui possèdent à la fois une composante plasmonique et une composante magnétique. On parle de matériaux hybrides, ou plus précisément magnétoplasmoniques. Ce type de systèmes peut développer de nouvelles propriétés grâce à leur double nature, ce qui les rend particulièrement intéressants, autant d'un point de vue fondamental que pour des applications. D'abord, nous introduirons brièvement ce nouveau domaine de recherche qu'est la magnétoplasmonique. Nous décrirons ensuite la méthode que nous avons mise au point pour fabriquer un composite hybride, et analyserons ses propriétés. On présentera, en particulier, le montage expérimental que nous avons développé et qui a pour but la caractérisation des propriétés magnéto-optiques de ce type de système (mesure de la rotation Faraday). Enfin nous verrons les difficultés rencontrées dans la caractérisation de ces nanocomposites et comment l'approche de fabrication sous irradiation solaire concentrée pourrait constituer une alternative intéressante pour y répondre.

6.3.1 Fabrication de nanocomposites alignés sous champ magnétique

a. La magnétoplasmonique

La magnétoplasmonique est l'étude des structures hybrides qui possèdent à la fois des propriétés magnétiques et plasmoniques. L'intérêt de telles structures réside dans le fait qu'elles sont sensibles à l'application d'un champ magnétique et présentent des propriétés optiques originales dues aux plasmons. Ces spécificités en font des objets complexes mais avec un fort potentiel. Récemment, de nombreuses études ont été menées pour caractériser les propriétés originales qui peuvent émerger dans ce type de matériaux, en particulier en ce qui concerne leurs propriétés magnéto-optiques ; ces travaux sont résumés dans la Réf.[157]. Il a été montré que dans de nombreuses situations, on voit apparaître un couplage entre le magnétisme du système et les plasmons. Ce couplage peut se manifester, par exemple, par une dépendance spectrale résonante des propriétés magnéto-optiques, on parle alors d'effet Kerr amplifié par plasmon, ou d'effet Faraday amplifié par plasmon [158]–[160]. Il semble, cependant, qu'un vide persiste dans la

littérature en ce qui concerne la compréhension fine des mécanismes physiques qui gouvernent le couplage magnétoplasmonique. Enfin, peu de travaux ont été effectués de manière générale sur l'utilisation du magnétisme pour contrôler les propriétés optiques d'un système. De prime abord, cela peut sembler normal dans la mesure où l'effet du champ magnétique sur la dynamique électronique d'un système, qui gouverne ses propriétés optiques, est *a priori* très faible devant celui des champs électriques. Nous pensons, cependant, que l'émergence de nouveaux matériaux magnétoplasmoniques nano-structurés pourrait permettre des situations où cette hypothèse est remise en question. Ce sont là les raisons principales qui ont motivé cette étude. Nous allons donc présenter le système hybride que nous avons choisi d'étudier et les méthodes que nous avons utilisées pour le fabriquer.

b. Fabrication de composites magnétoplasmoniques

Nous décrivons maintenant un procédé de fabrication exploré au cours de la première année de thèse pour la réalisation d'un matériau nanocomposite à partir de nanostructures hybrides métalliques-magnétiques. En effet, avant d'étudier les méthodes de synthèse *in situ*, nous avons d'abord envisagé la synthèse de matériaux composites à partir de nanoparticules déjà fabriquées. Cela permet d'utiliser des nanostructures complexes telles que les structures magnétoplasmoniques. Les nanostructures sur lesquelles nous avons travaillé sont fabriquées au LPCO à Toulouse. Ce sont des nano-bâtonnets de cobalt, aux extrémités desquels on vient greffer des nanoparticules sphériques d'or [156]. La synthèse de ces nanostructures se fait en solution mais il est possible de les récupérer sous forme de poudre par centrifugation. Les images TEM des bâtonnets de cobalt avec ou sans nanoparticules d'or sont données à la Fig. 113.

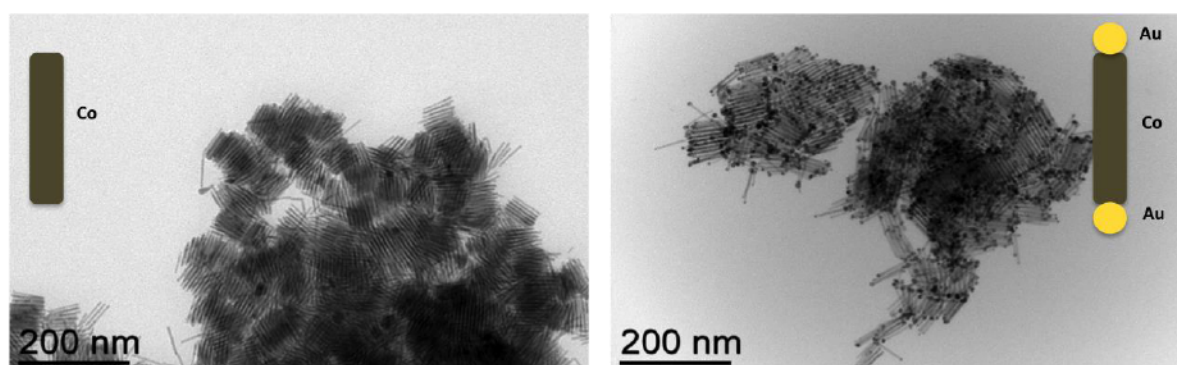


Figure 113: Images TEM de nano-bâtonnets de cobalt avec (à droite) ou sans (à gauche) nanoparticules d'or greffées à leurs extrémités.

Il s'agit de structures qui présentent d'une part, une forte composante magnétique du fait de leur forme allongée qui leur confère une forte anisotropie de forme et, d'autre part, un arrangement très spécifique qui permet d'envisager de contrôler la position des nanoparticules d'or en même temps que celle des bâtonnets. Pour y parvenir, de la même manière que pour les autres approches qui ont été développées, l'idée est d'utiliser un moyen physique extérieur. Comme les nanoparticules se comportent comme de petits aimants, on utilise un champ magnétique pour contrôler l'orientation spatiale des bâtonnets, en espérant ainsi modifier les propriétés du système lors de l'élaboration. Pour résumer, les objectifs de ce projet étaient les suivants:

1. Etudier la possibilité d'organiser ces structures magnétoplasmoniques dans une matrice polymère en appliquant un champ magnétique afin d'orienter les bâtonnets de cobalt. Nous souhaitons alors étudier l'effet de l'organisation sur les propriétés optiques du système et, plus particulièrement, sur la résonance plasmon des nanoparticules d'or.
2. Disposer d'un système test ayant une morphologie suffisamment contrôlée pour étudier en détail le couplage magnétoplasmonique. Nous souhaitons en particulier évaluer l'effet induit par la présence des nanoparticules d'or sur les spectres de rotation Faraday du système.

Pour la fabrication d'un nanocomposite à proprement parler, la première étape est de trouver un protocole permettant d'introduire les nanoparticules dans une matrice afin de les stabiliser et, si possible, de les y aligner en appliquant un champ magnétique. Concernant la procédure d'alignement, plusieurs études ont montré que dans le cas de bâtonnets de cobalt, l'anisotropie magnétique est suffisamment forte pour les orienter même dans une substance fortement visqueuse [161], [162]. Pour ce qui est de la matrice, après plusieurs essais, notre choix s'est porté sur une résine auto-durcissante qui est liquide au départ et qui a la propriété de se rigidifier lentement lorsque l'on y ajoute un second composé, communément appelé durcisseur. Ce type de matériau permet alors d'envisager d'appliquer un champ magnétique afin d'aligner les bâtonnets de cobalt *in situ*, pendant la phase de durcissement. Nous avons alors deux contraintes principales concernant le choix de cette résine :

- La possibilité de mettre en suspension les nanostructures magnétoplasmoniques dans la résine de manière stable.
- La transparence sur le spectre visible. La résine doit être suffisamment transparente pour permettre des mesures optiques en transmission dans cette gamme afin de caractériser la réponse plasmonique du système, une transparence totale sur le spectre visible étant l'idéal.

Il s'avère qu'il existe peu d'études dans la littérature sur les résines auto-durcissantes et, à notre connaissance, il n'y en a aucune concernant l'utilisation de ces matériaux pour la fabrication de nanocomposites. Comme la composition chimique des résines et des durcisseurs commerciaux est en général complexe et mal connue, notre seule solution consistait à effectuer des tests. Nous avons finalement trouvé une résine appelée « inclupox », qui est transparente dans le visible et qui permet de former des suspensions de nanoparticules stables. En réalité, nous avons constaté que l'incorporation des bâtonnets se faisait plus facilement dans le durcisseur, qui est plus liquide, que dans la résine. Donc c'est dans le durcisseur que nous avons préparé les suspensions avant le mélange final.

A ce stade, nous avons été confrontés à un problème pratique lié au fait que les nano-bâtonnets de cobalt s'oxydent instantanément à l'air ambiant. Par conséquent, la préparation complète du composite doit s'effectuer en boîte à gants, avec l'espoir que l'encapsulation des nanostructures dans la résine les protège ensuite de l'oxydation, ou du moins la ralentisse suffisamment pour nous laisser le temps d'effectuer des mesures. Cependant, l'utilisation d'un électro-aimant n'est pas possible dans la boîte à gants et il a donc fallu mettre au point un dispositif permettant d'appliquer un champ magnétique homogène, sur un petit volume de composite à l'intérieur de celle-ci. Nous avons donc fabriqué un système à base de deux aimants permanents parallélépipédiques mis en vis-à-vis, de manière à former un champ magnétique homogène dans l'espace qui les sépare. Cette configuration est illustrée en Fig. 114 (a) et (b).

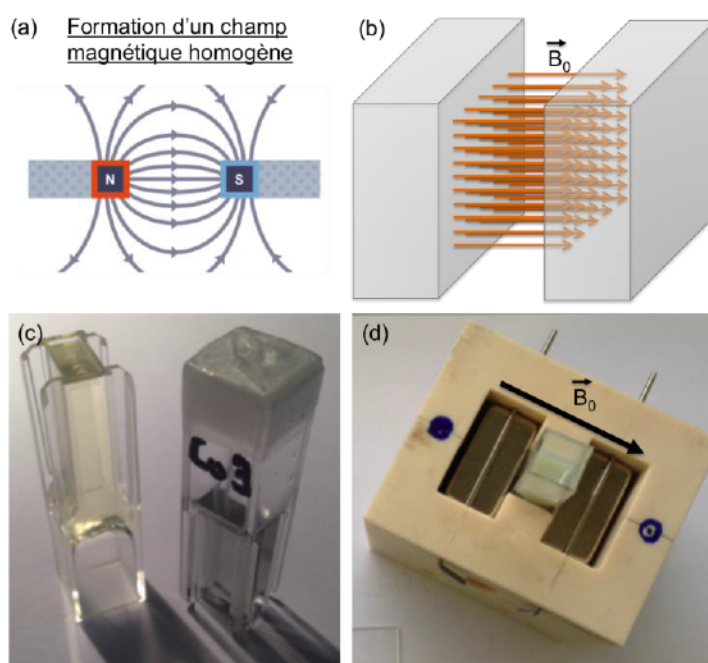


Figure 114: Configuration permettant d'obtenir un champ magnétique homogène entre deux aimants. Maximisation de la zone de champ constant en utilisant des aimants parallélépipédiques.

- (c) Cuvette de spectroscopie permettant de couler la solution résine contenant les nanostructures**
(d) Dispositif complet pour l'alignement des bâtonnets pendant le durcissement.

Nous avons également besoin d'un contenant pour venir couler le mélange « résine + durcisseur + nanoparticules » et venir le placer dans la zone de champ magnétique homogène. Nous avons utilisé pour cela des cuvettes de spectroscopie en plastique. Cela permet d'une part, d'effectuer directement des mesures optiques en transmission mais également de pouvoir découper facilement des morceaux de composites *a posteriori* pour effectuer d'autres types de mesures (des mesures magnétiques en particulier). Nous avons utilisé des cuvettes faites d'un plastique spécifique, dit « plastique UV », permettant des mesures dans la gamme 220-1200nm. Les cuvettes contenant le mélange sont alors placées dans le dispositif, à l'intérieur de la boîte à gants, pendant toute la durée du durcissement, à savoir 12h.

Nous avons préparé toute une série de cuvettes contenant des mélanges « résine + nanostructures » à différentes concentrations. On va analyser ici seulement 4 de ces cuvettes ayant été préparées afin d'évaluer l'effet de l'alignement induit par le champ magnétique sur les propriétés optiques des nanostructures. Pour cela, nous avons préparé deux solutions en mélangeant des nano-bâtonnets de cobalt greffés ou non de nanoparticules d'or dans la résine. Ces solutions contiennent la même fraction massique de cobalt. Nous avons ensuite coulé deux cuvettes pour chacune de ces solutions, l'une étant alignée sous champ magnétique pendant le durcissement et l'autre non. Les photos de ces cuvettes et les spectres d'absorption correspondants sont donnés à la Fig. 115.

Tout d'abord, on peut voir à l'œil nu que la teinte des composites, avec ou sans or, est légèrement différente, ceux à base d'or étant légèrement plus violacés. Notons au passage que les concentrations utilisées ont dû être ajustées de manière à obtenir une transparence suffisante pour effectuer les mesures optiques. Si on s'intéresse maintenant aux spectres d'absorption (graphe (b) de la Fig. 115), on peut voir plusieurs choses. Premièrement, l'absorption des composites contenant seulement les bâtonnets de cobalt est plus importante que celle des nanostructures Au/Co. Cette différence peut être expliquée par deux facteurs :

- (i) Même si les quantités de cobalt que nous avons introduites dans la résine pour la fabrication des composites est la même en théorie, il est en fait concrètement assez difficile d'estimer précisément le pourcentage de cobalt dans la poudre de nanoparticules obtenues après synthèse. En effet, cette poudre contient non seulement les nanoparticules mais également des résidus de réaction et une grande quantité de ligands (comme le CTAB, par exemple). La quantité de cobalt est donc déterminée par une analyse élémentaire, mais les quantités produites étant très faibles, la mesure n'est pas très précise.

- (ii) Comme les procédés de synthèse pour obtenir les structures avec ou sans les nanoparticules d'or sont différents, la nature et la concentration des surfactants présents sur les nanostructures n'est pas la même. En conséquence, l'incorporation dans le durcisseur pour la résine n'est pas aussi facile pour les nanostructures Au/Co que pour celles qui sont seulement à base de Co. La mise en suspension des nanoparticules est alors plus efficace dans ce dernier cas, ce qui entraîne une concentration en bâtonnets plus importante, et donc une augmentation de l'absorption.

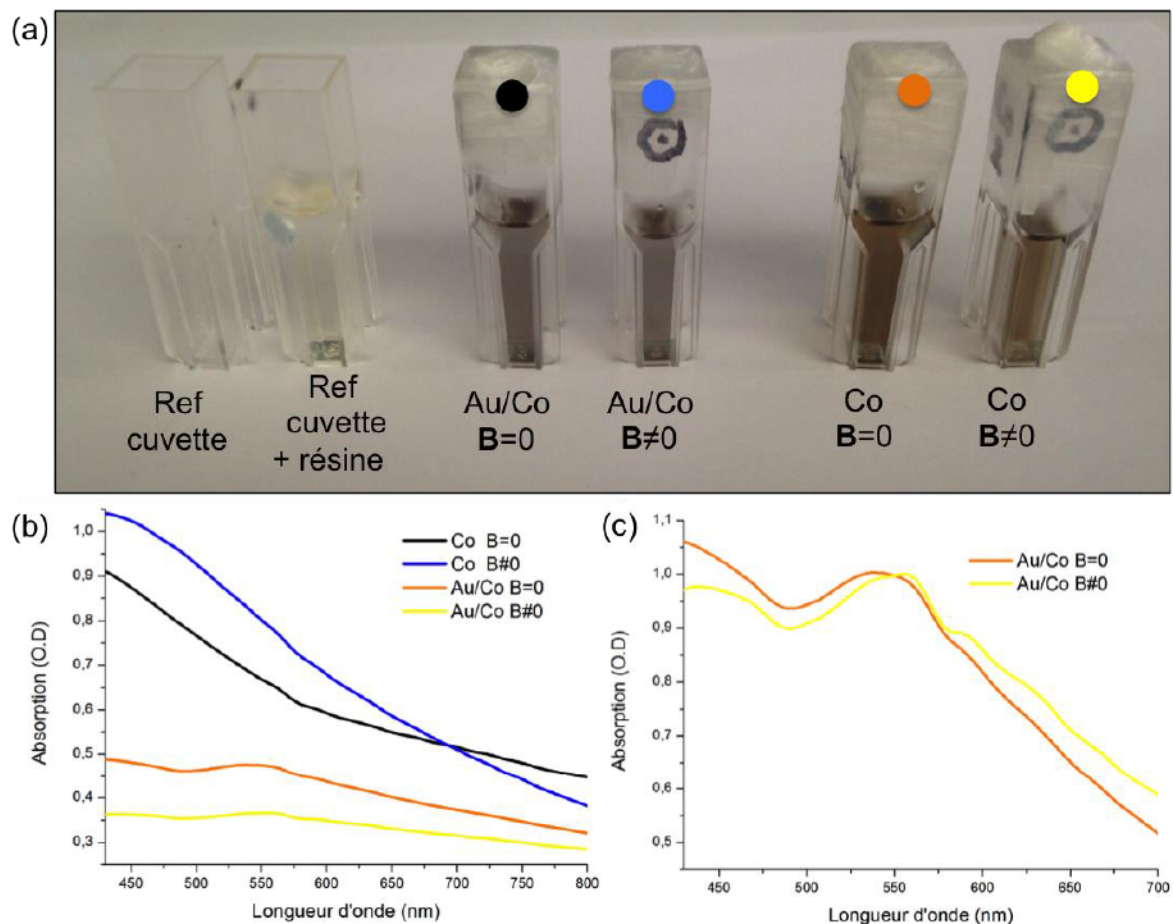


Figure 115: (a) Photos des différentes cuvettes préparées avec (de gauche à droite): la cuvette seule, la cuvette de référence contenant seulement la résine, les cuvettes contenant les nanostructures Au/Co alignées ou non sous champ magnétique et les cuvettes contenant seulement les bâtonnets de Co alignés ou non sous champ B. (b) Spectres d'absorption des différentes cuvettes en prenant comme référence la cuvette contenant seulement la résine et (c) spectres d'absorption normalisés pour les composites Au/Co alignés ou non.

L'analyse de la forme des profils d'absorption montre une légère résonance à environ 550 nm pour les composites Au/Co, qui est attribuée à la résonance plasmon des nanoparticules d'or. Concernant

ensuite l'effet du champ magnétique, les résultats ne sont pas vraiment concluants. En effet, on observe des différences entre les spectres des composites alignés ou non sous champ magnétique, mais ces différences ne sont pas cohérentes entre les composites Co et Au/Co. Pour les composites de Co, l'alignement a pour effet une diminution globale de l'absorption. Cela semble logique si l'on considère que la diffusion par les bâtonnets est censée être plus faible lorsqu'ils sont alignés dans la direction de propagation de la lumière. On observe, cependant, l'effet inverse pour les composites Au/Co, car le composite aligné absorbe plus que celui non aligné. Cette analyse est basée sur l'évolution de l'amplitude globale de l'absorption, qui comme on l'a vu, n'est pas forcément une donnée de comparaison fiable à cause des différences de concentration probables entre les échantillons. Il est donc plus pertinent de ne considérer que les profils sans se soucier de l'amplitude des spectres. On décèle alors un comportement global qui est un changement de pente de l'absorption vers 580 nm pour les échantillons alignés et ce, avec ou sans or. Ceci indique que l'effet de l'alignement n'est pas le même aux grandes longueurs d'onde. Enfin, si on regarde l'évolution de la position de la résonance plasmon de l'or pour les nanocomposites Au/Co aligné ou non, visible sur les spectres normalisés Fig. 115.(c), on constate un léger red-shift de la résonance dans le cas où les bâtonnets sont alignés. Cet effet pourrait être dû à l'agglomération partielle des bâtonnets en présence du champ magnétique qui aurait comme conséquence le rapprochement des nanoparticules d'or entre elles et donc une augmentation des interactions plasmoniques. Cette augmentation va alors induire un red-shift, comme on l'a vu au chapitre 1.

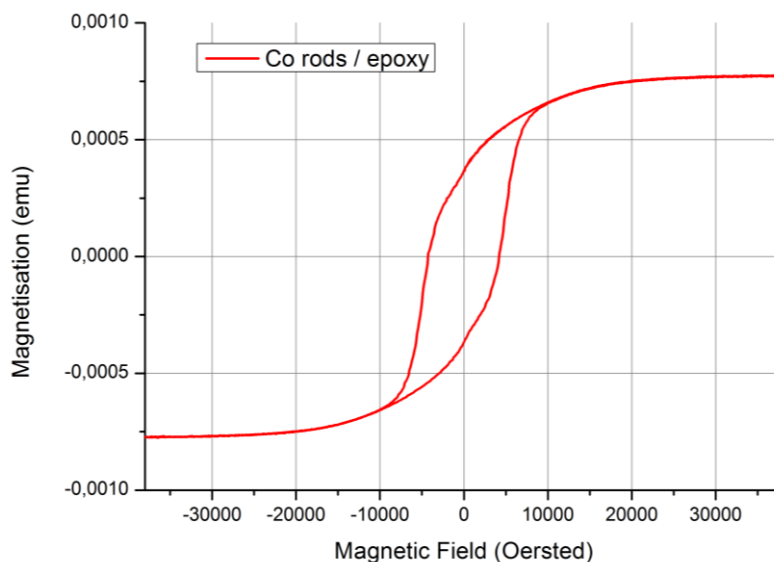


Figure 116: Mesure VSM du cycle d'hystérésis d'un composite Co/résine non orienté à 300K.

Les conclusions de cette étude sont donc assez mitigées, essentiellement parce que les résultats obtenus ne sont pas assez nets pour permettre des conclusions définitives. En effet, s'agissant de l'effet de l'alignement des nanostructures sous champ magnétique sur leurs propriétés optiques, on

a observé un léger red-shift de la résonance plasmon, ce qui était un des objectifs, mais les observations globales sur l'effet du champ ne sont pas forcément cohérentes. Par rapport à la procédure de fabrication en elle-même, on a montré qu'il est possible de former des composites Co/résine ou Au/Co/résine, ce qui est déjà un bon résultat en soit mais il est, cependant, difficile de contrôler précisément la concentration en nanostructures dans les composites finaux. Concernant l'alignement sous champ, il est possible qu'il génère de l'aggrégation au niveau microscopique, mais visuellement, les composites restent très homogènes ce qui est également un bon point. Enfin, les mesures magnétiques par VSM (Vibrating Scanning Magnetometry) de composites de cobalt (non alignés), donné à la Fig. 116, montrent que les bâtonnets conservent leur caractère ferromagnétique même après exposition du composite à l'air, et donc que l'encapsulation les protège de l'oxydation.

6.3.2 Propriétés magnéto-optiques des nanocomposites Au/Co : rotation Faraday

La seconde partie de l'étude des composites magnétoplasmoniques a pour objectif l'étude de leurs propriétés magnéto-optiques et, plus particulièrement, la rotation Faraday. Nous commençons par expliquer brièvement cet effet, puis nous décrivons le montage expérimental que nous avons mis au point pour le mesurer. Enfin, nous présentons les résultats obtenus pour les nanocomposites Co et Au/Co préparés dans la résine et analysons les résultats, qui ne sont pas satisfaisants.

a. La rotation Faraday

La rotation Faraday d'un système est un phénomène magnéto-optique qui correspond à la rotation de la direction de polarisation de la lumière à la traversée d'une substance lorsqu'elle est soumise à un champ magnétique, appliqué dans le sens de propagation de la lumière. Cet effet est illustré à la Fig. 117.

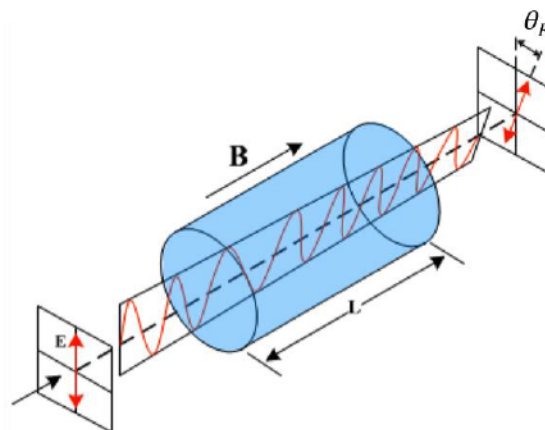


Figure 117: Illustration de l'effet Faraday.

L'angle de rotation Faraday est donné par la relation suivante :

$$\theta_F = VBL \quad (6.1)$$

où B est l'amplitude du champ magnétique appliqué, L la longueur du matériau traversé et V , la constante de Verdet. Cette dernière est une quantité intensive qui traduit la capacité d'un matériau à induire une rotation Faraday, indépendamment des conditions dans lesquels il est mesuré. C'est donc cette quantité que l'on souhaite étudier pour analyser le couplage entre les effets magnétiques et plasmoniques. Pour cela, il est nécessaire de connaître la dépendance spectrale de θ_F afin de mesurer l'effet de la résonance plasmon. Nous avons mis au point un montage qui permet la mesure des spectres de rotation Faraday.

b. Montage expérimental pour la mesure de spectres de rotation Faraday

Le schéma du montage expérimental pour la mesure des spectres de rotation Faraday est donné à la Fig. 118.

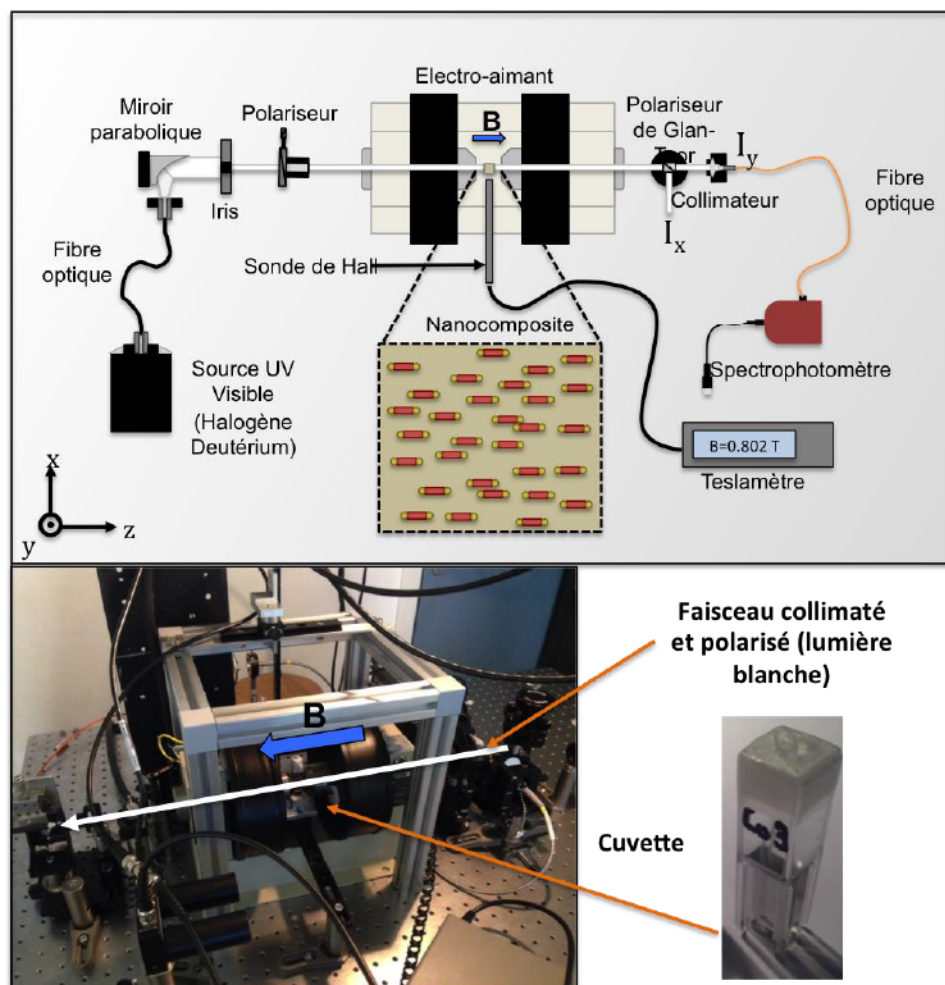


Figure 118: Schéma du montage expérimental pour la mesure de spectres de rotation Faraday.

On utilise une source de lumière blanche fibrée qui fournit un spectre allant de 300 nm à 1200 nm. La lumière est collimatée en sortie de la fibre à l'aide d'un miroir parabolique, puis on isole une direction de polarisation à l'aide d'un polariseur (modèle de Glan-Thomson). Le faisceau traverse alors l'électro-aimant dans l'axe des pôles qui sont percés pour cet usage. L'échantillon, transparent, est placé au centre de l'électro-aimant où il est traversé par la lumière et soumis à un champ magnétique aligné avec la direction de propagation de la lumière. Le faisceau transmis traverse alors un second polariseur, de type Glan-Taylor, qui permet de séparer les parties du faisceau polarisées horizontalement et verticalement dans des directions différentes. La dépendance spectrale de l'intensité de ces faisceaux est alors mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre. L'ensemble du dispositif et, en particulier, le contrôle du champ magnétique est piloté par un programme *Labview*.

c. Mesure de la rotation Faraday : théorie

Le champ électrique du faisceau de lumière incident, après avoir traversé le premier polariseur, peut s'exprimer de la façon suivante

$$\vec{E}_i = \begin{bmatrix} E_0 \cos(\beta) \cos(\omega t - kz) \\ E_0 \sin(\beta) \cos(\omega t - kz) \\ 0 \end{bmatrix}_{(x,y,z)} \quad (6.2)$$

où la base (x, y, z) est représentée sur la Fig. 118, β est l'angle entre l'axe x et la direction de polarisation imposée par le polariseur, et ω et k sont, respectivement, la pulsation et le vecteur d'onde de la lumière.

Après avoir traversé l'échantillon soumis à un champ $\mathbf{B} = B_0 \mathbf{z}$, le plan de polarisation a tourné d'un angle θ , et l'intensité lumineuse, *i.e.* le champ total, a diminué à cause de l'absorption. Le champ résultant s'écrit alors

$$\vec{E}_t = \begin{bmatrix} E_0^t \cos(\beta + \theta) \cos(\omega t - kz) \\ E_0^t \sin(\beta + \theta) \cos(\omega t - kz) \\ 0 \end{bmatrix}_{(x,y,z)} \quad (6.3)$$

Où $E_0^t(\lambda)$ correspond à l'amplitude du champ transmis⁵¹. Le faisceau lumineux décrit par ce champ passe alors par l'analyseur (second polariseur) qui sépare les composantes suivant x et y . Les intensités des faisceaux correspondants, respectivement notées I_x et I_y sont alors données par

⁵¹ Dans le cas d'un composite anisotrope comme, par exemple, des nano-bâtonnets de cobalt alignés dans la résine, il faut introduire séparément les composantes $E_0^{t,x}$ et $E_0^{t,y}$ du champ transmis. On décrit donc ici seulement le cas le plus simple.

$$\begin{aligned} I_x &= E_0^t(\lambda)^2 \cos^2(\omega t - kz) \cos^2(\beta + \theta), \\ I_y &= E_0^t(\lambda)^2 \cos^2(\omega t - kz) \sin^2(\beta + \theta). \end{aligned} \quad (6.4)$$

A ce stade, on se focalise sur la mesure de I_x et on définit un protocole pour déterminer la rotation Faraday $\theta_F(B_0, \lambda)$. On commence tout d'abord par réécrire I_x comme suit

$$I_x = \frac{I_0}{2} [1 + \cos(2\beta + 2\theta)], \quad (6.5)$$

où $I_0 = E_0^t(\lambda)^2 \cos^2(\omega t - kz)$. On fixe alors la valeur de β à 45° , de telle sorte que l'on puisse simplifier l'expression précédente pour obtenir

$$I_x = \frac{I_0}{2} [1 - \sin(2\theta)]. \quad (6.6)$$

Ensuite, on calcule la différence entre l'intensité des spectres mesurés, soit I_x , en appliquant successivement un champ négatif $\mathbf{B} = -B_0\mathbf{z}$ puis positif $\mathbf{B} = B_0\mathbf{z}$. Comme θ_F est une fonction impaire du champ $\mathbf{B}$ appliqué, cela donne

$$I_x(-B_0, \lambda) - I_x(B_0, \lambda) = I_0 \sin(2\theta_F). \quad (6.7)$$

Afin d'extraire la valeur de θ_F , il faut mesurer I_0 , qui peut être déterminée par la relation suivante

$$I_0 = I_x(-B_0, \lambda) + I_x(B_0, \lambda). \quad (6.8)$$

Enfin, on peut calculer les spectres de rotation Faraday à partir de la formule suivante

$$\theta_F(B_0, \lambda) = \frac{1}{2} \arcsin \left[\frac{I_x(-B_0, \lambda) - I_x(B_0, \lambda)}{I_x(-B_0, \lambda) + I_x(B_0, \lambda)} \right]. \quad (6.9)$$

Afin de vérifier la validité de notre approche, qui est originale, nous l'avons d'abord appliquée à la mesure des films minces de BIG (Bismuth Iron Garnett), dont les propriétés magnéto-optiques sont bien connues.

d. Mesures de la rotation Faraday: résultats

i. Mesures tests sur des films minces de BIG

Nous avons donc utilisé notre méthode pour mesurer les spectres de rotation Faraday de films minces de BIG. Le BIG est un alliage de Bismuth et de Fer ayant la structure du grenat. Il est obtenu par croissance épitaxiale sur des substrats qui ont la même structure cristallographique. L'échantillon que nous avons mesuré a été fabriqué au laboratoire GEMAC, à l'université de Versailles Saint Quentin. Le spectre de rotation Faraday mesuré est donné à la Fig. 119.

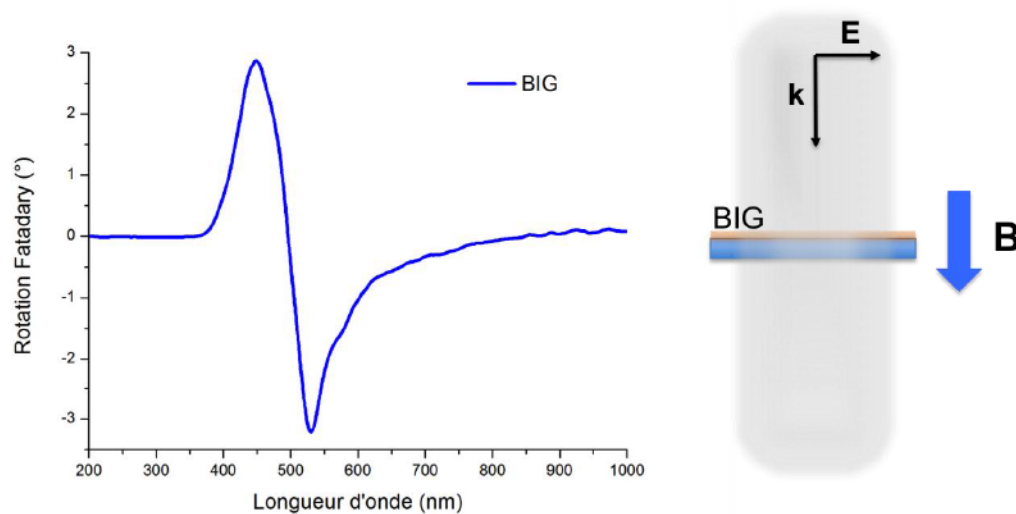


Figure 119: Spectres de rotation Faraday d'un film mince BIG de 200 nm d'épaisseur mesuré sous un champ $B=0.8$ T.

Nous avons pu vérifier que le profil obtenu est en bon accord avec les mesures effectuées dans la Réf.[163], ce qui valide notre montage et le protocole de mesure utilisé⁵². Comme on peut le voir ici, notre approche permet la mesure de spectres dans toute la gamme UV-visible, ce qui est rarement reporté dans la littérature. En pratique, l'étendue du spectre observable dépendra cependant de l'absorption de l'échantillon étudié, l'intensité transmise devant être suffisante pour pouvoir effectuer une mesure. On peut donc passer à la mesure des composites magnétoplasmonique préparés dans la résine.

ii. Mesures des nanocomposites magnétoplasmoniques

⁵² D'autres mesures tests ont également été effectuées sur de l'eau désionisée et sur un autre matériau magnétique appelé YIG (Yttrium Iron Garnett), donnant elles aussi les résultats attendus.

Malheureusement, il n'a pas été possible de mesurer les spectres de rotation Faraday des nanocomposites fabriqués dans la résine. En effet, nous avons rencontré un problème de normalisation des résultats qui est dû à la résine elle-même. Comme tout matériau, la résine possède une réponse magnéto-optique propre venant de son diamagnétisme. Afin de mesurer la rotation Faraday des nanostructures d'or et de cobalt, qui peut-être très faible, il faut donc systématiquement soustraire la contribution de la résine des spectres de rotation Faraday. Nous avons effectué une mesure de contrôle sur un échantillon de résine afin de vérifier son comportement, mais nous n'avons hélas pas pensé à mesurer plusieurs échantillons. Or il s'avère que les mesures des spectres de rotation Faraday de la résine seule ne sont pas reproductibles d'une cuvette à l'autre. Cet effet est illustré à la Fig. 120.

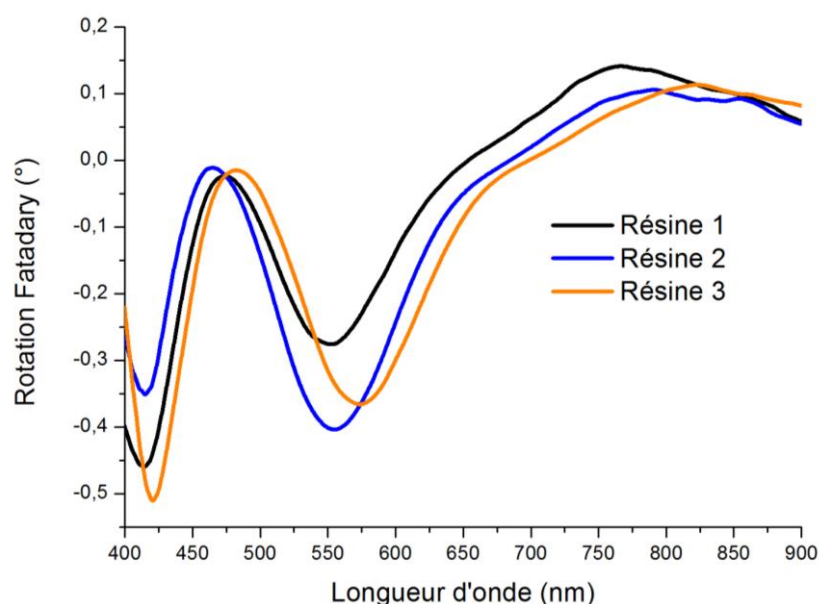


Figure 120: Spectres de rotation Faraday de 3 cuvettes de résine préparées avec la même solution après durcissement.

On peut voir sur la figure que même si le comportement global de la résine est le même, les différences observées d'une cuvette à l'autre sont trop importantes pour permettre la normalisation des résultats obtenus sur les cuvettes contenant les nanostructures. Ces différences sont certainement dues à une mauvaise homogénéisation du mélange « résine + durcisseur » ou bien au fait que lorsqu'elle durcit, la résine peut générer des variations locales d'indice de réfraction, qui ne sont pas les mêmes d'une cuvette à l'autre. A cause de cet effet, nous n'avons pas pu effectuer l'étude sur les nanocomposites Au/Co et Co, car il aurait été impossible d'interpréter les résultats observés. Après cet échec, qui est dû en particulier à la méthode de fabrication, aux matériaux utilisés et à notre manque de rigueur lors des tests en amont, nous avons donc dû repenser notre approche. Nous avons alors eu l'idée d'utiliser la méthode de fabrication sous irradiation solaire

concentrée, qui comme nous l'avons démontré au chapitre 5, pourrait constituer une alternative très intéressante pour la fabrication de nanocomposites magnétoplasmoniques.

7 Références

- [1] D. Bohm and D. Pines, "A Collective Description of Electron Interactions. I. Magnetic Interactions," *Phys. Rev.*, vol. 82, no. 5, pp. 625–634, Jun. 1951.
- [2] D. Pines and D. Bohm, "A Collective Description of Electron Interactions: II. Collective vs Individual Particle Aspects of the Interactions," *Phys. Rev.*, vol. 85, no. 2, pp. 338–353, Jan. 1952.
- [3] D. Bohm and D. Pines, "A Collective Description of Electron Interactions: III. Coulomb Interactions in a Degenerate Electron Gas," *Phys. Rev.*, vol. 92, no. 3, pp. 609–625, Nov. 1953.
- [4] E. Kretschmann and H. Raether, "Radiative Decay of Non Radiative Surface Plasmons Excited by Light," *Z. Naturforsch.*, vol. 23, pp. 2135–2136, 1968.
- [5] A. Otto, "Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection," *Zeitschrift für Phys. A Hadron. Nucl.*, vol. 216, no. 4, pp. 398–410, Aug. 1968.
- [6] S. Enoch and N. Bonod, *Plasmonics: From Basics to Advanced Topics*, vol. 167. Springer, 2012.
- [7] J. Turkevich, P. C. Stevenson, and J. Hillier, "A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold," *Discuss. Faraday Soc.*, vol. 11, no. 0, p. 55, 1951.
- [8] G. Frens, "Particle size and sol stability in metal colloids," *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polym.*, vol. 250, no. 7, pp. 736–741, Jul. 1972.
- [9] G. FRENS, "Controlled Nucleation for the Regulation of the Particle Size in Monodisperse Gold Suspensions," *Nature*, vol. 241, no. 105, pp. 20–22, Jan. 1973.
- [10] T. J. Davis, D. E. Gómez, and A. Roberts, "Plasmonic circuits for manipulating optical information," *Nanophotonics*, vol. 6, no. 3, pp. 543–559, 2017.
- [11] J. N. Anker, W. P. Hall, O. Lyandres, N. C. Shah, J. Zhao, and R. P. Van Duyne, "Biosensing with plasmonic nanosensors," *Nat. Mater.*, vol. 7, no. 6, pp. 442–453, Jun. 2008.
- [12] G. A. Lopez, M. C. Estevez, M. Soler, and L. M. Lechuga, "Recent advances in nanoplasmonic biosensors: Applications and lab-on-a-chip integration," *Nanophotonics*, vol. 6, no. 1, pp. 123–136, 2017.
- [13] X. Huang and M. A. El-Sayed, "Gold nanoparticles: Optical properties and implementations in cancer diagnosis and photothermal therapy," *Journal of Advanced Research*, vol. 1, no. 1, pp. 13–28, Jan-2010.
- [14] W. Ye, R. Long, H. Huang, and Y. Xiong, "Plasmonic nanostructures in solar energy conversion," *J. Mater. Chem. C*, vol. 5, pp. 1008–1021, 2016.
- [15] L. Gomez, V. Sebastian, M. Arruebo, J. Santamaria, and S. B. Cronin, "Plasmon-enhanced

- photocatalytic water purification.," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 29, pp. 15111–6, 2014.
- [16] M. Wang, M. Ye, J. Iocozzia, C. Lin, and Z. Lin, "Plasmon-mediated solar energy conversion via photocatalysis in noble metal/semiconductor composites," *Advanced Science*, vol. 3, no. 6. p. 1600024, 01-Jun-2015.
- [17] P. Mandal and S. Sharma, "Progress in plasmonic solar cell efficiency improvement: A status review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 65, pp. 537–552, 2016.
- [18] H. A. Atwater and A. Polman, "Plasmonics for improved photovoltaic devices.," *Nat. Mater.*, vol. 9, no. 3, pp. 205–213, 2010.
- [19] E. Stratakis and E. Kymakis, "Nanoparticle-based plasmonic organic photovoltaic devices," *Materials Today*, vol. 16. pp. 133–146, 2013.
- [20] S.-W. Baek, J. Noh, C.-H. Lee, B. Kim, M.-K. Seo, and J.-Y. Lee, "Plasmonic forward scattering effect in organic solar cells: a powerful optical engineering method.," *Sci. Rep.*, vol. 3, no. 1, p. 1726, Dec. 2013.
- [21] J. L. Wu, F. C. Chen, Y. S. Hsiao, F. C. Chien, P. Chen, C. H. Kuo, M. H. Huang, and C. S. Hsu, "Surface plasmonic effects of metallic nanoparticles on the performance of polymer bulk heterojunction solar cells," *ACS Nano*, vol. 5, no. 2, pp. 959–967, Feb. 2011.
- [22] V. Kumar and H. Wang, "Plasmonic Au nanoparticles for enhanced broadband light absorption in inverted organic photovoltaic devices by plasma assisted physical vapour deposition," *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 14, no. 2, pp. 560–568, 2013.
- [23] Y. H. Lee, T. K. Lee, I. Song, H. Yu, J. Lee, H. Ko, S. K. Kwak, and J. H. Oh, "Boosting the Performance of Organic Optoelectronic Devices Using Multiple-Patterned Plasmonic Nanostructures," *Adv. Mater.*, pp. 4976–4982, 2016.
- [24] R. Zakaria, W. Lin, and C. Lim, "Plasmonic Enhancement of Gold Nanoparticles in Poly (3-hexylthiophene) Organic Phototransistor," *Appl. Phys. Express*, vol. 82002, pp. 8–11, 2012.
- [25] A. Soum-Glaude, L. Di Giacomo, S. Quozola, T. Laurent, and G. Flamant, "Selective Surfaces for Solar Thermal Energy Conversion in CSP: From Multilayers to Nanocomposites," in *Nanotechnology for Energy Sustainability*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2017, pp. 231–248.
- [26] T. K. Sinha, S. K. Ghosh, R. Maiti, S. Jana, B. Adhikari, D. Mandal, and S. K. Ray, "Graphene-Silver-Induced Self-Polarized PVDF-Based Flexible Plasmonic Nanogenerator Toward the Realization for New Class of Self Powered Optical Sensor," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 24, pp. 14986–14993, 2016.
- [27] J. D. Jackson, *Classical electrodynamics*, 3rd ed. New York, {NY}: Wiley, 1999.
- [28] P. B. Johnson and R. W. Christy, "Optical Constants of the Noble Metals," *Physical Review B*,

- vol. 6, no. 12. pp. 4370–4379, 1972.
- [29] U. Hohenester and A. Trügler, “MNPBEM - A Matlab toolbox for the simulation of plasmonic nanoparticles,” *Comput. Phys. Commun.*, vol. 183, no. 2, pp. 370–381, 2012.
 - [30] E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids, Volumes I, II, and III: Subject Index and Contributor Index*. Elsevier Science & Tech, 1985.
 - [31] Craig F. Bohren and Donald R. Huffman, “Absorption and scattering of light by small particles,” *New York Wiley*, 1983.
 - [32] C. Belacel, B. Habert, F. Bigourdan, F. Marquier, L. Coolen, C. Schwob, C. Javaux, B. Dubertret, P. Senellart, and A. Maitre, “Controlling spontaneous emission with plasmonic optical patch antennas,” pp. 1–5.
 - [33] J. C. M. Garnett, “Colours in Metal Glasses and in Metallic Films,” *Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. or Phys. Character*, vol. 203, no. 359–371, p. 385 LP-420, Jan. 1904.
 - [34] G. Mie, “Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen,” *Ann. Phys.*, vol. 330, no. 3, pp. 377–445, 1908.
 - [35] J. A. Stratton, “Electromagnetic Theory,” *Electromagn. Theory*, pp. 1–6, 2007.
 - [36] E. M. Purcell and C. R. Pennypacker, “Scattering and Absorption of Light by Nonspherical Dielectric Grains,” *Astrophys. J.*, vol. 186, p. 705, Dec. 1973.
 - [37] A. Trügler, “Modeling the Optical Response of Metallic Nanoparticles,” 2016, pp. 101–127.
 - [38] B. T. Draine and P. J. Flatau, “Discrete-dipole approximation for scattering calculations,” *J. Opt. Soc. Am. A*, vol. 11, no. 4, p. 1491, Apr. 1994.
 - [39] B. T. Draine, “The discrete-dipole approximation and its application to interstellar graphite grains,” *Astrophys. J.*, vol. 333, p. 848, Oct. 1988.
 - [40] A. Taflove and S. Hagness, *Computational Electrodynamics: The Finite-Difference Time-Domain Method, Third Edition [Hardcover]*. Artech House; 3 edition, 2005.
 - [41] K. Umashankar and A. Taflove, “A novel method to analyze electromagnetic scattering of complex objects,” *IEEE Trans. Electromagn. Compat.*, vol. EMC-24, no. 4, pp. 397–405, 1982.
 - [42] F. J. García de Abajo, “Optical excitations in electron microscopy,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 82, no. 1, pp. 209–275, Feb. 2010.
 - [43] U. Hohenester and A. Trügler, “MNPBEM - A Matlab toolbox for the simulation of plasmonic nanoparticles,” Sep. 2011.
 - [44] U. Hohenester and A. Trügler, “MNPBEM - A Matlab toolbox for the simulation of plasmonic nanoparticles,” *Comput. Phys. Commun.*, vol. 183, no. 2, pp. 370–381, 2012.
 - [45] C. Tabor, R. Murali, M. Mahmoud, and M. A. El-Sayed, “On the use of plasmonic nanoparticle pairs as a plasmon ruler: the dependence of the near-field dipole plasmon coupling on

- nanoparticle size and shape.," *J. Phys. Chem. A*, vol. 113, no. 10, pp. 1946–53, Mar. 2009.
- [46] A. M. Funston, C. Novo, T. J. Davis, and P. Mulvaney, "Plasmon coupling of gold nanorods at short distances and in different geometries," *Nano Lett.*, vol. 9, no. 4, pp. 1651–1658, 2009.
- [47] V. Myroshnychenko, E. Carbó-Argibay, I. Pastoriza-Santos, J. Pérez-Juste, L. M. Liz-Marzán, and F. J. García de Abajo, "Modeling the Optical Response of Highly Faceted Metal Nanoparticles with a Fully 3D Boundary Element Method," *Adv. Mater.*, vol. 20, no. 22, pp. 4288–4293, Nov. 2008.
- [48] Bron and Wolf, *Principles of Optics*. .
- [49] A. R. Bijanzadeh, M. R. Vakili, and R. Khordad, "A study of the surface plasmon absorption band for nanoparticles," *Int. J. Phys. Sci.*, vol. 7, no. 12, pp. 1943–1948, 2012.
- [50] N. N. Long, L. Van Vu, C. D. Kiem, S. C. Doanh, C. T. Nguyet, P. T. Hang, N. D. Thien, and L. M. Quynh, "Synthesis and optical properties of colloidal gold nanoparticles," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 187, no. 1, p. 12026, 2009.
- [51] V. Amendola and M. Meneghetti, "Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles.," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, no. 20, pp. 3805–3821, 2009.
- [52] N. S. Stepanov AL, Golubev AN, "Synthesis and Applications of Platinum Nanoparticles : A Review," *Nanotechnology*, vol. 2, no. January, pp. 173–199, 2013.
- [53] D. Gérard and S. K. Gray, "Aluminium plasmonics."
- [54] S. Ristig, O. Prymak, K. Loza, M. Gocyla, W. Meyer-Zaika, M. Heggen, D. Raabe, and M. Eppel, "Nanostructure of wet-chemically prepared, polymer-stabilized silver–gold nanoalloys (6 nm) over the entire composition range," *J. Mater. Chem. B*, vol. 3, no. 23, pp. 4654–4662, 2015.
- [55] V. A. G. Rivera, F. A. Ferri, and E. Marega, "Localized Surface Plasmon Resonances: Noble Metal Nanoparticle Interaction with Rare-Earth Ions," in *Plasmonics - Principles and Applications*, InTech, 2012.
- [56] C. Noguez, "Surface Plasmons on Metal Nanoparticles: The Influence of Shape and Physical Environment," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 10, pp. 3806–3819, Mar. 2007.
- [57] F. J. Beck, "Designing plasmonic nanoparticles for light trapping applications in solar cells," 2010.
- [58] S. K. Ghosh and T. Pal, "Interparticle coupling effect on the surface plasmon resonance of gold nanoparticles: from theory to applications.," *Chem. Rev.*, vol. 107, no. 11, pp. 4797–862, Nov. 2007.
- [59] P. K. Jain and M. a. El-Sayed, "Plasmonic coupling in noble metal nanostructures," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 487, no. 4–6, pp. 153–164, Mar. 2010.
- [60] W. Yue, Z. Wang, Y. Yang, L. Chen, A. Syed, K. Wong, and X. Wang, "Electron-beam lithography

- of gold nanostructures for surface-enhanced Raman scattering,” *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 22, no. 12, p. 125007, 2012.
- [61] F. Watt, A. A. Bettiol, J. A. Van Kan, E. J. Teo, and M. B. H. Breese, “Ion beam lithography and nanofabrication: a review,” *Int. J. Nanosci.*, vol. 4, no. 3, pp. 269–286, Jun. 2005.
- [62] N. Khlebtsov, L. Dykman, A. M. Schrand, S. M. Hussain, P. L. Goering, J. A. Cadeddu, J. D. Hazle, N. J. Halas, J. L. West, Y.-K. Hwu, J. Jeong, J. D. Hazle, S. Krishnan, L. Minc, and M. K. Khan, “Biodistribution and toxicity of engineered gold nanoparticles: a review of in vitro and in vivo studies,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, no. 3, pp. 1647–1671, 2011.
- [63] M. K. Van Bael, A. Hardy, and J. Mullens, “Aqueous Precursor Systems,” in *Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films*, Vienna: Springer Vienna, 2013, pp. 93–140.
- [64] C. J. Brinker, “Dip Coating,” in *Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films*, Vienna: Springer Vienna, 2013, pp. 233–261.
- [65] A. Toor, “Synthesis and Characterization of the Gold Nanoparticle/SU-8 Nanocomposite Material,” 2016.
- [66] R. Behrisch, Ed., *Sputtering by Particle Bombardment I*, vol. 47. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1981.
- [67] P. M. Winter, G. M. Lanza, S. A. Wickline, M. Madou, C. Wang, P. B. Deotare, M. Loncar, Y. K. Yap, J. Rose, M. Auffan, O. Proux, V. Niviere, J.-Y. Bottero, Z. L. Wang, Y. Liu, R. G. Polcawich, J. S. Pulskamp, R. M. Proie, W.-T. Park, S. V. Kalinin, B. J. Rodriguez, A. L. Kholkin, G. L. Liu, J. Lagemaat, L. Valdevit, J. W. Hutchinson, S. Oh, M. Madou, K. Tonisch, E. De Rosa, J. Fernandez-Moure, E. Tasciotti, D. Gebauer, B. E. O’Neill, and K. C. Li, “Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD),” in *Encyclopedia of Nanotechnology*, Dordrecht: Springer Netherlands, 2012, pp. 2126–2126.
- [68] A. Biswas, O. C. Aktas, J. Kanzow, U. Saeed, T. Strunskus, V. Zaporozhchenko, and F. Faupel, “Polymer-metal optical nanocomposites with tunable particle plasmon resonance prepared by vapor phase co-deposition,” *Mater. Lett.*, vol. 58, no. 9, pp. 1530–1534, 2004.
- [69] L. Bedel, C. Cayron, M. Jouve, and F. Maury, “Embedded layer of Ag nanoparticles prepared by a combined PECVD/PVD process producing $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{-Ag}$ nanocomposite thin films,” *Nanotechnology*, vol. 23, no. 1, p. 15603, Jan. 2012.
- [70] J. Puetz and M. A. Aegerter, “Dip Coating Technique,” in *Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users*, Boston, MA: Springer US, 2004, pp. 37–48.
- [71] S. Porel, S. Singh, and T. P. Radhakrishnan, “Polygonal gold nanoplates in a polymer matrix,” *Chem. Commun. (Camb.)*, no. 18, pp. 2387–2389, 2005.
- [72] S. Porel, N. Venkatram, D. N. Rao, and T. P. Radhakrishnan, “In situ synthesis of metal nanoparticles in polymer matrix and their optical limiting applications,” *J. Nanosci.*

Nanotechnol., vol. 7, no. 6, pp. 1887–92, Jun. 2007.

- [73] V. V. Vodnik, J. V. Vuković, and J. M. Nedeljković, “Synthesis and characterization of silver—poly(methylmethacrylate) nanocomposites,” *Colloid Polym. Sci.*, vol. 287, no. 7, pp. 847–851, Apr. 2009.
- [74] B. Kang and J. W. Wu, “Fabrication of Gold / Polyvinyl-Alcohol Nano-Composites by Photoreduction and Their Optical Characterization,” *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 49, no. 3, pp. 955–958, 2006.
- [75] A. Pucci, M. Bernabò, P. Elvati, L. I. Meza, F. Galembeck, C. A. de Paula Leite, N. Tirelli, and G. Ruggeri, “Photoinduced formation of gold nanoparticles into vinyl alcohol based polymers,” *J. Mater. Chem.*, vol. 16, no. 11, p. 1058, 2006.
- [76] A. Alexandrov, L. Smirnova, N. Yakimovich, N. Sapogova, L. Soustov, A. Kirsanov, and N. Bityurin, “UV-initiated growth of gold nanoparticles in PMMA matrix,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 248, no. 1–4, pp. 181–184, 2005.
- [77] M. K. Abyaneh, D. Paramanik, S. Varma, S. W. Gosavi, and S. K. Kulkarni, “Formation of gold nanoparticles in polymethylmethacrylate by UV irradiation,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 40, no. 12, pp. 3771–3779, Jun. 2007.
- [78] N. Sapogova and N. Bityurin, “Model for UV induced formation of gold nanoparticles in solid polymeric matrices,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 24, pp. 9613–9616, Sep. 2009.
- [79] E. Ozkaraoglu, I. Tunc, and S. Suzer, “Preparation of Au and Au–Pt nanoparticles within PMMA matrix using UV and X-ray irradiation,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 50, no. 2, pp. 462–466, Jan. 2009.
- [80] E. Yilmaz and S. Suzer, “Au nanoparticles in PMMA matrix: In situ synthesis and the effect of Au nanoparticles on PMMA conductivity,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, no. 22, pp. 6630–6633, Sep. 2010.
- [81] E. Yilmaz, G. Ertas, E. Bengu, and S. Suzer, “Photopatterning of PMMA Films with Gold Nanoparticles: Diffusion of Au Cl 4 - Ions,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 43, pp. 18401–18406, Nov. 2010.
- [82] L. A. (Louis A. . Girifalco, *Statistical physics of materials*. Wiley, 1973.
- [83] K. Kaneko, H.-B. Sun, X.-M. Duan, and S. Kawata, “Two-photon photoreduction of metallic nanoparticle gratings in a polymer matrix,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, no. 7, p. 1426, Aug. 2003.
- [84] T. Ritacco, L. Ricciardi, M. La Deda, and M. Giocondo, “Controlling the optical creation of gold nanoparticles in a pva matrix by direct laser writing,” *J. Eur. Opt. Soc.*, vol. 11, 2016.
- [85] D. Li, J. Y. Lee, and D. H. Kim, “Responsive polymer/gold nanoparticle composite thin films fabricated by solvent-induced self-assembly and spin-coating,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 354, no. 2, pp. 585–591, 2011.

- [86] K. Fujiwara, H. Kasaya, and N. Ogawa, "Gold nanoparticle monolayer formation on a chemically modified glass surface.," *Anal. Sci.*, vol. 25, no. 2, pp. 241–8, Feb. 2009.
- [87] A. L. Stepanov, "Synthesis of silver nanoparticles in dielectric matrix by ion implantation: A review," *Rev. Adv. Mater. Sci.*, vol. 26, no. 1–2, pp. 1–29, 2010.
- [88] M. R. Langille, M. L. Personick, and C. A. Mirkin, "Plasmon-mediated syntheses of metallic nanostructures," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 52, no. 52, pp. 13910–13940, 2013.
- [89] S. Palomba, L. Novotny, and R. E. Palmer, "Blue-shifted plasmon resonance of individual size-selected gold nanoparticles," *Opt. Commun.*, vol. 281, no. 3, pp. 480–483, Feb. 2008.
- [90] S. Peng, J. M. McMahon, G. C. Schatz, S. K. Gray, and Y. Sun, "Reversing the size-dependence of surface plasmon resonances," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 107, no. 33, pp. 14530–14534, Aug. 2010.
- [91] S. J. Paddison and K. Promislow, *Device and materials modeling in PEM fuel cells*. Springer, 2009.
- [92] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid state physics*. Holt, Rinehart and Winston, 1976.
- [93] K. Kolwas and A. Derkachova, "Damping rates of surface plasmons for particles of size from nano- to micrometers; reduction of the nonradiative decay," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 114, pp. 45–55, Jan. 2013.
- [94] H. Havel, S. Fritz, A. Hilger, U. Kreibig, and M. Vollmer, "Width of cluster plasmon resonances: Bulk dielectric functions and chemical interface damping," *Phys. Rev. B*, vol. 48, no. 24, pp. 18178–18188, Dec. 1993.
- [95] M. Hu, C. Novo, A. Funston, H. Wang, H. Staleva, S. Zou, P. Mulvaney, Y. Xia, and G. V Hartland, "Dark-field microscopy studies of single metal nanoparticles: understanding the factors that influence the linewidth of the localized surface plasmon resonance.," *J. Mater. Chem.*, vol. 18, no. 17, pp. 1949–1960, Jan. 2008.
- [96] S. Berciaud, L. Cognet, P. Tamarat, and B. Lounis, "Observation of intrinsic size effects in the optical response of individual gold nanoparticles," *Nano Lett.*, vol. 5, no. 3, pp. 515–518, 2005.
- [97] A. Derkachova, K. Kolwas, and I. Demchenko, "Dielectric Function for Gold in Plasmonics Applications: Size Dependence of Plasmon Resonance Frequencies and Damping Rates for Nanospheres," *Plasmonics*, vol. 11, no. 3, pp. 941–951, 2016.
- [98] W. T. Doyle, "Optical properties of a suspension of metal spheres," *Phys. Rev. B*, vol. 39, no. 14, pp. 9852–9858, May 1989.
- [99] Y. Battie, A. Resano-Garcia, N. Chaoui, Y. Zhang, and A. En Naciri, "Extended Maxwell-Garnett-Mie formulation applied to size dispersion of metallic nanoparticles embedded in host liquid matrix," *J. Chem. Phys.*, vol. 140, no. 4, 2014.
- [100] Y. Battie, A. Resano-Garcia, N. Chaoui, and A. En Naciri, "Optical properties of plasmonic

- nanoparticles distributed in size determined from a modified Maxwell-Garnett-Mie theory,” *Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys.*, vol. 12, no. 1–2, pp. 142–146, Jan. 2015.
- [101] P. Mallet, C. A. Guérin, and A. Sentenac, “Maxwell-Garnett mixing rule in the presence of multiple scattering: Derivation and accuracy,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 72, no. 1, p. 14205, Jul. 2005.
- [102] B. Abeles and J. I. Gittleman, “Composite material films: optical properties and applications,” *Appl. Opt.*, vol. 15, no. 10, pp. 2328–2332, Oct. 1976.
- [103] M. Sepliarsky, S. R. Phillpot, D. Wolf, M. G. Stachiotti, and R. L. Migoni, “Long-ranged ferroelectric interactions in perovskite superlattices,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 64, no. 6, pp. 601011–601014, Jul. 2001.
- [104] F. Wu and K. W. Whites, “Quasi-static effective permittivity of periodic composites containing complex shaped dielectric particles,” *IEEE Trans. Antennas Propag.*, vol. 49, no. 8, pp. 1174–1182, 2001.
- [105] P. K. Jain, W. Huang, and M. A. El-Sayed, “On the Universal Scaling Behavior of the Distance Decay of Plasmon Coupling in Metal Nanoparticle Pairs: A Plasmon Ruler Equation,” *Nano Lett.*, vol. 7, no. 7, pp. 2080–2088, Jul. 2007.
- [106] Z. Hashin and S. Shtrikman, “A Variational approach to the theory of the effective magnetic permeability of multiphase materials,” *J. Appl. Phys.*, vol. 33, no. 10, pp. 3125–3131, Oct. 1962.
- [107] M. Beran and J. Molyneux, “Statistical properties of the electric field in a medium with small random variations in permittivity,” *Nuovo Cim.*, vol. 30, no. 6, pp. 1406–1422, Dec. 1963.
- [108] M. N. Miller, “Bounds for Effective Electrical, Thermal, and Magnetic Properties of Heterogeneous Materials,” *J. Math. Phys.*, vol. 10, no. 1969, pp. 1988–2004, Nov. 1969.
- [109] C. A. Miller and S. Torquato, “Effective conductivity of hard-sphere dispersions,” *J. Appl. Phys.*, vol. 68, no. 11, pp. 5486–5493, Dec. 1990.
- [110] S. Torquato, “Effective electrical conductivity of two-phase disordered composite media,” *J. Appl. Phys.*, vol. 58, no. 10, pp. 3790–3797, Nov. 1985.
- [111] I. Farbman, O. Levi, and S. Efrima, “Optical response of concentrated colloids of coinage metals in the near-ultraviolet, visible, and infrared regions,” *J. Chem. Phys.*, vol. 96, no. 9, pp. 6477–6485, May 1992.
- [112] I. Farbman and S. Efrima, “Studies of the structure of silver metal liquid-like films by UV-visible reflectance spectroscopy,” *J. Phys. Chem.*, vol. 96, no. 21, pp. 8469–8473, Oct. 1992.
- [113] M. G. Moharam and T. K. Gaylord, “Rigorous coupled-wave analysis of planar-grating diffraction,” *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 71, no. 7, p. 811, Jul. 1981.
- [114] T. K. Gaylord, W. E. Baird, and M. G. Moharam, “Zero-reflectivity high spatial-frequency

- rectangular-groove dielectric surface-relief gratings," *Appl. Opt.*, vol. 25, no. 24, pp. 4562–4567, Dec. 1986.
- [115] R. Magnusson and T. K. Gaylord, "Diffraction efficiencies of thin absorption and transmittance gratings," *Opt. Commun.*, vol. 28, no. 1, pp. 1–3, 1979.
 - [116] C. Thalhammer, J. Breuer, A. Popescu, H. Hedler, and T. Niendorf, "Implementation of photonic crystal simulations into a Monte Carlo code to investigate light extraction from scintillators," in *2013 Conference on Lasers and Electro-Optics Europe and International Quantum Electronics Conference, CLEO/Europe-IQEC 2013*, 2013, pp. 1–1.
 - [117] P. E. Hansen, M. H. Madsen, J. Lehtolahti, and L. Nielsen, "Traceable Mueller polarimetry and scatterometry for shape reconstruction of grating structures," *Applied Surface Science*, Feb-2016.
 - [118] R. Rupp, "Evaluation of extended Maxwell-Garnett theories," *Opt. Commun.*, vol. 182, no. 4, pp. 273–279, Aug. 2000.
 - [119] G. L. Nealon, B. Donnio, R. Greget, J.-P. Kappler, E. Terazzi, and J.-L. Gallani, "Magnetism in gold nanoparticles," *Nanoscale*, vol. 4, no. 17, pp. 5244–58, Sep. 2012.
 - [120] M. Rumi and J. W. Perry, "Two-photon absorption: an overview of measurements and principles," *Adv. Opt. Photonics*, vol. 2, no. 4, p. 451, Dec. 2010.
 - [121] M. Harada and H. Einaga, "In situ XAFS studies of Au particle formation by photoreduction in polymer solutions," *Langmuir*, vol. 23, no. 12, pp. 6536–6543, 2007.
 - [122] M. Harada, K. Okamoto, and M. Terazima, "Diffusion of gold ions and gold particles during photoreduction processes probed by the transient grating method," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 332, no. 2, pp. 373–81, 2009.
 - [123] N. T. K. Thanh, N. Maclean, and S. Mahiddine, "Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution," *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 15, pp. 7610–7630, 2014.
 - [124] C. Jiang, S. Markutsya, and V. V. Tsukruk, "Collective and individual plasmon resonances in nanoparticle films obtained by spin-assisted layer-by-layer assembly," *Langmuir*, vol. 20, no. 3, pp. 882–890, 2004.
 - [125] Sudheer, P. Tiwari, S. Bhartiya, C. Mukherjee, M. N. Singh, A. K. Sinha, V. N. Rai, and A. K. Srivastava, "Fabrication of large area plasmonic nanoparticle grating structure on silver halide based transmission electron microscope film and its application as a surface enhanced Raman spectroscopy substrate," *J. Appl. Phys.*, vol. 118, no. 6, p. 64303, 2015.
 - [126] A. W. Wark, J. L. Hye, A. J. Qavi, and R. M. Corn, "Nanoparticle-enhanced diffraction gratings for ultrasensitive surface plasmon biosensing," *Anal. Chem.*, vol. 79, no. 17, pp. 6697–6701, 2007.
 - [127] M. J. Kale, T. Avanesian, and P. Christopher, "Direct photocatalysis by plasmonic

- nanostructures," *ACS Catal.*, vol. 4, no. 1, pp. 116–128, 2014.
- [128] G. Wang and W. Sun, "Optical limiting of Gold nanoparticle aggregates induced by electrolytes," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 42, pp. 20901–20905, 2006.
- [129] T. N. Hoheisel, K. Hur, and U. B. Wiesner, "Block copolymer-nanoparticle hybrid self-assembly," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 40, pp. 3–32, 2015.
- [130] M. Stefik, S. Guldin, S. Vignolini, U. Wiesner, and U. Steiner, "Block copolymer self-assembly for nanophotonics," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, no. 15, pp. 5076–5091, Jul. 2015.
- [131] A. Malafronte, A. Capretti, G. P. Pepe, C. Forestiere, G. Miano, F. Auriemma, C. De Rosa, and R. Di Girolamo, "Simple Theoretical Considerations for Block-Copolymer-Based Plasmonic Metamaterials," in *Macromolecular Symposia*, 2016, vol. 359, no. 1, pp. 72–78.
- [132] X. Lu, D. P. Song, A. Ribbe, and J. J. Watkins, "Chiral Arrangements of Au Nanoparticles with Prescribed Handedness Templated by Helical Pores in Block Copolymer Films," *Macromolecules*, vol. 50, no. 14, pp. 5293–5300, Jul. 2017.
- [133] R. C. Bailey, J. Nam, C. A. Mirkin, and J. T. Hupp, "Real-Time Multicolor DNA Detection with Chemoresponsive Diffraction Gratings and Nanoparticle Probes," *Journals Am. Soc.*, vol. 125, no. 44, pp. 13541–13547, 2003.
- [134] A. N. Shipway, E. Katz, and I. Willner, "Nanoparticle arrays on surfaces for electronic, optical, and sensor applications.," *Chemphyschem*, vol. 1, no. 1, pp. 18–52, Aug. 2000.
- [135] J. Lee and M. Lee, "Diffraction-Grating-Embedded Dye-Sensitized Solar Cells with Good Light Harvesting," *Adv. Energy Mater.*, vol. 4, no. 4, p. n/a-n/a, Mar. 2014.
- [136] S. D. Vorndran, S. Ayala, Y. Wu, J. M. Russo, R. K. Kostuk, J. T. Friedlein, S. E. Shaheen, and C. K. Luscombe, "Holographic spectral beamsplitting for increased organic photovoltaic conversion efficiency," *Proc. SPIE*, vol. 9184, no. JANUARY, pp. 918423–918427, 2014.
- [137] G. V Ramesh, B. Sreedhar, and T. P. Radhakrishnan, "Real time monitoring of the in situ growth of silver nanoparticles in a polymer film under ambient conditions.," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, no. 43, pp. 10059–10063, 2009.
- [138] T. Bora, D. Zoepfl, and J. Dutta, "Importance of Plasmonic Heating on Visible Light Driven Photocatalysis of Gold Nanoparticle Decorated Zinc Oxide Nanorods," *Sci. Rep.*, vol. 6, no. May, p. 26913, Jul. 2016.
- [139] J. Ohyama, K. Teramura, Y. Higuchi, T. Shishido, Y. Hitomi, K. Kato, H. Tanida, T. Uruga, and T. Tanaka, "In situ observation of nucleation and growth process of gold nanoparticles by quick XAFS spectroscopy," *ChemPhysChem*, vol. 12, no. 1, pp. 127–131, 2011.
- [140] J. Polte, "Fundamental growth principles of colloidal metal nanoparticles – a new perspective," *CrystEngComm*, vol. 17, no. 36, pp. 6809–6830, Sep. 2015.
- [141] J. Polte, R. Erler, A. F. Thünemann, S. Sokolov, T. T. Ahner, K. Rademann, F. Emmerling, and R.

- Kraehnert, "Nucleation and growth of gold nanoparticles studied via in situ small angle X-ray scattering at millisecond time resolution," *ACS Nano*, vol. 4, no. 2, pp. 1076–1082, 2010.
- [142] Y. Zhou, H. Wang, W. Lin, L. Lin, Y. Gao, F. Yang, M. Du, W. Fang, J. Huang, D. Sun, and Q. Li, "Quantitative nucleation and growth kinetics of gold nanoparticles via model-assisted dynamic spectroscopic approach," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 407, pp. 8–16, 2013.
- [143] M. A. W. and R. G. Finke*, "Nanocluster Size-Control and 'Magic Number' Investigations. Experimental Tests of the 'Living-Metal Polymer' Concept and of Mechanism-Based Size-Control Predictions Leading to the Syntheses of Iridium(0) Nanoclusters Centering about Four Sequential Magic Numbers†," 1997.
- [144] † Woo-ram Lee, ‡ Min Gyu Kim, † Joon-rak Choi, § Jong-Il Park, † Seung Jin Ko, and Sang Jun Oh, and † Jinwoo Cheon*, "Redox-Transmetalation Process as a Generalized Synthetic Strategy for Core-Shell Magnetic Nanoparticles," 2005.
- [145] M. R. Langille, M. L. Personick, J. Zhang, and C. A. Mirkin, "Defining rules for the shape evolution of gold nanoparticles," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 35, pp. 14542–14554, Sep. 2012.
- [146] J. Rostalski and M. Quinten, "Effect of a surface charge on the halfwidth and peak position of cluster plasmons in colloidal metal particles," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 274, no. 7, pp. 648–653, 1996.
- [147] M. T. Sheldon, J. van de Groep, A. M. Brown, A. Polman, and H. A. Atwater, "Plasmoelectric potentials in metal nanostructures," *Science (80-.)*, vol. 346, no. 6211, pp. 828–831, Oct. 2014.
- [148] H. Wormeester and T. W. H. Oates, "Thin films of nanostructured noble metals," in *Ellipsometry at the Nanoscale*, 2013, pp. 225–256.
- [149] C. Goldmann, R. Lazzari, X. Paquez, C. Boissière, F. Ribot, C. Sanchez, C. Chanéac, and D. Portehault, "Charge Transfer at Hybrid Interfaces: Plasmonics of Aromatic Thiol-Capped Gold Nanoparticles," *ACS Nano*, vol. 9, no. 7, pp. 7572–7582, 2015.
- [150] M. T. Sheldon, J. van de Groep, A. M. Brown, A. Polman, and H. A. Atwater, "Plasmoelectric potentials in metal nanostructures," *Science (80-.)*, vol. 346, no. 6211, pp. 828–831, Oct. 2014.
- [151] J. A. Jenkins, Y. Zhou, S. Thota, X. Tian, X. Zhao, S. Zou, and J. Zhao, "Blue-Shifted Narrow Localized Surface Plasmon Resonance from Dipole Coupling in Gold Nanoparticle Random Arrays," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 45, pp. 26276–26283, Nov. 2014.
- [152] K. C. Grabar, R. G. Freeman, M. J. Natan, R. GrWith Freeman, M. B. Hommer, and M. J. Natan, "Preparation and Characterization Monolayers," *Anal. Chem. Anal. Chem. J. A Adv. Spectrosc.*, vol. 67, no. 4, pp. 1217–1225, Feb. 1995.

- [153] E. D. Smolensky, M. C. Neary, Y. Zhou, T. S. Berquo, and V. C. Pierre, "Fe₃O₄ @organic@Au: core-shell nanocomposites with high saturation magnetisation as magnetoplasmonic MRI contrast agents," *Chem. Commun.*, vol. 47, no. 7, pp. 2149–2151, Feb. 2011.
- [154] S. Kundu, A. J. Nelson, S. K. McCall, T. Van Buuren, and H. Liang, "Shape-influenced magnetic properties of CoO nanoparticles," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 15, no. 5, 2013.
- [155] Y. P. Yew, K. Shameli, M. Miyake, N. Kuwano, N. B. Bt Ahmad Khairudin, S. E. Bt Mohamad, and K. X. Lee, "Green Synthesis of Magnetite (Fe₃O₄) Nanoparticles Using Seaweed (*Kappaphycus alvarezii*) Extract," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 11, no. 1, p. 276, 2016.
- [156] F. Wetz, K. Soulantica, A. Falqui, M. Respaud, E. Snoeck, and B. Chaudret, "Hybrid Co-Au nanorods: controlling Au nucleation and location.," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 46, no. 37, pp. 7079–81, Jan. 2007.
- [157] G. Armelles, A. Cebollada, A. García-Martín, and M. U. González, "Magnetoplasmonics: Combining Magnetic and Plasmonic Functionalities," *Adv. Opt. Mater.*, vol. 1, no. 1, pp. 10–35, Jan. 2013.
- [158] S. Tkachuk, G. Lang, C. Krafft, O. Rabin, and I. Mayergoyz, "Plasmon resonance enhancement of Faraday rotation in thin garnet films," *J. Appl. Phys.*, vol. 109, no. 7, pp. 2009–2012, 2011.
- [159] L. Wang, K. Yang, C. Clavero, A. J. Nelson, K. J. Carroll, E. E. Carpenter, and R. A. Lukaszew, "Localized surface plasmon resonance enhanced magneto-optical activity in core-shell Fe-Ag nanoparticles," *J. Appl. Phys.*, vol. 107, no. 9, pp. 3–6, 2010.
- [160] P. K. Jain, Y. Xiao, R. Walsworth, and A. E. Cohen, "Surface plasmon resonance enhanced magneto-optics (SuPREMO): Faraday rotation enhancement in gold-coated iron oxide nanocrystals," *Nano Lett.*, vol. 9, no. 4, pp. 1644–1650, 2009.
- [161] Y. Gu and K. G. Kornev, "Alignment of Magnetic Nanorods in Solidifying Films," *Part. Part. Syst. Charact.*, vol. 30, no. 11, pp. 958–963, 2013.
- [162] Y. Gu, R. Burtovyy, J. Townsend, J. R. Owens, I. Luzinov, and K. G. Kornev, "Collective alignment of nanorods in thin Newtonian films," *Soft Matter*, vol. 9, no. 35, pp. 8532–8539, 2013.
- [163] I. R. I. of T. Sören Kahl (Laboratory of Solid State Devices, "Bismuth iron garnet films for magneto-optical photonic crystals," 2004.
- [164] M. Ranjan, "Predicting plasmonic coupling with Mie-Gans theory in silver nanoparticle arrays," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 15, no. 9, p. 1908, Aug. 2013.
- [165] F. García de Abajo and A. Howie, "Retarded field calculation of electron energy loss in inhomogeneous dielectrics," *Phys. Rev. B*, vol. 65, no. 11, p. 115418, Mar. 2002.

Production scientifique

Cette thèse a donné lieu à des travaux publiés ou en cours de rédaction, ainsi qu'à des communications orales et d'autres sous forme d'affiches.

Publications

- **Plasmon-enhanced diffraction in nanoparticle gratings fabricated by in situ photo-reduction of gold chloride doped polymer thin films by laser interference patterning.**
E. Nadal, N. Barros, H. Glénat, J. Laverdant, D. S. Schmool, and H. Kachkachi, J. Mater. Chem. C, vol. 5, no. 14, pp. 3553–3560, 2017.
- **Combining effective medium theory and the RCWA to model the optical properties of gold nanoparticle gratings showing plasmon enhanced diffraction efficiency**
E. Nadal, H. Glénat, N. Barros, D.S. Schmool, and H. Kachkachi. (en cours de rédaction)

***Synopsis :** Cet article s'inscrit dans la continuité du premier, dans lequel nous avons décrit le principe de la synthèse des réseaux de nanoparticules d'or par interférométrie laser. Le travail présent se consacre à la modélisation des propriétés originales de ces structures en combinant l'approche RCWA à la méthode des milieux effectifs (Modèle de Maxwell-Garnett et extensions). Il s'agit des résultats présentés dans la seconde partie du chapitre 4.*

- **In situ synthesis of plasmonic nanocomposites films under concentrated solar irradiation.** E. Nadal, L. Peres, N. Barros, K. Soulantica, M. respaud and H. Kachkachi. (en cours de rédaction)

***Synopsis :** Cet article traite de la méthode de fabrication sous irradiation solaire concentrée développée dans cette thèse et dont les résultats sont décrits au chapitre 5. Il s'agit de montrer la versatilité de cette approche pour la synthèse de nanocomposites de différentes natures. On soulignera en particulier le rôle du rayonnement dans la photo-réduction des précurseurs et la possibilité de réaliser une synthèse verte.*

- **Influence of concentrated solar irradiation on the in situ synthesis of gold and silver in polymer films.** E. Nadal, L. Peres, H. Glénat, N. Barros, K. Soulantica, and H. Kachkachi. (en cours de rédaction)

Synopsis : Cet article décrit en détail l'influence de l'irradiation solaire concentrée et en particulier, du flux d'irradiation sur la distribution spatiale et la morphologie des nanoparticules formées dans les films de polymère de PVA et de PMMA. Nous nous intéresserons notamment aux différences observées entre les synthèses effectuées par recuit ou par irradiation et au contrôle de la taille des nanoparticules grâce au flux.

Communications

- Conférence: **ANNIC 2017, Applied Nanotechnology and Nanoscience International Conference**, 18-20 Octobre, Rome, Italie.

In situ synthesis of plasmonic and magnetic nanoparticles in polymer thin films under laser and solar irradiation, E. Nadal, L. Peres, N. Barros, K. Soulantica, M. Respaud and H. Kachkachi.

Cette présentation a reçu le **prix de la meilleure présentation étudiante**, décernée par les journaux *Molecular Systems Design & Engineering* and *Nanoscale Horizons*.

- Conférence : **MNO 2017, Metallic Nano-Objects**, Novembre 2016, Lyon, France.

Photo-induced in-situ formation of gold nanoparticle gratings in polymer thin with an interference pattern in the visible range. E. Nadal, H. Glénat, N. Barros, J. Laverdant, D.S. Schmool and H. Kachkachi.

- Conférence : **11th SOLLAB Colloquium, Metallic Nano-Objects**, Mars 2015, Melshee-Frutt, Suisse.

Improvement of the absorption over the solar spectrum using plasmonic properties of metallic nanoparticles. E. Nadal and H. Kachkachi.

- Poster : **Ecole d'été du GDR Or-Nano**, Juin 2016, Cap d'Agde, France.

Laser induced in situ formation of gold nanoparticles arrays in polymer thin films with an interference pattern. E. Nadal, H. Glénat, N. Barros, J. Laverdant, D.S. Schmool and H. Kachkachi.

- Poster : **MNO 2014, Metallic Nano-Objects**, Novembre 2014, Lille, France.

Numerical study of the plasmon resonance of coupled gold ellipsoids using the BEM and the DDA. E. Nadal and H. Kachkachi.

- Une présentation orale et un poster ont été effectués respectivement en 2015 et 2016 lors du **congrès des doctorants de l'université de Perpignan**. Cet événement étant multidisciplinaire, il s'agit d'un exercice de vulgarisation scientifique.

Titre : Etude expérimentale et théorique des propriétés optiques de nanocomposites plasmoniques fabriqués par irradiation laser et sous flux solaire concentré

Mots clés : plasmons, nanoparticules, nanocomposites, synthèse *in situ*, modélisation

Résumé : Cette thèse porte sur l'étude de nanocomposites plasmoniques et, plus particulièrement, sur des couches minces de polymère dopées en nanoparticules d'or et d'argent. Les travaux réalisés concernent le développement de deux approches de fabrication originales fondées sur la synthèse *in situ* de nanoparticules dans une matrice de polymère sous irradiation. La première méthode envisagée étudie l'organisation de nanoparticules d'or dans les films de polymères en les irradiant de manière contrôlée dans l'espace par interférométrie laser. Ainsi, nous obtenons des réseaux de nanoparticules qui révèlent des propriétés de diffraction atypiques dont la réponse spectrale dépend fortement de la réponse plasmonique du système. Nous appelons ce phénomène *diffraction amplifiée par plasmon*. La seconde approche de fabrication développée a pour but de réaliser la synthèse de nanoparticules *in situ* dans des films de polymère sous rayonnement solaire concentré. Nous nous sommes intéressés, en particulier, à l'influence de l'irradiation solaire concentrée sur les processus de formation des nanoparticules et sur leur morphologie finale, dans le but de contrôler les propriétés optiques du système. Nous avons notamment montré qu'il est possible de contrôler la taille des nanoparticules d'or formées *in situ* dans les films de polymère, en faisant varier le flux du rayonnement solaire. En parallèle de ces travaux expérimentaux, une approche semi-analytique combinant une description des matériaux en termes de milieux effectif à la méthode RCWA (Rigorous Coupled Wave Analysis), a été développée pour calculer les propriétés optiques des nanocomposites.

Title : Experimental and theoretical study of the optical properties of plasmonic nanocomposites thin films fabricated under laser and concentrated solar irradiation

Key words : plasmons, nanoparticles, nanocomposites, in situ synthesis, modeling

Abstract : This dissertation deals with the study of plasmonic nanocomposites and, more precisely, polymer thin films loaded with gold and silver nanoparticles. In this work, we developed two original fabrication techniques based on *in situ* synthesis of nanoparticles in polymer films under irradiation. In the first approach, our aim is to control the organization of the nanoparticles within the polymer films by using a spatially controlled irradiation by laser interferometry. We show that the plasmonic nanoparticle gratings thus formed present unusual diffractive properties that strongly depend on the plasmonic features of the system. We call this phenomena *plasmon enhanced diffraction*. In a second method, we study *in situ* synthesis of nanoparticles in polymer thin films under concentrated solar irradiation. This study is focused on the effect of concentrated solar irradiation on the growth mechanism and the morphology of the nanostructures. We have shown that it is possible to control the size of the gold nanoparticles synthesized *in situ* by varying the solar flux. Along with experiments, we developed a semi-analytical approach that combines modeling of the materials as effective media with the RCWA method (Rigorous Coupled Wave Analysis), which allows us to compute the optical properties of the nanocomposites.