



HAL
open science

Elaboration de verres sodocalciques dopés avec des nanoparticules métalliques et semi-conductrices

Rim Faraj

► **To cite this version:**

Rim Faraj. Elaboration de verres sodocalciques dopés avec des nanoparticules métalliques et semi-conductrices. Matériaux. Université de Lyon, 2019. Français. NNT : 2019LYSES041 . tel-02893851

HAL Id: tel-02893851

<https://theses.hal.science/tel-02893851v1>

Submitted on 8 Jul 2020

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

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



N° d'ordre NNT : 2019LYSES041

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

opérée au sein du

Laboratoire Hubert Curien (UMR CNRS 5516)

Ecole Doctorale N° 488

Sciences Ingénierie Santé (SIS)

Spécialité / discipline de doctorat : Sciences des Matériaux

Soutenue publiquement le 02/10/2019, par :

Rim FARAJ

Elaboration de verres sodocalciques dopés avec des nanoparticules métalliques et semi-conductrices

Devant le jury composé de :

BLONDEAU Jean-Philippe , Maître de Conférences, Université d'Orléans	Rapporteur
BOUAZAOUI Mohammed , Professeur, Université Lille	Rapporteur
CATARUZZA Eiti , Professeur, Université Ca' Foscari Venise (Italie)	Examinateur
BOUKENTER Aziz , Professeur, Université Jean Monnet	Co-directeur de thèse
GOUTALAND François , Maître de Conférences, Université Jean Monnet	Co-directeur de thèse
OLLIER Nadège , Maître de Conférences, Université Jean Monnet	Encadrante

Remerciements

Je voudrais tout d'abord remercier grandement mon directeur de thèse François GOUTALAND, pour toute son aide. Je suis ravie d'avoir travaillé en sa compagnie car outre son appui scientifique, il a toujours été là pour me soutenir et me conseiller au cours de la préparation de cette thèse.

Il m'est impossible d'oublier mon encadrante Nadège OLLIER pour son aide et son soutien précieux durant ma thèse. Elle a toujours fait tout son possible pour m'aider aussi bien dans le domaine scientifique que personnel. Merci Nadège, pour avoir eu la patience de répondre à mes innombrables questions. J'ai eu la chance de partager avec toi ces 3 ans.

Je tiens à remercier particulièrement et chaleureusement Aziz BOUKENTER pour toutes les discussions et les conseils qu'il m'a prodigués tout au long de mon cursus.

Merci à Mohammed BOUZAOUI et Jean-Philippe BLONDEAU qui m'ont fait l'honneur d'être rapporteurs de ma thèse ; ils ont pris le temps de m'écouter et d'échanger avec moi.

Je tiens à remercier Elti CATARUZZA pour avoir accepté d'être président de mon jury de thèse et pour ses précieux conseils et le temps qu'il a consacré à ma recherche.

Je remercie tous les collègues avec qui j'ai partagé mes 3 années de thèse, en particulier mon amie Erika.

Mes plus profonds remerciements vont à mes parents. Tout au long de mon cursus, ils m'ont toujours soutenue, encouragée et aidée. Ils ont su me donner toutes les chances pour réussir.

A mes parents et mes deux sœurs

Table des matières

Introduction générale	7
Chapitre 1 : Bibliographie sur la synthèse des nanoparticules	11
Introduction	12
I. Structure des verres sodocalciques	13
I.1. Bref historique du verre	13
I.2. Composition d'un verre et structure d'un verre sodocalcique	13
II. Echange ionique thermique à l'argent	14
III. Échange ionique à l'état solide assisté par un champ électrique	16
III.1. Etat de l'art	17
III.2. Aperçu des mécanismes mis en jeu lors du poling thermique	20
IV. Techniques de croissance des nanoparticules d'argent et d'or dans des verres	22
IV.1. Croissance des nanoparticules par recuit thermique	22
IV.2. Croissance des nanoparticules par insolation laser pulsée	24
IV.3. Croissance des nanoparticules par insolation laser continue	25
V. La croissance des nanoparticules d'oxydes de cobalt dans des verres	26
V.1. Propriétés structurales et synthèse des oxydes de cobalt	27
V.2. Identification de la phase cristalline de l'oxyde de cobalt par spectroscopie Raman	29
VI. Nanoparticules bimétalliques	31
VI.1. Structure des nanoparticules bimétalliques	31
VI.2. Principaux paramètres des systèmes bimétalliques	32
VI.3. Structure des nanoparticules d'Ag-Co	33
VII. Détection par effet SERS	35
Références	37
Chapitre 2 : Dispositifs expérimentaux et outils de caractérisation	47
Introduction	48
I. Méthodes expérimentales de dopage des verres par différents types d'ions	48

I.1. Choix des lames de verre utilisées	48
I.2. Echange ionique thermique à l'argent : dispositif expérimental.....	50
I.3. Poling thermique	51
I.3.1. Principe	52
I.3.2. Protocole expérimental.....	52
I.3.3. Configuration expérimentale pour le poling thermique	55
I.4. Protocole expérimental d'insolation laser continue à 244 nm	57
I.4.1. Protocole expérimental d'insolation laser continue à 244 nm sous vide ou atmosphère contrôlée	58
II. Techniques de caractérisation	59
II.1. Spectroscopie M-lines	60
II.2. SIMS	62
II.3. Microscopie Optique	62
II.4. Spectrométrie d'absorption	63
II.4.1. Spectrophotomètre commercial	63
II.4.2. Micro spectrophotomètre.....	66
II.5. Microscope électronique à balayage	67
II.6. Profilométrie.....	68
II.7. Spectroscopie Raman	69
Conclusion.....	70
Références	71
Chapitre 3 : Nanostructuration de verres sodocalciques échangés à l'argent... 73	
Introduction	74
I. Paramètres expérimentaux de l'échange ionique à l'argent.....	74
II. Résultats antérieurs sur la croissance des nanoparticules d'argent	75
II.1. Influence de la focalisation du laser.....	75
II.2. Influence de la puissance du laser.....	76
II.3. Caractérisation des traits par profilométrie.....	76
II.4. Modèle de croissance des nanoparticules d'argent	77
III. Croissance des nanoparticules d'argent aux temps "courts"	78
III.1. Dispositif expérimental d'insolation	78
III.2. Analyse des spots lasers par microscopie optique.....	79
III.2.1. Mise en évidence de deux régimes de croissance des nanoparticules.....	79

III.2.2. Analyse du premier régime	85
III.2.3. Analyse du deuxième régime	85
III.3. Caractérisations des spots par profilométrie	87
III.4. Caractérisation des spots par MEB.....	88
III.5. Spectroscopie d'absorption UV-visible des spots	90
IV. Influence de l'atmosphère environnante sur la croissance des nanoparticules d'argent	91
IV.1. Mise en évidence de l'influence de l'atmosphère environnante sur la croissance des nanoparticules d'argent.....	92
IV.2. Analyse des spots laser par MEB.....	94
IV.3. Absorbance.....	96
IV.4. Discussion.....	97
Conclusion.....	102
Références	103
Chapitre 4 : Nanostructuration de verres sodocalciques dopés avec des ions d'or	104
Introduction	105
I. Optimisation des paramètres de poling thermique.....	106
I.1. Réponse électrique des substrats pendant le poling thermique	106
I.2. Profils SIMS.....	107
I.3. Mesures d'absorption optique des lames traitées par poling thermique	108
II. Influence des différents paramètres de l'insolation laser sur la croissance des nanoparticules d'or	110
II.1. Effet de la puissance laser	110
II.2. Influence de la vitesse d'insolation laser	114
III. Cas particulier du co-dopage des ions d'or et d'argent dans nos verres.....	116
Références	125
Chapitre 5 : Nanostructuration de verres sodocalciques dopés avec des nanoparticules d'oxyde de cobalt	127
Introduction	128
I. Préparation et structure des lames traitées par poling thermique.....	128
II. Caractérisations du verre traité par poling thermique.....	130
II.1. Caractérisation par spectroscopie Raman : propriétés vibrationnelles.....	130

II.1.1. Détermination de la structure cristalline du cobalt après poling thermique.....	130
II.1.2. Stabilité thermique de la structure cristalline de l'oxyde de cobalt	132
II.2. Analyse MEB des échantillons traités par poling thermique	134
II.3. Spectroscopie d'absorption.....	135
III. Croissance de Nps d'oxyde de cobalt par insolation laser UV (244 nm)	137
III.1. Analyse par microscopie optique	137
III.2. Analyse MEB	139
III.3. Analyse Raman : stabilité d'une zone insolée	141
III.4. Spectroscopie d'absorption.....	142
III.5. Influence de la température de poling.....	143
III.5.1. Analyse par microscopie optique	143
III.5.2. Analyse MEB	144
III.5.3. Spectroscopie d'absorption.....	145
IV. Co-dopage : Argent-cobalt	147
IV.1. Recuit des lames.....	148
IV.2. Insolation des lames recuites	149
Conclusion.....	154
Références	155
Conclusions générales et perspectives	158

Introduction générale

Les verres existent à l'état naturel sur terre depuis des centaines de millions d'années, la première utilisation par l'homme remontant à la préhistoire avec l'utilisation d'obsidienne, verre d'origine volcanique, pour fabriquer des outils tranchants. Les gisements étant limités, le verre faisait déjà l'objet de négoce. La fabrication du verre proprement dite a débuté beaucoup plus tard avec les Phéniciens, le verre était alors opaque et coloré par des impuretés. Dans l'Égypte ancienne, les fours permettent d'atteindre les hautes températures nécessaires à l'élaboration de verre translucide, coloré par des impuretés métalliques et utilisé pour la fabrication d'objets funéraires essentiellement. Les technologies d'élaboration du verre se sont ensuite améliorées et diversifiées, au fur et à mesure de l'évolution des techniques d'élaboration. La très grande variété de verres disponible au XX^{ème} siècle est le fruit de cet héritage et a permis la fabrication de verres aux propriétés très variées, qu'elles soient mécaniques, thermiques ou encore optiques : de façon très schématique, il suffit de modifier en faible proportion la composition chimique du verre pour changer ses propriétés et, donc, les applications visées. En parallèle avec cette évolution, le verre a fait l'objet d'une activité de recherche très intense pour comprendre la formation de la structure vitreuse amorphe. Un consensus s'est dégagé pour expliquer la structure vitreuse amorphe et le rôle des différents constituants (formateurs ou modificateurs de réseau, centres colorés, ...) et la notion de température de transition vitreuse est apparue : le verre est un solide amorphe avec le désordre structural d'un liquide en dessous de cette température.

Beaucoup plus récemment, l'émergence des nanotechnologies a permis l'élaboration de verres dopés par des nanoparticules pour leur conférer des propriétés très diverses ; citons, à titre d'exemples non exhaustifs, les nanoparticules de TiO_2 pour des verres autonettoyants utilisés dans la construction d'immeubles, les nanoparticules d'argent pour améliorer le rendement de cellules solaires, les nanoparticules de cobalt pour des propriétés magnétiques. Certaines de ces technologies sont d'ores et déjà matures, mais les propriétés potentielles des verres dopés par des nanoparticules sont quasi-innombrables. Ils font toujours l'objet d'activités de recherche soutenues, que ce soit dans une approche fondamentale ou/et applicative.

Ma thèse s'inscrit dans ce cadre puisqu'elle porte sur le dopage de lames de verres commerciales sodocalciques par des nanoparticules d'argent, d'or et de cobalt. A mon arrivée au laboratoire Hubert Curien en Octobre 2016, j'ai intégré l'équipe constituée de François Goutaland et Nadège Ollier, qui travaillent sur le sujet depuis plusieurs années. L'idée de départ était de travailler à l'élaboration de verres dopés par des nanoparticules de cobalt, en utilisant la technique dite du poling thermique pour introduire des ions cobalt puis une insolation laser intense à 244 nm pour faire croître des nanoparticules, sur la base de résultats antérieurs obtenus avec des nanoparticules d'argent. Un des équipements nécessaires pour travailler sur le cobalt, un bâti de dépôt par pulvérisation magnétron, s'est avéré hors d'état

de fonctionner, ce qui m'a conduit, avec le soutien de mes encadrants, à réorienter mon sujet, vers la croissance de nanoparticules d'argent et d'or dans les verres sodocalciques. Les nanoparticules d'argent formées par insolation laser avaient déjà été largement étudiées, mais j'ai pu mettre en évidence des résultats originaux, relatifs à leur mécanisme de croissance pendant l'insolation, et, en particulier, l'influence favorable et inattendue de l'oxygène contenu dans l'air environnant. J'ai abordé les nanoparticules d'or dans une approche plus applicative puisque j'ai démontré l'efficacité de ces nanoparticules pour la détection d'espèces chimiques très peu concentrées en solution, par effet Raman exalté de surface (effet SERS) : les résultats obtenus se situent au niveau des meilleures publications du domaine en terme de sensibilité et m'ont permis une première publication dans une revue. Lorsqu'une solution de secours a été trouvée à l'indisponibilité du bâti de dépôt, j'ai pu aborder le cas des nanoparticules de cobalt, dans une approche plutôt fondamentale puisque le sujet était nouveau.

Mon manuscrit est ainsi composé de trois chapitres principaux relatifs successivement aux résultats obtenus avec les nanoparticules d'argent, d'or et de cobalt. Le rôle primordial de la température élevée atteinte pendant l'insolation, via la formation d'une phase de verre liquide, est mis en évidence pour les trois types de nanoparticules et constitue, en quelque sorte, le trait d'union entre ces trois chapitres successifs. Ils sont précédés d'un premier chapitre de bibliographie, le plus exhaustif possible, sur ces trois types de nanoparticules, et d'un deuxième chapitre qui détaille les dispositifs expérimentaux et les techniques de caractérisation que j'ai utilisés.

Le troisième chapitre porte sur les mécanismes de croissance des nanoparticules d'argent dans des verres sodocalciques, dopés par des ions argent par échange ionique, puis insolés par laser à 244 nm. Mon travail porte tout d'abord sur la croissance "aux temps courts" d'insolation, jusqu'à quelques ms ; je mets en évidence deux régimes distincts et l'existence d'une énergie d'activation supérieure pour former des nanoparticules d'argent à la surface du verre par rapport à celles formées dans le volume, jusqu'à quelques μm sous sa surface. Dans un deuxième temps, j'ai pu démontrer en réalisant des insolations sous atmosphère contrôlée, l'effet réducteur de l'oxygène sur les ions d'argent Ag^+ et, par suite, son efficacité dans la croissance des nanoparticules d'argent. L'influence de la température élevée atteinte pendant l'insolation laser joue un rôle prépondérant en permettant la formation d'une phase de verre liquide dans laquelle l'oxygène de l'air diffuse pour interagir avec l'argent.

Le quatrième chapitre porte sur la croissance des nanoparticules d'or par la même insolation laser. J'ai utilisé la technique dite du "poling thermique" pour la diffusion des ions Au^{3+} dans le verre sodocalcique. Une fois dopé, le verre a été soumis à une insolation laser intense pour faire croître les nanoparticules d'or. J'ai choisi de présenter mes résultats en reproduisant l'article publié en février 2019, dans la revue *Physica Status Solidi a*. Cet article porte essentiellement sur la détection d'espèces chimiques peu concentrées en solution par effet SERS. J'ai mis en évidence une très bonne sensibilité de détection, en termes de concentration limite. J'ai choisi d'utiliser la Rhodamine 6G car elle est considérée comme une molécule test

dans la littérature, puis le Méthyl Parathion, fongicide utilisé dans l'agriculture, pour montrer l'intérêt des lames de verres dopées par des nanoparticules d'or. Ce chapitre débute par la présentation brève de la démarche expérimentale suivie pour optimiser les lames de verres pour la détection.

Le dernier chapitre porte sur le dopage par des nanoparticules de cobalt. Comme ce sujet était nouveau au sein de l'équipe, il m'a fallu l'aborder progressivement, en démontrant la faisabilité de la croissance de nanoparticules par insolation laser, le dopage par des ions cobalt étant réalisé au préalable par poling thermique. J'ai utilisé la spectroscopie Raman pour identifier deux structures cristallines différentes possibles pour les nanoparticules de cobalt, CoO et Co₃O₄. J'ai notamment mis en évidence la réversibilité entre ces deux structures par chauffage thermique induit par laser. Enfin, j'ai abordé le cas des verres co-dopés par des nanoparticules de cobalt et d'argent. L'oxydation des nanoparticules de cobalt empêche celle des nanoparticules d'argent, qui restent donc métalliques. Ce résultat ouvre des perspectives très encourageantes pour la fabrication de substrats SERS encore plus efficaces.

Chapitre 1 : Bibliographie sur la synthèse des nanoparticules

Introduction

Mon sujet de thèse peut être classé dans le très vaste domaine des nanotechnologies, dont l'émergence dans la littérature scientifique remonte au début des années quatre-vingt-dix environ. Très rapidement, cette recherche intense a débouché, dans notre vie quotidienne, sur de très nombreuses innovations technologiques utilisant différentes propriétés des nanoparticules (Nps). Citons par exemple, les propriétés anti-oxydantes des Nps de TiO_2 dans l'alimentaire, les propriétés antiseptiques des Nps d'argent pour la fabrication d'habillements techniques, les Nps de SiO_2 pour le renfort mécanique des pneus ... D'un point de vue scientifique, les nanotechnologies couvrent tous les champs de la physique, la chimie, la biologie si bien qu'il serait illusoire de prétendre réaliser une bibliographie exhaustive du sujet.

Pour cette raison, j'ai limité ce chapitre "état de l'art" à mon seul sujet de thèse pour me focaliser sur la bibliographie relative à la croissance de Nps d'argent, d'or ou de cobalt dans une matrice diélectrique par insolation laser. Schématiquement, la croissance de ces Nps s'effectue en deux étapes successives : l'incorporation des espèces dopantes ioniques dans le verre sodocalcique utilisé puis la réduction des ions et la croissance des Nps par insolation laser. Le plan de ce chapitre suit ce modèle en deux étapes : les premiers paragraphes traitent de la structure vitreuse du verre sodocalcique (paragraphe I) et des méthodes expérimentales pour introduire les dopants - l'échange ionique à l'argent et le poling thermique - (paragraphes II et III respectivement). La structure vitreuse des verres sodocalciques et l'échange ionique à l'argent ont fait l'objet de très nombreux travaux dans la littérature, si bien que je les présente rapidement, en indiquant surtout des publications de revue. Le poling thermique est une technique récente (une quinzaine d'années) et peu utilisée, je détaille donc les phénomènes physiques mis en jeu.

Le paragraphe IV est consacré à une revue bibliographique exhaustive sur la croissance de Nps par recuit thermique et par insolation laser dans des verres. Le travail que j'ai effectué sur la croissance de Nps de cobalt constitue, à mon sens, la partie la plus originale de l'ensemble des résultats obtenus, puisque ce sujet commence à émerger dans la littérature : la revue bibliographique correspondante est présentée dans le paragraphe V.

Enfin, le paragraphe VI de ce chapitre traite très brièvement de la détection par effet SERS. Je justifie en particulier le choix de ne pas présenter une bibliographie exhaustive sur ce sujet très vaste. Mon travail sur ce sujet a fait l'objet d'une publication [1] avec une bibliographie récente, qui permet de situer mes résultats dans un contexte très concurrentiel.

I. Structure des verres sodocalciques

I.1. Bref historique du verre

L'histoire du verre est très ancienne [2], puisque l'artisanat phénicien (2500 ans avant JC) intégrait le travail du verre. À cette époque, le verre est fabriqué à partir de sable. La technologie a bien évidemment évolué et progressé depuis lors mais la silice reste le constituant de base du verre, quelle que soit l'application visée. Les propriétés optiques des verres, en terme de domaine spectral de transparence, dépendent essentiellement des additifs utilisés et sont également très sensibles à la présence d'impuretés sous forme d'oxydes métalliques, même à l'état de traces.

La silice pure produit un verre d'excellente qualité en terme de transparence, sur une très large bande spectrale, mais son point de fusion élevé ($> 1700^{\circ}\text{C}$) et sa très forte viscosité, même à haute température, la rendent difficile à manipuler. L'ajout de la soude Na_2O et de la chaux CaO au sable de départ a permis d'abaisser la température de fusion et de diminuer la viscosité. D'autres dopants ont permis, au fil du temps, de modifier et contrôler les propriétés optiques et mécaniques des verres. Citons par exemple l'utilisation bien connue de l'oxyde de plomb PbO , en 1164, pour augmenter l'indice de réfraction des verres : on parle couramment de "cristal", très utilisé dans la verrerie d'art. Un autre type de verre a été développé dans les années 1900 pour résoudre un problème important : l'incapacité du verre à résister au choc thermique. Ce problème a été résolu en remplaçant une grande partie de la soude par de l'oxyde de bore B_2O_3 . Le verre borosilicate résultant contient environ 12 % d'oxyde de bore et peut supporter une variation de température de 200°C . Il est aujourd'hui couramment utilisé dans la plupart des verreries de laboratoire (bêchers, flacons, éprouvettes, etc.) et pour les ustensiles de cuisine.

I.2. Composition d'un verre et structure d'un verre sodocalcique

Un verre peut être défini, de façon macroscopique, comme un solide qui ne possède pas d'ordre atomique à grande distance et qui, lorsqu'il est chauffé, se ramollit progressivement pour atteindre un état fondu [3]. La structure vitreuse correspondante a été abondamment étudiée si bien que de nombreux ouvrages et articles sont disponibles dans la littérature. L'ouvrage de Zachariasen [4] fait figure de référence pour la description de la structure vitreuse et du rôle joué par les différents éléments chimiques présents dans le mélange initial. Zachariasen a classé, pour la première fois (1932), les différents oxydes selon leur capacité à former du verre ou à modifier le réseau. Les formateurs forment un verre une fois refroidis. Parmi les plus utilisés, citons SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , As_2O_3 , etc. Les modificateurs de réseau, quant à eux, transforment la structure des verres via la rupture de liaisons oxygène pontantes au

profit de liaisons non pontantes d'énergie plus faible. Les plus couramment utilisés sont Na_2O , K_2O et CaO .

Les lames de verre commerciales que j'ai utilisées sont de type sodocalcique : il s'agit d'un verre multi-composants, dont la composition exacte, en termes d'impuretés, n'est pas donnée par le fabricant. Néanmoins, le verre est composé d'environ 70 % de silice SiO_2 , 15 % de soude Na_2O et 9 % de chaux CaO , complétés par d'autres éléments en quantité beaucoup plus faible. La forte concentration en ions Na^+ permet de modifier la structure de la silice pure en provoquant la rupture de liaisons (voir la Figure 1 et la réaction (1)).

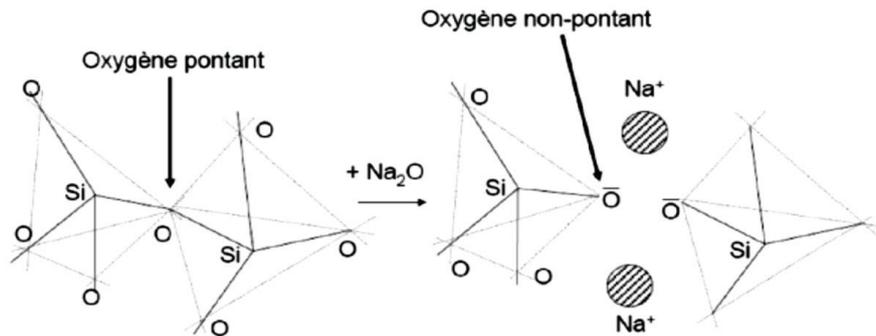
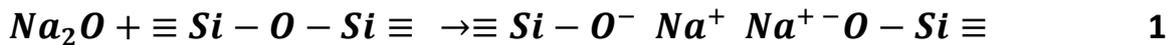


Figure 1: rupture d'une liaison Si-O-Si par introduction d'une molécule Na_2O dans le réseau de silice pure



Le réseau modifié présente alors des régions riches en ions Na^+ , très mobiles, qui contribuent à la conductivité ionique élevée du verre permettant ainsi d'incorporer des ions dopants par des techniques d'échange ionique présentées dans les deux paragraphes suivants.

II. Echange ionique thermique à l'argent

Les verres sodocalciques utilisés se prêtent particulièrement bien à l'échange ionique "sodium/argent", du fait de leur structure vitreuse ouverte. La lame de verre est trempée dans un sel d'argent (AgNO_3) fondu, ce qui permet aux ions Na^+ de diffuser dans la solution liquide alors que des ions Ag^+ font le trajet inverse : les ions Na^+ sont remplacés dans le verre par des ions Ag^+ . Cet échange est favorisé par le coefficient de diffusion élevé des ions Na^+ , douze fois plus élevé que celui des ions Ag^+ [5]. La technique expérimentale est présentée en détail dans le chapitre 2, paragraphe I.2.

La faisabilité de l'échange d'ions sodium/argent a été démontrée expérimentalement depuis une cinquantaine d'années environ [6-7]. La technique a tout d'abord été utilisée pour réaliser des guides d'onde planaires, en surface ou enterrés, pour des applications en optique intégrée sur silicium [8-10]. La fabrication de lentilles optiques à gradient d'indice a également été démontrée [9-11].

De façon générale, les ions Na^+ (modificateurs de réseau) ne sont pas fortement liés au réseau de silice mais sont liés par une liaison ionique aux atomes d'oxygène non pontants. L'échange d'ions peut être décrit selon la réaction (2) [12].



Pour l'échange argent/sodium, les ions A^+ sont les ions Ag^+ alors que les ions B^+ représentent les ions Na^+ . Des phénomènes de diffusion, modélisés dans la littérature à partir de la loi de Fick [13-14] régissent cette équation. L'efficacité de la diffusion des ions Na^+ et Ag^+ dépend de la durée, la température et la concentration de la solution d' AgNO_3 , qui fournit les ions Ag^+ . De ces paramètres expérimentaux dépendent la concentration des ions Ag^+ à la surface du verre et leur profil de concentration dans le verre. Ainsi, un échange d'ions effectué à 340°C pendant 10 minutes conduit à un profil de concentration parabolique et une profondeur de pénétration des ions Ag^+ de l'ordre de 5 à 6 μm typiquement (chapitre 2, paragraphe II.1).

La Figure 2 illustre l'évolution de la coloration du verre avec les trois principaux paramètres expérimentaux : plus la coloration est sombre, plus la concentration en ions Ag^+ dans le verre est élevée [10].

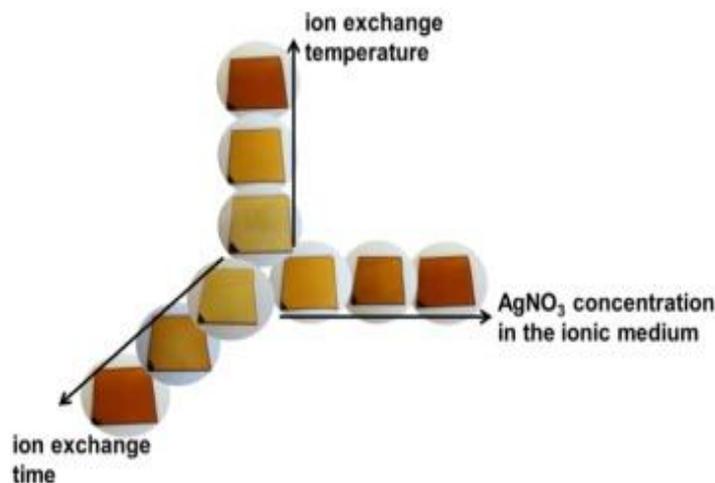


Figure 2 : influence des paramètres expérimentaux de l'échange d'ions sur la coloration des verres [15]

Cette variation dans la teinte des verres échangés est à l'origine de la production d'objets en verre présentant des propriétés optiques particulières [10], et ce depuis des millénaires. Les exemples les plus célèbres sont les produits artistiques des verriers de l'empire romain, ainsi que les vitres des cathédrales que l'on peut trouver dans toute l'Europe occidentale. L'échange ionique sodium/argent fait l'objet d'une activité de recherche intense depuis 25 ans environ, comme le montre la Figure 3. Les premiers travaux portaient surtout sur la réalisation de guides d'onde [8-9], en lien avec l'optique intégrée. D'autres applications ont émergé depuis, fondées notamment sur les propriétés antibactériennes des verres échangés à l'argent [16]. Depuis une quinzaine d'années, de nombreuses études portent aussi sur l'utilisation de l'échange ionique argent/sodium comme première étape vers la croissance de Nps d'argent dans une matrice vitreuse, avec notamment la réalisation de substrats pour la détection par effet SERS [17].

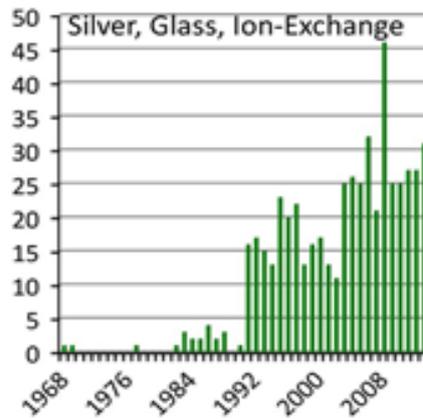


Figure 3 : données provenant des principaux moteurs de recherche scientifique (Scopus, Web of Science) montrant le nombre d'articles relatifs aux mots-clés : "argent", "verre" et "échange d'ions"

III. Échange ionique à l'état solide assisté par un champ électrique

L'échange ionique tel que celui présenté dans le paragraphe II s'avère inefficace pour des ions multivalents, comme l'or (trivalent) ou le cobalt (bivalent/trivalent). J'ai donc choisi d'utiliser la technique dite du poling thermique qui consiste schématiquement à appliquer un champ électrique aux bornes du verre à haute température pour permettre la migration à l'état solide d'ions multivalents. La Figure 4 montre un schéma de principe du poling thermique. Dans cette configuration, le fournisseur de dopant métallique est un film mince déposé sur la surface du verre. La technique expérimentale est présentée dans le paragraphe I.3 du chapitre 2 relatif aux dispositifs expérimentaux. Une revue bibliographique exhaustive de l'état de l'art et des mécanismes de diffusion identifiés est présentée dans les paragraphes III.1 et III.2.

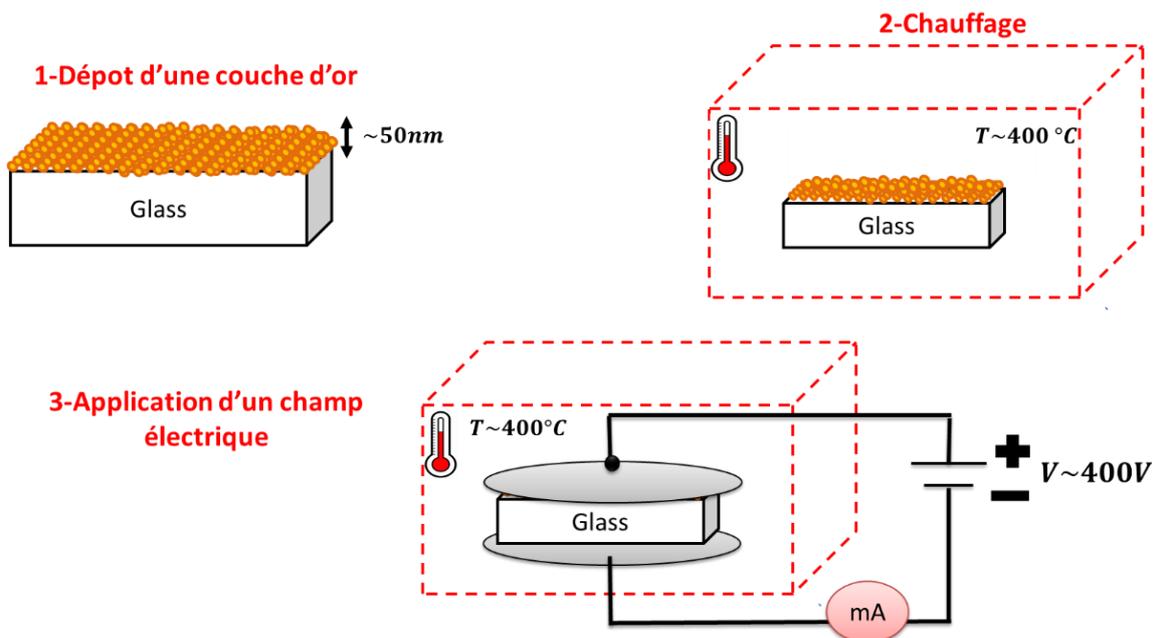


Figure 4 : étapes expérimentales du poling thermique dans le cas de l'or

III.1. Etat de l'art

La technique du poling thermique est une technique de diffusion à l'état solide assistée par champ électrique. Kapila et Plawski ont montré la faisabilité expérimentale de la technique ; leurs premiers travaux publiés sur le sujet concernaient les ions monovalents Ag^+ et Cu^+ [18]. Depuis une quinzaine d'années, la faisabilité du poling thermique avec des ions multivalents, de transition (métalliques), a été démontrée avec notamment les travaux de l'équipe de F. Gonella de l'Université de Venise [18-24]. Depuis lors, la possibilité d'utiliser le poling thermique pour la formation de verres composites dopés par des Nps a été mise en évidence [25-26]. Le dopage de verres phosphates par des ions erbium Er^{3+} pour l'amplification optique à $1.5 \mu\text{m}$ a été obtenu [21].

Dans ce travail, la faisabilité expérimentale du poling, suivie d'un insolation laser UV continue a donc été démontrée avec différents ions dopants, notamment l'or et le cobalt, auxquels sont consacrés les résultats expérimentaux présentés dans les chapitres 4 et 5 de ce manuscrit.

Dans la littérature, l'incorporation d'ions dopants dans une matrice vitreuse est le plus souvent confirmée par le profil SIMS de ces ions dopants (le principe de cette technique est décrit dans le chapitre 2, paragraphe II.2). La Figure 5 montre les profils SIMS des ions d'or obtenus pour différentes conditions de poling thermique, dans des verres sodocalciques et BK7.

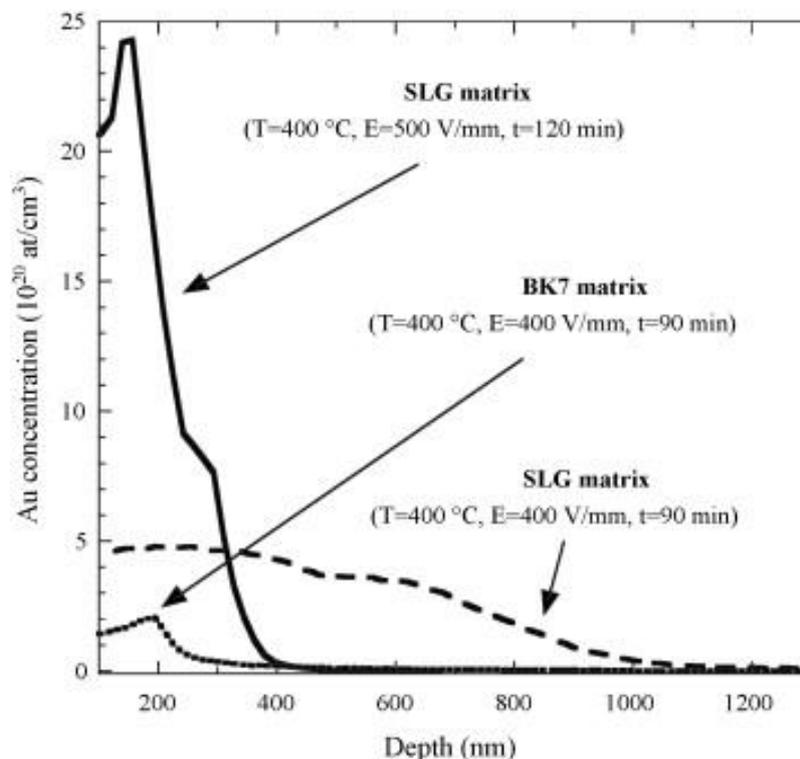


Figure 5 : profils SIMS des ions or pour 2 échantillons traités par poling thermique à 400 °C et $V= 400 \text{ V/mm}$, pendant 90 min sur une matrice sodocalcique (SLG) et sur une matrice en BK7 et profil SIMS d'un échantillon traité à 400 °C et 500 V/mm durant 120 min sur une matrice SLG [19]

La faisabilité du poling thermique avec des ions cobalt a été démontrée en 2005 par Gonella *et al.* [22] (voir Figure 6), qui ont également montré la possibilité de co-doper le verre par des ions Au^{3+} et Co^{2+}/Co^{3+} via un "double poling" (Figure 7).

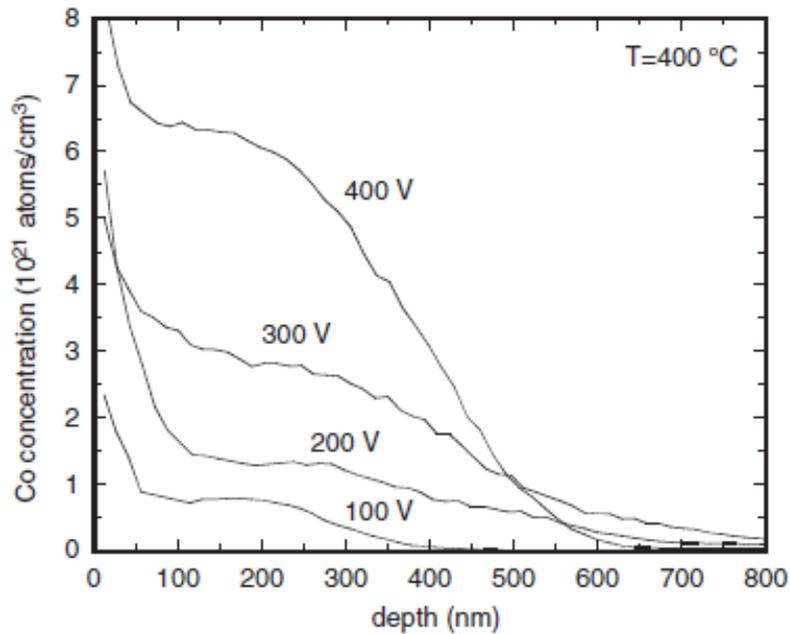


Figure 6 : profils SIMS des ions cobalt (Co^{2+}/Co^{3+}) pour des échantillons traités par poling thermique à 400 °C et pour différentes valeurs de tension appliquée. Les données de concentration quantitatives ont été déterminées par analyse RBS [22]

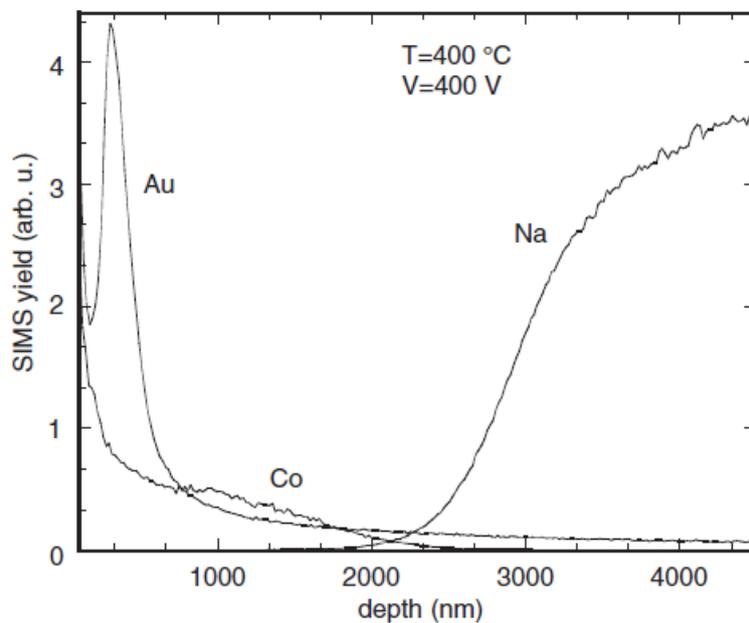


Figure 7: profils SIMS des ions cobalt (Co^{2+}/Co^{3+}), or (Au^{3+}) et sodium (Na^+) pour un échantillon traité par poling thermique à 400 °C et $V = 400$ V [22]

Les résultats expérimentaux présentés sur les figures 5 à 7 indiquent des profondeurs de pénétration maximale dans le verre de l'ordre de quelques centaines de nm, pour les ions d'or et de cobalt. Les deux espèces présentent un maximum de concentration situé au voisinage très proche de la surface. Il apparaît également que le champ électrique appliqué influence

fortement le profil de concentration, pour une température donnée : plus le champ appliqué est important, plus la concentration en ions cobalt dans le verre est élevée (voir Figure 6).

La mesure du courant induit par le déplacement des différentes espèces ioniques dans le verre permet de s'assurer, en temps réel, de l'efficacité du poling. En 2014, Shahid et *al.* [27] ont montré que l'intensité du courant mesuré durant le poling thermique dépend à la fois de la nature de l'espèce diffusante et de la matrice de verre hôte.

La Figure 8 montre des profils de courant de poling pour les ions Ag^+ et Au^{3+} dans un verre sodocalcique : les profils obtenus pour les ions Ag^+ et Au^{3+} sont très différents, avec notamment une valeur de courant beaucoup plus élevée dans le cas des ions Ag^+ , du fait de leur mobilité plus grande. Les tailles voisines des ions Ag^+ et Na^+ permettent la diffusion des ions Ag^+ avec moins de réarrangements structuraux dans le verre que dans le cas des ions Au^{3+} [27].

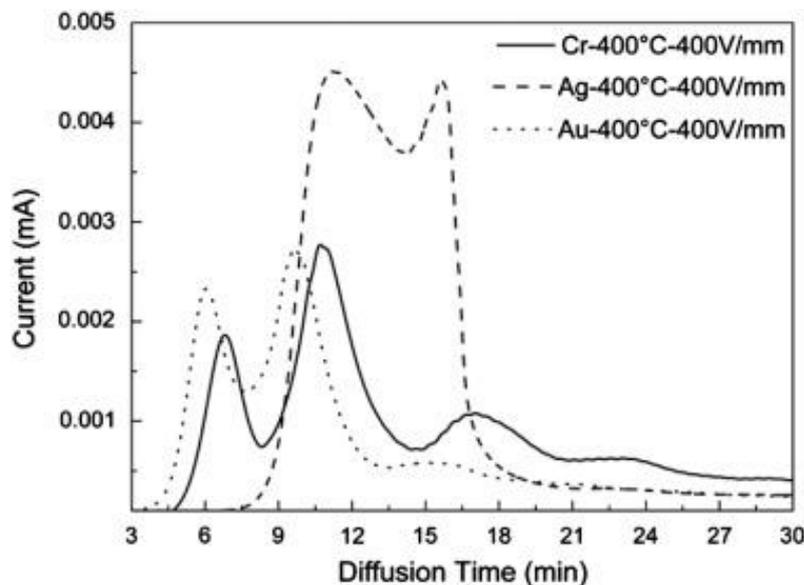


Figure 8 : profils temporels de diffusion mesurés pendant le poling d'un verre BK7 dopé par des ions chrome (Cr^{3+}) et le poling de verres sodocalciques dopés par des ions Ag^+ et Au^{3+} (400 °C et 400 V/mm dans les deux cas) [27]

La Figure 9 présente les profils de courant obtenus lors du poling de trois verres différents avec des ions Au^{3+} , pour un champ électrique appliqué de 500 V/mm : l'influence de la matrice vitreuse apparaît clairement puisque les profils de courant sont différents, du fait des concentrations différentes en ions Na^+ [19]. La température plus élevée utilisée pour le verre à haute teneur en silice s'explique par les plus faibles coefficients de diffusion des différentes espèces ioniques dans ce verre.

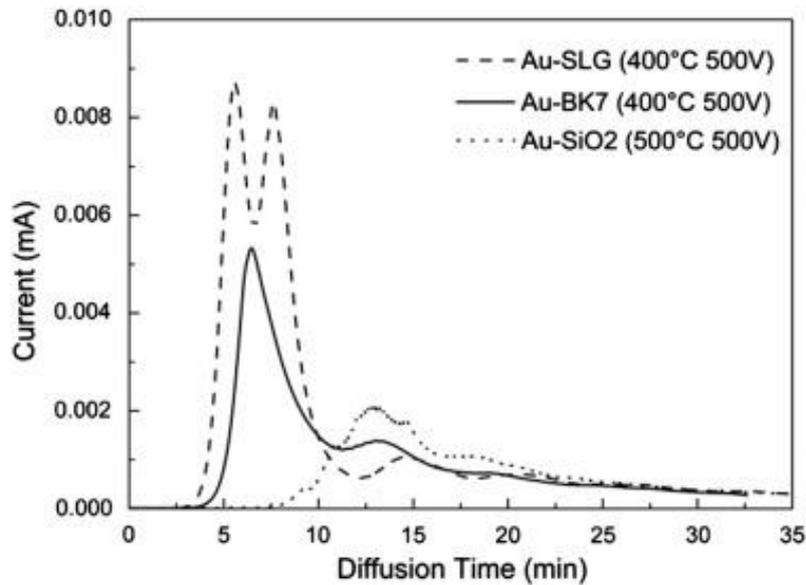


Figure 9 : profils temporels de diffusion obtenus dans des verres sodocalciques (SLG), BK7 et de silice (SiO_2), dopés par des ions Au^{3+} , pour un champ appliqué de 500 V/mm [27]

A la vue de cette brève revue bibliographique, le poling thermique s'avère donc efficace pour doper un verre sodocalcique par des ions or ou cobalt. En particulier, il s'avère que le poling thermique est une technique relativement peu coûteuse qui assure une très bonne homogénéité et uniformité de la couche diffusée.

La compréhension des différents processus de diffusion et de réarrangements structuraux mis en jeu pendant le poling thermique s'avère complexe et très discutée dans la littérature. Le paragraphe suivant présente les principaux mécanismes identifiés de façon certaine.

III.2. Aperçu des mécanismes mis en jeu lors du poling thermique

De façon générale, lorsqu'un métal est exposé à un milieu oxydant, il se forme un film mince de métal oxydé à l'interface métal/air : Cabrera et Mott [28] ont montré qu'une couche d'oxygène est adsorbée sur la surface du métal lors de son exposition à l'air ambiant. Dans le cas du poling thermique, le même phénomène d'oxydation se produit à l'interface métal/verre, ce dernier jouant le rôle d'oxydant. Il se forme alors une fine couche d'oxyde métallique à la surface du verre, à partir des oxygènes non pontants formés : un potentiel (V_m) s'établit alors entre ces ions O^- et les cations métalliques (Au^{3+} , $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$) (voir la Figure 10).

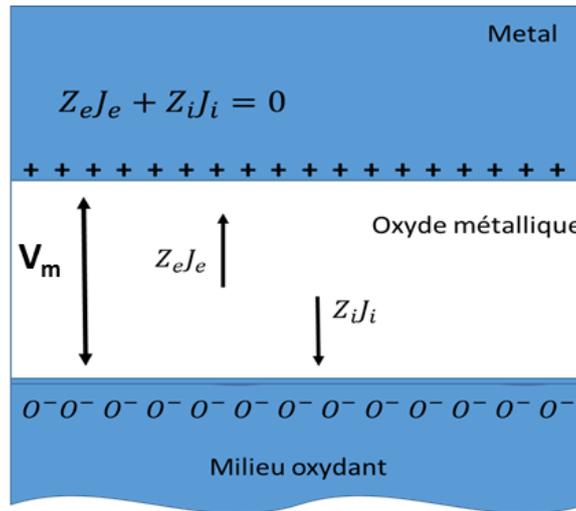


Figure 10 : représentation schématique de la formation d'oxyde sur le métal montrant le potentiel de Mott (V_m), et la densité de courant des électrons J_e et des cations métalliques J_i . Z_e et Z_i représentent les valences des ions

L'amplitude très élevée (10^7 V/cm) de ce potentiel V_m provoque l'attraction des cations métalliques vers les ions oxygène O^- , à travers la couche d'oxyde métallique, dont l'épaisseur continue par conséquent à augmenter. Cette couche d'oxyde agit alors comme la source d'ions métalliques une fois le champ électrique externe appliqué [18]. Ce champ électrique est appliqué entre le film métallique oxydé, qui sert d'anode, et la face non traitée de la lame de verre, qui sert de cathode où se produit la réduction des ions Na^+ [18]. Le champ électrique externe doit surmonter la barrière de potentiel électrique d'interface entre ces électrodes et sa valeur seuil dépend à la fois de la température de traitement, de la nature de la matrice hôte et de la nature des espèces dopantes. Ainsi, avec des ions monovalents mobiles type K^+ , Ag^+ ou Cu^+ , un champ de 10 V/mm suffit pour déclencher le poling thermique [18]. En revanche, des ions multivalents comme Au^{3+} ou Co^{2+}/Co^{3+} , requièrent des champs électriques d'amplitude élevée, de l'ordre de 200 V/mm, pour que le poling soit efficace [19,29]. Si le modèle dit de corrosion [30] permet de reproduire avec succès les profils de concentration expérimentaux dans le cas de l'échange ionique classique (paragraphe II), il ne permet pas d'expliquer la relation entre l'amplitude du champ électrique appliqué et la réponse en courant du système. L'approche théorique du poling est par conséquent incomplète, en particulier du fait de l'apparition de champs électriques locaux dans le verre pendant le poling. Ces champs sont dus à la diffusion beaucoup plus lente des ions dopants par rapport à celle des ions Na^+ , ce qui provoque la formation d'une zone de charge d'espace (zone de déplétion) dans le verre et donc, d'un champ électrique interne.

La description phénoménologique du poling thermique s'avère donc complexe, avec de nombreux paramètres à prendre en compte. Cependant, l'ambition principale de ce paragraphe III était de donner un aperçu de l'état de l'art relatif au poling thermique et des principaux phénomènes mis en jeu. L'interprétation des résultats expérimentaux (courbes de courant) sera présentée dans le chapitre 4, relatifs aux ions d'or.

IV. Techniques de croissance des nanoparticules d'argent et d'or dans des verres

Une fois les ions dopants incorporés dans le verre sodocalcique par l'une des techniques d'échange présentées dans les paragraphes II et III, nous nous intéresserons, dans ce travail, à la croissance de Nps par insolation laser continue du verre. Je présente, dans ce paragraphe, une revue bibliographique, la plus exhaustive possible, des techniques de croissances de Nps dans des matrices vitreuses. Je me limite bien évidemment aux cas des Nps d'argent et d'or. Le cas des Nps de cobalt (et du co-dopage argent/cobalt) sera traité dans un paragraphe spécifique (paragraphe V), car la littérature sur le sujet est beaucoup moins abondante et les techniques de croissance très différentes.

La conversion d'ions dopants en Nps dans une matrice vitreuse requiert un apport d'énergie externe, pour réduire les ions dans un premier temps, puis permettre la mobilité des espèces réduites pour qu'elles précipitent. En principe, toute méthode capable de fournir de l'énergie au verre dopé est appropriée pour faire croître des Nps. Différentes méthodes de préparation impliquant des traitements post-échange d'ions ont été rapportées dans la littérature parmi lesquelles les plus efficaces sont le traitement thermique dans une atmosphère adaptée [31] et l'insolation laser pulsée ou continue [32]. Signalons par ailleurs l'existence d'autres techniques moins fréquentes, comme l'irradiation par rayons X [33], qui ne seront pas présentées dans les paragraphes suivants.

IV.1. Croissance des nanoparticules par recuit thermique

La Figure 11 montre la précipitation de l'argent dans une zone échangée, obtenue par recuit. La coloration sombre est caractéristique de la présence de Nps d'argent [34].

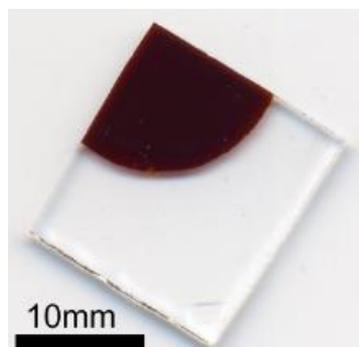


Figure 11 : image d'un échantillon de verre sodocalcique recuit échangé au préalable à l'argent [34]

La croissance de Nps d'argent par recuit thermique dans un verre sodocalcique préalablement échangé à l'argent a fait l'objet de beaucoup de travaux [31,35-42]. Ces travaux ont notamment permis de mettre en évidence l'influence de l'atmosphère dans laquelle le recuit est effectué. Ainsi, Zhang *et al.* [42] ont montré qu'une atmosphère réductrice (hydrogène) favorise la croissance des Nps par recuit thermique, par rapport au même recuit effectué sous vide, lui-même plus efficace qu'un recuit dans une atmosphère oxydante (oxygène). S. Mohapatra [39] a étudié les effets de la température de recuit et de sa durée sur la réponse plasmonique des Nps d'argent, dans un verre sodocalcique échangé (recuits isochrones, voir Figure 12 a) et b)).

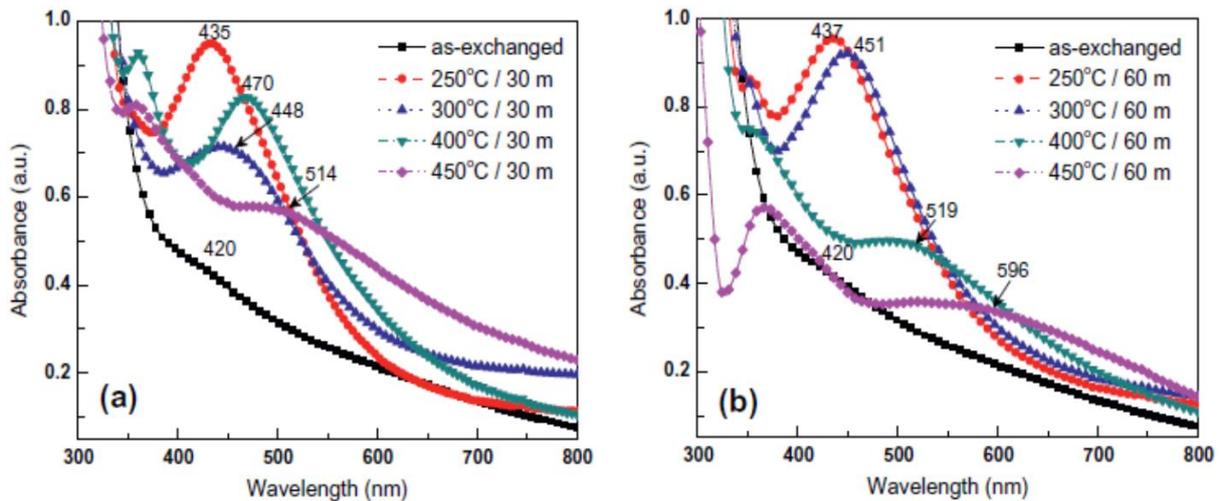


Figure 12 : absorbance d'un verre sodocalcique échangé à l'argent avant et après recuit dans l'air à différentes températures pendant a) 30 min et b) 60 min [45]

Le maximum de la bande d'absorption due à la Résonance Plasmon de Surface (RPS) des Nps d'argent varie de 400 à 600 nm environ quand la durée de recuit augmente. L'oxydation progressive des Nps d'argent, due à la diffusion des molécules d'oxygène contenues dans l'atmosphère environnante, est responsable de cette évolution. Il faut noter que le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le verre à la pression atmosphérique reste vraiment très faible même à 500°C. D'autres auteurs ont rapporté des résultats assez comparables [39,42-45].

Quand le recuit est effectué dans une atmosphère réductrice, les ions Ag^+ migrent vers la surface où ils précipitent pour former de Nps métalliques de diamètre voisin de 4 nm [46].

Le cas des Nps d'or incorporées dans des verres sodocalciques a été beaucoup moins étudié, du fait de la nécessité d'utiliser le poling thermique pour y introduire les ions Au^{3+} . La plupart des travaux portent plutôt sur la croissance de Nps d'or par recuit thermique de verres à base de silice, très faiblement dopés par des ions Au^{3+} lors de leur fabrication [47-50], le verre présente alors une coloration rosâtre (voir Figure 13).

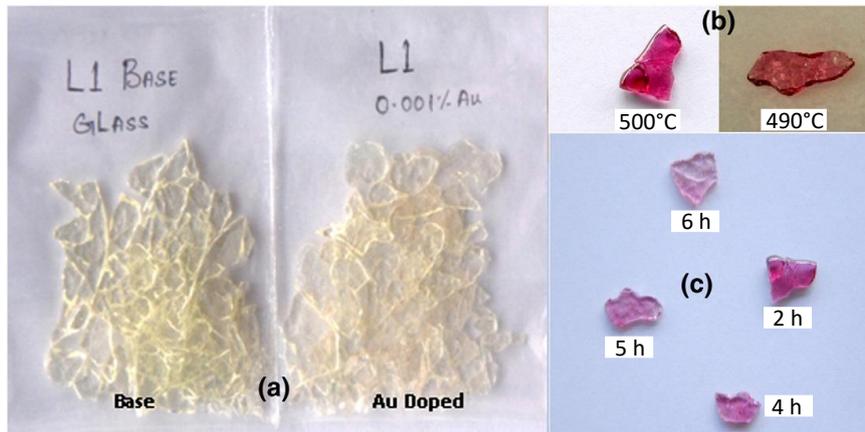


Figure 13 : photographies d'un verre a) non dopé et dopé avec 0,001% Au avant recuit, b) recuits à 500 °C et 490 °C, respectivement et c) après un recuit à 500 °C pour différents intervalles de temps [47]

La croissance de Nps peut également être assurée par une insolation laser appropriée, ce qui permet de limiter la croissance des Nps aux seules zones insolées (précipitation sélective spatialement). Les deux paragraphes qui suivent présentent les différentes techniques utilisées.

IV.2. Croissance des nanoparticules par insolation laser pulsée

Parmi les nombreux travaux disponibles dans la littérature, beaucoup concernent la formation de Nps métalliques dans des matrices vitreuses, par insolation laser pulsée suivie d'un recuit thermique [51-61]. La transformation des ions dopants en Nps en une seule étape, c'est-à-dire induite par laser sans recuit thermique, nécessite des concentrations élevées en ions dopants et des densités d'énergie laser très élevées : on utilise pour ce faire des lasers femto-secondes avec un taux de répétition très élevé [62], car la température nécessaire à la croissance des Nps est fournie par l'accumulation de chaleur pendant l'insolation laser. La formation de Nps d'argent par insolation laser femto-seconde de verres échangés à l'argent a aussi été rapportée [51,58,60-61]. La croissance directe de Nps d'argent est également possible par irradiation avec un laser excimère ultraviolet nanoseconde [56-57].

Dans le cas de l'or, la plupart des articles traitent de la croissance en deux étapes des Nps d'or : insolation laser pour la réduction des ions Au^{3+} puis précipitation par traitement thermique ultérieur [51,63-64]. La Figure 14 illustre les deux étapes de ce processus.

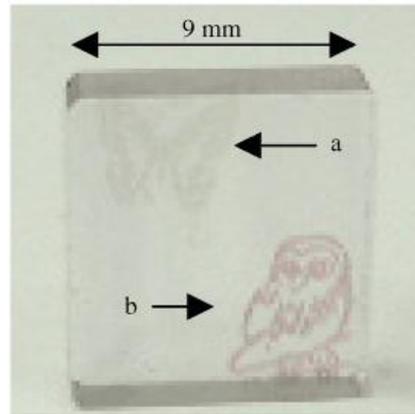


Figure 14 : motifs inscrits à l'intérieur d'un verre dopé Au_2O_3 (0,01 mol%) par insolation laser femto-seconde : a) sans recuit (papillon gris); b) avec recuit (hibou rougeâtre) [51]

Récemment, la technique du dewetting a été largement utilisée pour former des Nps dans un verre : une couche mince d'or est tout d'abord déposée sur une des faces du verre puis soumise à une insolation laser pulsée intense par un laser excimère nanoseconde. Ainsi, Henley et *al.* [56] ont formé des Nps par irradiation avec un laser KrF à 248 nm. Heinz et *al.* [65] ont pu former des Nps d'or au voisinage de la surface d'un verre float par insolation avec un laser ArF à 193 nm. Dans une première étape, l'insolation laser provoque la désintégration de la couche d'or en ions d'or. Dans une deuxième étape, les Nps sont formées par l'insolation [56-57] [65-67].

Très récemment (2019), Nedyalkov et *al.* ont étudié la réponse du verre borosilicate dopé aux métaux nobles (Au) sous l'effet d'un rayonnement laser avec une durée d'impulsion femto- et nanoseconde. Lorsque des impulsions à haute fluence sont utilisées pour le traitement du verre contenant de l'or, des Nps d'or peuvent être directement formées dans des zones réparties de manière aléatoire dans la zone d'ablation [68-69].

Enfin, signalons que des Nps or-argent peuvent être formées dans des verres par insolation laser et traitement thermique. Récemment, Heinz et *al.* [70] ont fait croître des nanostructures constitués d'un alliage or/argent dans des verres sodocalciques par insolation laser à 193 nm. Les verres avaient été échangés à l'argent au préalable pour y introduire les ions Ag^+ puis revêtus d'une couche mince d'or avant d'être insolés. Dans ce cas, la proportion d'or et d'argent dans les Nps dépend des paramètres d'insolation.

IV.3. Croissance des nanoparticules par insolation laser continue

Il peut paraître singulier de distinguer l'utilisation d'un laser pulsé de celle d'un laser continu pour faire croître des Nps métalliques : dans les deux cas, le laser apporte de l'énergie pour convertir les ions en Nps. Les caractéristiques des Nps obtenues avec chaque type de laser sont cependant très différentes, en terme de taille notamment, ce qui justifie de traiter les deux cas distinctement. Comme indiqué dans le paragraphe IV.2, les Nps formées par

insolation laser pulsée sont de diamètre limité à quelques nm. Le recuit thermique, parfois utilisé après l'insolation, permet lui aussi de faire précipiter les Nps métalliques, mais celles-ci ont rapidement tendance à s'oxyder quand le recuit est effectué dans l'air et leur taille reste limitée. Certaines applications basées sur l'utilisation de verres dopés par des Nps métalliques nécessitent des Nps de diamètre largement supérieur pour être efficaces : citons ainsi la détection par effet SERS [71].

L'utilisation d'un laser continu pour insoler un verre sodocalcique échangé à l'argent permet de s'affranchir de ce problème de taille, même si les premières publications relatives à cette technique ont montré des Nps d'argent de "petite" taille [36,72]. Il a fallu attendre l'utilisation de densités de puissance laser très élevées, voisines de 200 kW/cm², pour faire croître des Nps d'argent de diamètre moyen voisin de 80 nm environ [73-74]. La répartition spatiale et la taille des Nps d'argent sont très semblables dans les deux cas, bien que les longueurs d'onde des lasers soient différentes : 488 nm pour Nirry et *al.* [73] et 244 nm pour Goutaland et *al.* [74]. La nécessité d'utiliser une densité de puissance laser élevée indique qu'un processus thermique est responsable de la croissance des Nps d'argent. La forte augmentation de température conduit à l'apparition d'une phase de verre fondu dans laquelle les Nps coalescent [74]. La formation de cette phase permet en outre la diffusion de l'oxygène de l'air dans le verre fondu pendant l'insolation [75], responsable d'une partie des résultats expérimentaux qui seront détaillés dans le chapitre 3, paragraphe IV.

Il faut signaler que la formation de Nps d'argent de diamètre "important", c'est-à-dire de plusieurs dizaines de nm, a rendu possible l'utilisation des verres pour la détection par effet SERS [17].

La croissance directe de Nps d'or dans un verre traité au préalable par poling thermique a été rapportée (Tite et *al.* EMRS, Strasbourg, France, 2012).

Les publications qui traitent de la croissance de Nps d'or par insolation laser continue sont limitées par rapport à celles sur l'argent. Dans le présent travail, des particules d'or de taille moyenne autour de 40 nm de diamètre ont été créés dans des verres sodocalciques par insolation laser UV continue (Chapitre 4).

V. La croissance des nanoparticules d'oxydes de cobalt dans des verres

Il est nécessaire de traiter séparément le cas des Nps de cobalt par rapport aux Nps d'or et d'argent. Le cobalt figure parmi les éléments de transition du tableau périodique et les propriétés des Nps de cobalt sont donc très différentes de celles des Nps d'argent ou d'or. En particulier, les Nps de cobalt présentent une capacité d'oxydation importante, aussi elles possèdent des propriétés magnétiques que n'ont pas les Nps d'argent ou d'or. La littérature relative aux Nps de cobalt incorporées dans une matrice vitreuse est beaucoup moins

abondante que celle relative aux Nps d'argent ou d'or. Comme cette thématique était nouvelle à mon arrivée au laboratoire Hubert Curien, il m'a fallu connaître tout d'abord les propriétés structurales des différents types de Nps d'oxyde de cobalt, que je présente dans le paragraphe V.1. Le paragraphe V.2 détaille ensuite la spectroscopie Raman relative à ces Nps, que j'ai utilisée pour caractériser les Nps après poling : l'interprétation des résultats expérimentaux à partir de cette bibliographie sera détaillée dans le chapitre 5, paragraphe II.

V.1. Propriétés structurales et synthèse des oxydes de cobalt

Dans la technologie du verre, les ions de cobalt sont connus pour agir comme des agents favorisant le processus de cristallisation. Bien évidemment, leur influence sur les caractéristiques structurales des verres dépend de la composition des verres. Les ions cobalt existent dans deux états de valence stables, Co^{2+} et Co^{3+} dans les oxydes vitreux [76]. La concentration relative de ces deux types d'ions influence fortement la structure et les propriétés du verre hôte, comme montré récemment pour un verre de type borophosphate [77].

Les liaisons chimiques qu'établissent ces ions avec leur environnement proche conduisent à l'observation de deux phases oxydées, CoO et Co_3O_4 .

D'un point de vue thermodynamique, la phase Co_3O_4 , dite oxyde de spinelle, est la forme la plus stable de l'oxyde de cobalt à température ambiante [78]. Les deux oxydes cristallisent dans une phase de type cubique, avec des paramètres de maille très différents (Tableau 1).

Oxyde de cobalt	Groupe de symétrie	Maille	Paramètre de maille (nm)
CoO	Fm3m	cubique	0,425
Co_3O_4	Fd3m	cubique	0,808

Tableau 1 : paramètres structuraux des mailles de CoO et Co_3O_4 [79]

Pour l'oxyde de type CoO , les ions Co^{2+} sont entourés par six atomes d'oxygène (Figure 15 a)) [80]. Signalons qu'il existe également une phase wurtzite (structure hexagonale compacte) moins stable [81]. Les nanocristaux de CoO possèdent des propriétés magnétiques, que ne possède pas le CoO sous forme massive [82-86]. La synthèse de nanocristaux d'oxyde de cobalt, de taille et forme uniformes, a fait l'objet, récemment, de nombreuses publications, avec des applications potentielles dans les domaines de la catalyse ou la détection gazeuse entre autres [87-90]. Il existe différents procédés expérimentaux (surtout chimiques) pour synthétiser des nanocristaux de type CoO : décomposition thermique et chimique dans des solvants organiques [91-94] ou encore co-précipitation [95].

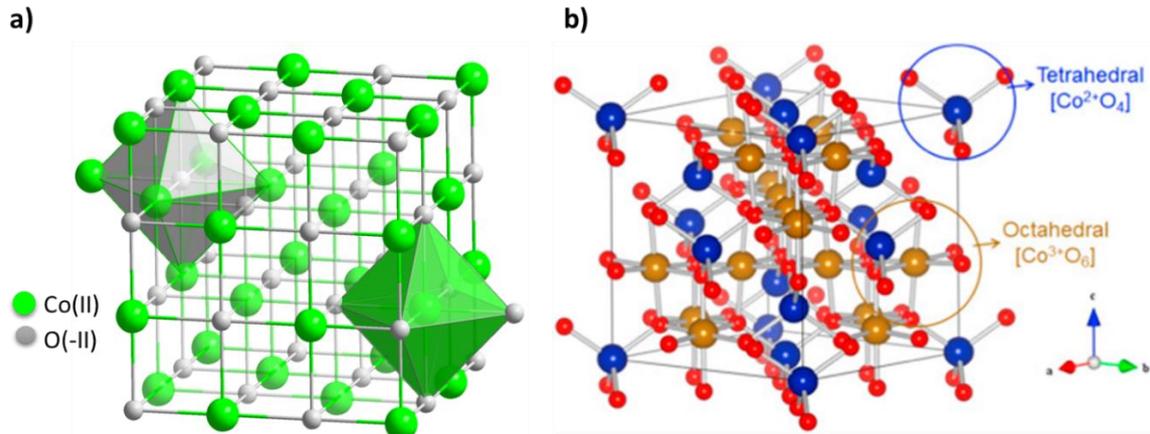


Figure 15 : structure cristalline a) de CoO et b) de Co₃O₄

Pour l'oxyde de type Co₃O₄, les ions Co²⁺ et Co³⁺ peuvent occuper deux types de site [96] dans la maille cubique (Figure 15 b)):

- sites tétraédriques pour les ions Co²⁺
- sites octaédriques pour les ions Co³⁺

Les ions Co²⁺ possèdent un moment magnétique permanent que ne possèdent pas les ions Co³⁺. L'oxyde Co₃O₄ se comporte comme un antiferromagnétique qu'il soit sous forme massive ou de nanocristaux : seule la température de Néel T_N (en dessous de laquelle le matériau est antiferromagnétique) diffère faiblement avec T_N ≈ 30 K pour l'oxyde de cobalt massif et T_N ≈ 26 K pour les nanocristaux d'oxyde de cobalt [79].

Les applications potentielles de l'oxyde de cobalt Co₃O₄ synthétisé à l'échelle nanométrique sont essentiellement la détection ultrasensible de gaz [97] et la catalyse [98]. Différentes techniques de synthèse de nanocristaux de Co₃O₄ ont été rapportées très récemment dans la littérature telles que : méthode sol-gel [99], dépôt chimique en phase vapeur [100], synthèse électrochimique [101], etc.

Certains efforts ont été concentrés sur la synthèse contrôlée de Co₃O₄ nanocristallin avec de nouvelles morphologies telles que des cubes [102], des barres [103], des fils [104], des tubes [105] et des feuilles [106]. Bien que la synthèse de Co₃O₄ nanocristallin ait beaucoup progressé, la synthèse de Co₃O₄ avec une taille de particule et une morphologie contrôlées reste un défi.

Il faut noter cependant que la croissance de nanocristaux d'oxyde de cobalt, sous forme CoO ou Co₃O₄, dans des lames de verre sodocalcique n'a pas encore, à ma connaissance, été reportée dans la littérature.

V.2. Identification de la phase cristalline de l'oxyde de cobalt par spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman s'avère très performante pour caractériser l'une ou l'autre des phases d'oxyde de cobalt, qui sont toutes deux actives en Raman [81,107-109]. Le spectre Raman de l'oxyde de type CoO présente plusieurs bandes Raman caractéristiques, leur nombre varie entre deux et cinq, selon la technique de synthèse employée [110-115]. À titre d'exemple, la Figure 16 montre les spectres Raman de nano-cristaux d'oxyde de type CoO [90], pour différentes longueurs d'onde d'excitation, avec une puissance excitatrice constante et très faible.

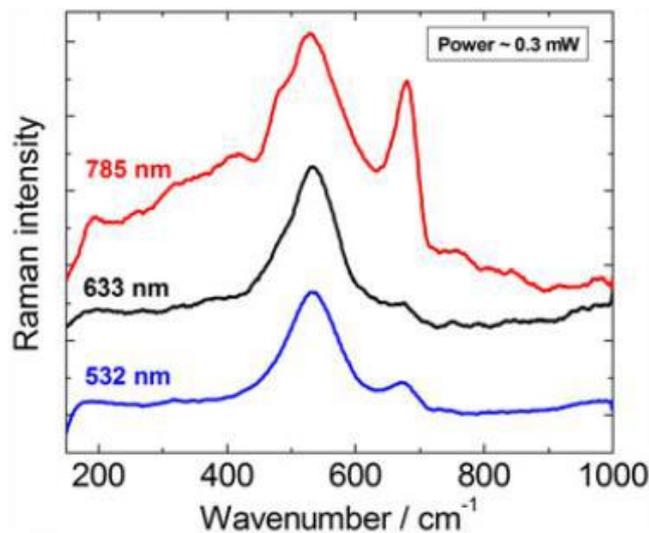


Figure 16 : spectres Raman de nanocristaux de CoO sous excitation à 532, 633 et 785 nm [90]

Sous excitation à 532 ou 633 nm, les spectres Raman montrent la présence d'une large bande Raman asymétrique centrée à 530 cm^{-1} , accompagnée d'une bande d'intensité plus faible centrée autour de 680 cm^{-1} , et dont l'intensité augmente sensiblement sous excitation à 785 nm.

Hadijiev et *al.* [116] ont étudié le spectre Raman du Co_3O_4 monocristallin à température ambiante : cinq modes Raman ont été identifiés à $194, 482, 522, 618, \text{ et } 691\text{ cm}^{-1}$ (Figure 17).

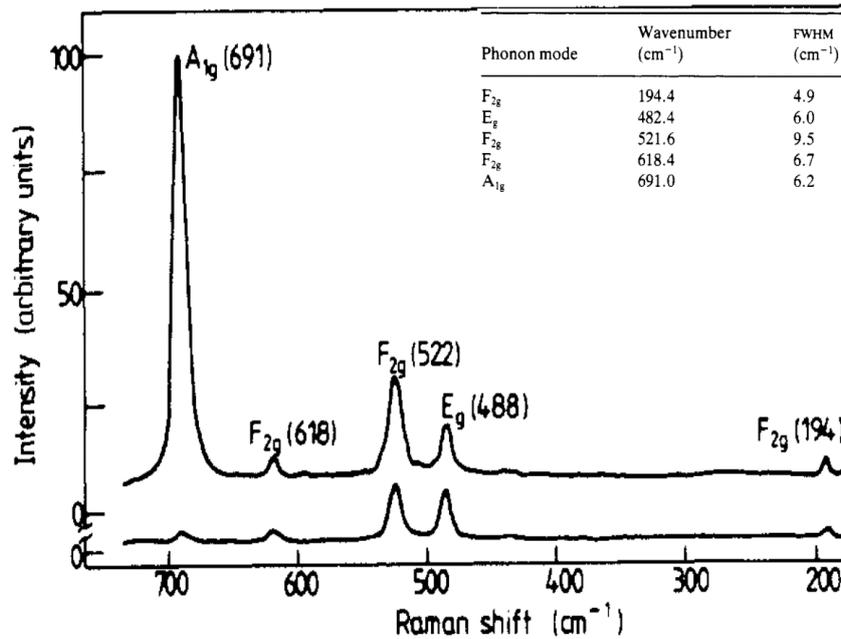


Figure 17 : spectres Raman de Co_3O_4 , à 312 K pour deux états de polarisations différents. Insert : positions et largeurs des modes Raman [116]

Plus récemment, Fernández-Osorio et al. [117] ont montré que des nanocristaux de Co_3O_4 de forme octaédrique présentent les mêmes modes Raman que le Co_3O_4 massif. La structure vibrationnelle est donc conservée à l'échelle nanométrique.

Par conséquent, les spectres Raman des deux formes d'oxyde de cobalt sont très différents, ce qui permet leur identification. Une des difficultés réside cependant dans la relativement faible stabilité thermique du CoO , qui peut être oxydé en Co_3O_4 pendant l'acquisition du spectre Raman : si le laser d'excitation est fortement focalisé sur l'échantillon à analyser et/ou si le temps d'intégration pour acquérir le spectre Raman est important, le chauffage local permet l'oxydation. La Figure 18 montre l'évolution du spectre Raman avec la puissance laser excitatrice et révèle l'oxydation progressive de CoO [81].

L'oxydation de CoO en Co_3O_4 et la réduction de Co_3O_4 en CoO seront mise en évidence expérimentalement dans le chapitre 5 (paragraphe II.3). Il m'est donc apparu nécessaire de faire une étude bibliographique sur les Nps bimétalliques de façon générale, puis plus spécifiquement sur les Nps argent-cobalt. Cette étude est présentée dans le paragraphe suivant.

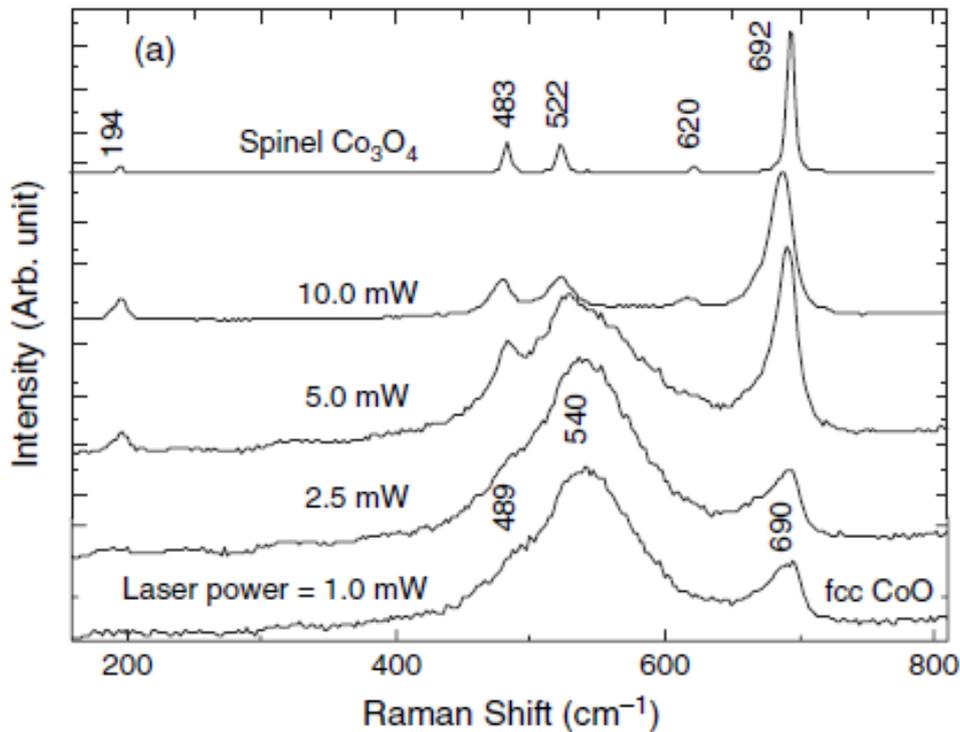


Figure 18 : évolution des spectres Raman de nanostructures de type CoO avec la puissance laser excitatrice [81]

VI. Nanoparticules bimétalliques

Les Nps bimétalliques, composées de deux métaux différents, ont récemment fait l'objet de nombreuses études dans la littérature. La possibilité d'exploiter les propriétés de deux métaux, ou celles d'un alliage, laisse envisager le développement de propriétés spécifiques. Parmi les Nps bimétalliques les plus étudiées, beaucoup impliquent le Palladium (Pd) ou le Platine (Pt), pour leurs propriétés catalytiques. Un article de revue très récent donne une vision exhaustive de la très grande variété de Nps bimétalliques et des applications associées [118]. Outre la possibilité d'associer deux éléments différents, les propriétés variées des Nps bimétalliques proviennent aussi de la possibilité d'obtenir des Nps ségréguées ou alliées. Les conditions de synthèse, la nature des métaux et la proportion de chacun d'entre eux déterminent le système obtenu. Une représentation schématique de ces deux types de système est proposée sur la Figure 19 et la Figure 20.

VI.1. Structure des nanoparticules bimétalliques

- Une Nps bimétallique est dite alliée si les deux métaux sont suffisamment miscibles pour se mélanger de façon homogène. Deux types d'alliage existent, selon la répartition spatiale des éléments (Figure 19) :
 - l'alliage ordonné où les deux métaux sont organisés d'une manière périodique (a).
 - l'alliage désordonné où les deux métaux s'arrangent de manière aléatoire (b).

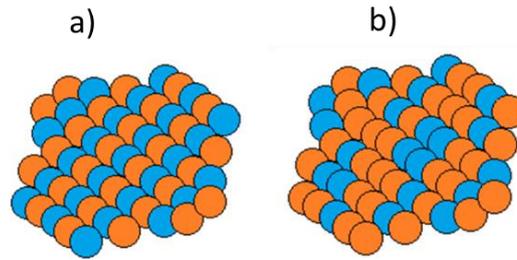


Figure 19 : représentation schématique d'une Nps bimétallique alliée : a) alliage ordonné b) alliage non ordonné

- Une Np bimétallique est ségréguée dans le cas où les deux métaux occupent chacun des zones propres et distinctes plus ou moins étendues dans la Np. Plusieurs types de configurations chimiques sont alors possibles (Figure 20) :
 - configuration cœur-coquille : un métal coquille entoure le second qui constitue le cœur (a).
 - configuration de Janus : les deux métaux présentent une ségrégation complète, ils partagent la même surface (b).
 - configuration Janus-like : les métaux présentent une ségrégation quasi complète ; seules quelques liaisons entre atomes les relient (c).

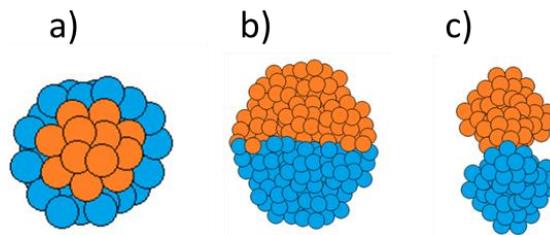


Figure 20: représentation schématique des différentes configurations d'une nanoparticule bimétallique ségréguée : (a) cœur-coquille, (b) Janus, (c) Janus-like

VI.2. Principaux paramètres des systèmes bimétalliques

La probabilité d'un système bimétallique à prendre l'une ou l'autre des configurations représentées sur la Figure 19 et la Figure 20 dépend de trois paramètres : la capacité du système à former des liaisons homo- ou hétéro-atomiques, la différence entre les rayons atomiques des deux métaux et la différence entre les énergies de surface des deux métaux :

- **Capacité du système à former des liaisons homo/hétéro-atomiques du système** : la formation de liaisons homo-atomiques peut minimiser l'énergie du système, ce qui favorise plutôt la ségrégation. Au contraire, parfois la formation de liaisons hétéroatomiques permet de minimiser l'énergie du système, c'est alors un alliage qui est favorisé.
- **Différence d'énergie de surface des deux métaux** : si l'un des métaux possède une énergie de surface significativement plus faible que l'autre, une ségrégation en surface de ce métal peut être attendue et favoriser une configuration de type cœur-coquille.

C'est le cas par exemple des systèmes : Ag-Ni, Ag-Cu qui ont une forte tendance à la ségrégation [119].

- **Différence de rayons atomiques des deux métaux** : si les atomes de l'espèce minoritaire ont le rayon atomique le plus grand, la tendance est à la ségrégation préférentielle de ces atomes à la surface, afin de minimiser les contraintes de la structure.

Ces règles donnent les tendances du comportement des espèces qui peut varier en fonction de la taille, du processus de croissance (et surtout sa cinétique), et de la composition de métaux. Il est donc délicat de prédire la configuration qu'adopteront les deux métaux dans une Np et la littérature abondante en témoigne. Je me limite par conséquent, aux cas des Nps de type Ag-Co dans l'étude bibliographique qui suit.

VI.3. Structure des nanoparticules d'Ag-Co

L'alliage Ag-Co présente de fortes potentialités d'applications à travers ses propriétés spécifiques telles que :

- Le couplage des propriétés ferromagnétiques du cobalt et plasmoniques de l'argent pour le domaine de la magnéto-optique [120],
- Les propriétés catalytiques l'alliage Ag-Co pour des réactions d'oxydation [121].
- L'oxydation préférentielle du cobalt devant l'argent pour la détection améliorée par effet SERS (paragraphe VII) [122] ; l'oxydation de l'argent est en effet un paramètre limitant pour ce domaine d'applications [123].

Le diagramme de phase du système cobalt-argent montre une absence de miscibilité presque totale à température ambiante (Figure 21). À l'échelle nanométrique, l'immiscibilité est moins marquée, ce qui rend possible un nano-alliage Ag-Co.

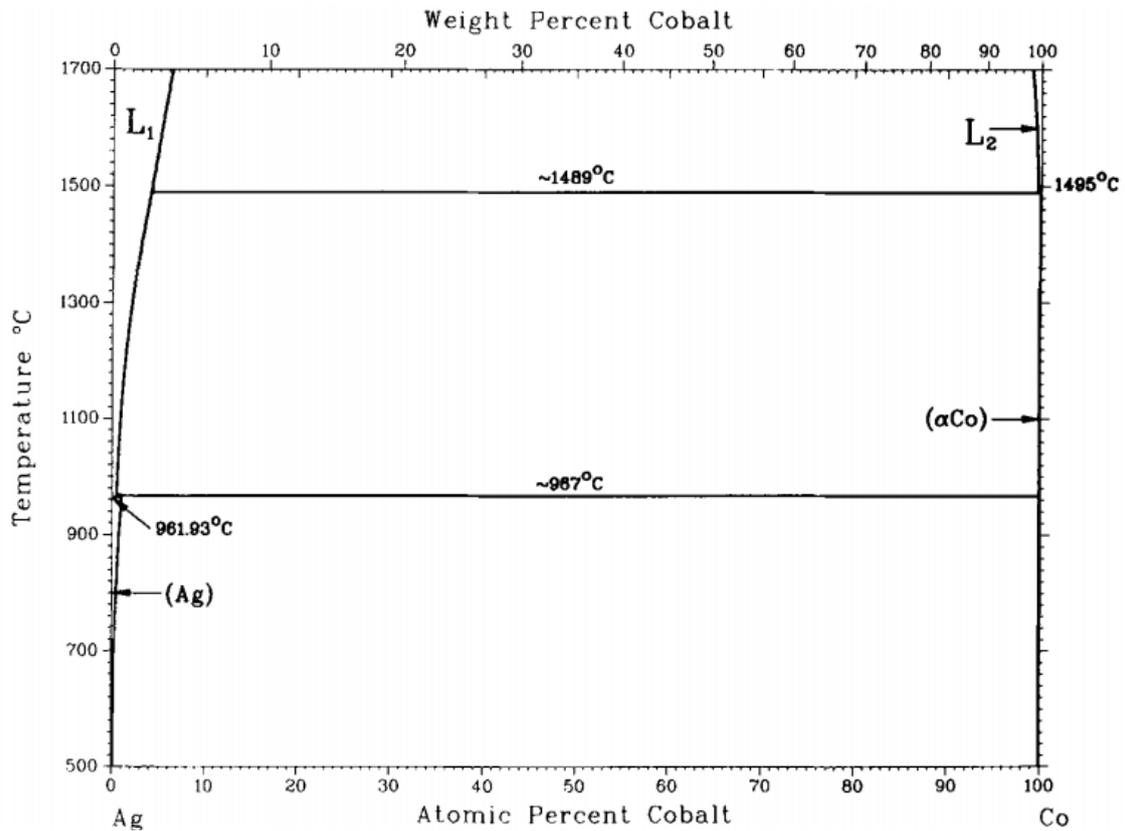


Figure 21 : diagramme de phase du système cobalt-argent dans le matériau massif [124]

Le Tableau 2 présente les paramètres thermodynamiques des deux métaux :

Paramètres	Argent	Cobalt
Energie de surface E_s (meV.at ⁻¹)	553	961
Rayon atomique R (Å°)	1,59	1,38
Énergie de cohésion des paires monoatomiques $E_{cohé}$ (eV.at ⁻¹)	2,95	4,45
Distances interatomiques d (Å°)	2,889	2,507

Tableau 2: paramètres thermodynamiques du cobalt et de l'argent [125-126].

L'étude des règles thermodynamiques indiquées dans le paragraphe VI.2 permet de déterminer la structure potentielle d'une Np Ag-Co. À petite taille, l'énergie de surface de l'argent est deux fois plus faible que celle du cobalt [126], son rayon atomique est bien différent [125] et son énergie de cohésion des paires homo-atomiques est bien inférieure à celle du cobalt [125], ce qui favorise la ségrégation d'une Np Ag-Co. L'argent a donc tendance à occuper préférentiellement les sites de surface. Les résultats expérimentaux présentés ci-après indiquent la même tendance, la ségrégation de Nps Ag-Co. Ils portent sur des méthodes de croissance par insolation laser, technique voisine de celle utilisée dans notre cas : la croissance de Nps d'Ag-Co est obtenue par insolation laser d'un verre traité au préalable par échange ionique pour incorporer des ions Ag⁺ puis par poling thermique pour incorporer des ions Co²⁺/Co³⁺.

M. Gaudry *et al.* [127] ont synthétisé des Nps AgCo par pulvérisation laser des atomes d'un barreau bimétallique déposé sur une matrice d'alumine. Les auteurs ont montré que les Nps présentent une configuration chimique de type cœur-coquille (Co-Ag), en se basant sur des mesures de photo-absorption dans le domaine visible. L'oxydation des cœurs en Co avec le temps a été reliée à un décalage progressif vers le rouge des spectres d'absorption. R. Sachan *et al.* [128] ont synthétisé des Nps Co-Ag par une stratégie top-down. Une couche d'argent d'épaisseur 5 nm puis une couche de cobalt de même épaisseur ont été déposées sur une matrice formée d'un film de carbone sur du mica. L'échantillon a ensuite été insolé par des pulses lasers intenses qui conduisent à la croissance d'un ensemble de Nps bimétalliques d'Ag-Co individuelles de taille autour de 100 nm. Les auteurs ont observé une configuration chimique de type Janus pour ces Nps.

En 2015, A. Lemoine [129] a obtenu des Nps bimétalliques, déposées par insolation laser de films minces d'argent et de cobalt. Elle a montré dans sa thèse, que les deux types de cœur-coquille sont stables, selon les paramètres de dépôt.

Enfin, V. Ramos [130] a étudié la résonance plasmon de Nps d'Ag-Co par spectroscopie UV-visible. L'argent présente une bande d'absorption dans le visible (paragraphe IV.1). L'oxydation préférentielle du cobalt avant l'argent décale la résonance plasmon des Nps d'Ag-Co vers le rouge, ce qui permet d'accorder la longueur d'onde et de protéger l'argent de l'oxydation.

VII. Détection par effet SERS

L'une des principales applications des Nps métalliques porte sur la détection de très faibles concentrations de molécules par diffusion Raman. Le renforcement du champ électromagnétique au voisinage d'une Np permet d'exalter l'effet Raman, ce qui rend possible la détection d'espèces très peu concentrées [131-132] : on parle d'effet SERS pour Surface Enhanced Raman Scattering. La découverte de cet effet date des années 1970 [133], mais l'intérêt des chercheurs s'est accru surtout depuis les années 2000 avec la maîtrise des différents procédés de croissance des Nps (Figure 22). La littérature relative à la détection par effet SERS est donc très abondante.

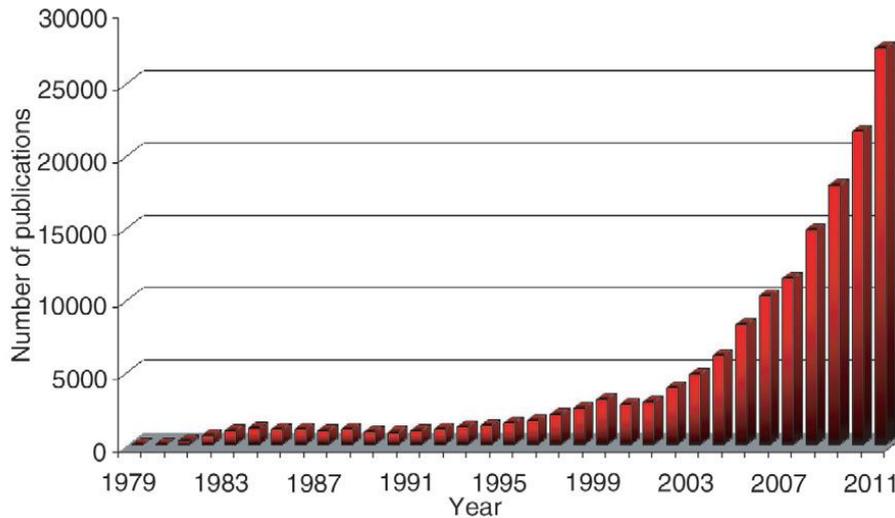


Figure 22 : données de citation dans Web of Science pour le terme « SERS» [132]

Dans le cadre de cette thèse, je me suis intéressée à cette thématique en utilisant des lames de verre dopées en surface par des Nps d'or. Il faut noter que cette thématique était déjà d'actualité à mon arrivée au laboratoire mais concernait les Nps d'argent [17]. Mes résultats ont été publiés récemment [1]. La publication fait l'objet du chapitre 4 de ce manuscrit, elle présente aussi l'étude bibliographique et situe mes travaux dans le contexte très concurrentiel de la détection par effet SERS. En terme de seuil de détection, les résultats obtenus nous situent au niveau des meilleurs résultats publiés.

Références

- [1] R. Faraj, F. Goutaland, N. Ollier, E. Cattaruzza, et F. Vocanson, « Growth of Gold Nanoparticles in a Glass Matrix by Continuous Laser Irradiation for Efficient Surface Enhanced Raman Scattering », *Phys. Status Solidi A*, 216, (p. 1800548), **2019**.
- [2] S. C. Rasmussen, « How Glass Changed the World: The History and Chemistry of Glass from Antiquity to the 13th Century », Springer Science & Business Media, **2012**.
- [3] J. E. Shelby, « Introduction to Glass Science and Technology », Royal Society of Chemistry, **2005**.
- [4] W. H. Zachariasen, « THE ATOMIC ARRANGEMENT IN GLASS », *J. Am. Chem. Soc.*, 54, (p. 3841-3851), **1932**.
- [5] R. H. Doremus, « Exchange and Diffusion of Ions in Glass », *J. Phys. Chem.*, 68, (p. 2212-2218), **1964**.
- [6] K. H. Stern, « Glass-Molten Salt Interactions », *Chem. Rev.*, 66, (p. 355-372), **1966**.
- [7] G. Schulze, « Versuche über die Diffusion von Silber in Glas », *Ann. Phys.*, 345, (p. 335-367), **1913**.
- [8] R. V. Ramaswamy et R. Srivastava, « Ion-exchanged glass waveguides », *J. Light. Technol.*, 6, (p. 984-1000), **1988**.
- [9] B. R. West, « Ion-exchanged glass waveguide technology », *Opt. Eng.*, 50, (p. 071107), **2011**.
- [10] J. Delgado, M. Vilarigues, A. Ruivo, V. Corregidor, R. C. da Silva, et L. C. Alves, « Characterisation of medieval yellow silver stained glass from Convento de Cristo in Tomar, Portugal », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, 269, (p. 2383-2388), **2011**.
- [11] H. Seppo, W. Brian, Y. Sanna, et M. Pratheepan, « Recent advances in ion exchanged glass waveguides and devices », *Phys. Chem. Glasses B*, (p. 110-120), **2006**.
- [12] F. Catan, « Elaboration et caractérisation de nanoparticules métalliques par voie physico-chimique : application à la couleur », *thèse de doctorat*, Université d'Orléans, Orléans, **2007**.
- [13] H. Mehrer, « Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes », Berlin Heidelberg, Springer-Verlag, (p. 645) **2007**.
- [14] R. Gy, « Ion exchange for glass strengthening », *Mater. Sci. Eng. B*, 149, (p. 159-165), **2008**.
- [15] D. Guldiren, I. Erdem, et S. Aydin, « Influence of silver and potassium ion exchange on physical and mechanical properties of soda lime glass », *J. Non-Cryst. Solids*, 441, (p. 1-9), **2016**.

- [16] E. Mendes, R. Piletti, T. Barichello, CM. Oliveira, CT. Kniess, E. Angioletto, HG. Riella, et MA. Fiori, « The influence of particle size and AgNO₃ concentration in the ionic exchange process on the fungicidal action of antimicrobial glass », *Mater. Sci. Eng. C*, 32, (p. 1518-1523), **2012**.
- [17] T. Tite, N. Ollier, M. C. Sow, F. Vocanson, et F. Goutaland, « Ag nanoparticles in soda-lime glass grown by continuous wave laser irradiation as an efficient SERS platform for pesticides detection », *Sens. Actuators B Chem.*, 242, (p. 127-131), **2017**.
- [18] D. Kapila et J. L. Plawsky, « Diffusion processes for integrated waveguide fabrication in glasses: A solid-state electrochemical approach », *Chem. Eng. Sci.*, 50, (p. 2589-2600), **1995**.
- [19] E. Cattaruzza, G. Battaglin, F. Gonella, S. Ali, C. Sada, et A. Quaranta, « Characterization of silicate glasses doped with gold by solid-state field-assisted ion exchange », *Mater. Sci. Eng. B*, 149, (p. 195-199), **2008**.
- [20] E. Cattaruzza, G. Battaglin, P. Calvelli, et F. Gonella, « Fast nonlinear refractive index of pure and alloy metallic nanoclusters in silica glass », *Compos. Sci. Technol.*, 63, (p. 1203-1208), **2003**.
- [21] E. Cattaruzza, F. Gonella, G. Peruzzo, A. Quaranta, C. Sada, et E. Trave, « Field-assisted ion diffusion in dielectric matrices: Er³⁺ in silicate glass », *Mater. Sci. Eng. B*, 146, (p. 163-166), **2008**.
- [22] F. Gonella, P. Canton, E. Cattaruzza, A. Quaranta, C. Sada, et A. Vomiero, « Field-assisted ion diffusion of transition metals for the synthesis of nanocomposite silicate glasses », *Mater. Sci. Eng. C*, 26, (p. 1087-1091), **2006**.
- [23] S. Ali, Y. Iqbal, M. Ajmal, F. Gonella, E. Cattaruzza, et A. Quaranta, « Field-driven diffusion of transition metal and rare-earth ions in silicate glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, 405, (p. 39-44), **2014**.
- [24] E. Cattaruzza, F. Gonella, S. Ali, C. Sada, et A. Quaranta, « Silver and gold doping of SiO₂ glass by solid-state field-assisted diffusion », *J. Non-Cryst. Solids*, 355, (p. 1136-1139), **2009**.
- [25] J. Sancho-Parramon, V. Janicki, P. Dubček et K. Juraić, « Optical and structural properties of silver nanoparticles in glass matrix formed by thermal annealing of field assisted film dissolution », *Opt. Mater.*, 32, (p. 510-514), **2010**.
- [26] Y. Ma et J. Lin, S. Qin, N. Zhou, Q. Bian, H. Wei, et Z. Feng, « Preparation of Ag nanocrystals embedded silicate glass by field-assisted diffusion and its properties of optical absorption », *Solid State Sci.*, 12, (p. 1413-1418), **2010**.
- [27] S. Ali, Y. Iqbal, A. Samreen, et N. Ali, « Field-assisted diffusion behavior of transition metal ions in silicate glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, 404, (p. 13-18), **2014**.
- [28] N. Cabrera et N. F. Mott, « Theory of the oxidation of metals », *Rep. Prog. Phys.*, 12, (p. 23), **1949**.
- [29] F. Gonella, E. Cattaruzza, A. Quaranta, S. Ali, N. Argiolas, et C. Sada, « Diffusion behavior of transition metals in field-assisted ion-exchanged glasses », *Solid State Ion.*, 177, (p. 3151-3155), **2006**.

- [30] R. G. Walker, C. D. W. Wilkinson, et J. a. H. Wilkinson, « Integrated optical waveguiding structures made by silver ion-exchange in glass. 1: The propagation characteristics of stripe ion-exchanged waveguides; a theoretical and experimental investigation », *Appl. Opt.*, 22, (p. 1923-1928), **1983**.
- [31] G. De Marchi, F. Caccavale, F. Gonella, G. Mattei, P. Mazzoldi, G. Battaglin et A. Quaranta., « Silver nanoclusters formation in ion-exchanged waveguides by annealing in hydrogen atmosphere », *Appl. Phys. A*, 63, (p. 403–407), **1996**.
- [32] E. Cattaruzza, M. Mardegan, E. Trave, G. Battaglin, P. Calvelli, F. Enrichi, et F. Gonella, « Modifications in silver-doped silicate glasses induced by ns laser beams », *Appl. Surf. Sci.*, 257, (p. 5434-5438), **2011**.
- [33] J. Zhang, W. Dong, L. Qiao, J. Li, J. Zheng, et J. Sheng, « Silver nanocluster formation in soda-lime silicate glass by X-ray irradiation and annealing », *J. Cryst. Growth*, 305, (p. 278-284), **2007**.
- [34] S. Wackerow, G. Seifert, et A. Abdolvand, « Homogenous silver-doped nanocomposite glass », *Opt. Mater. Express*, 1, (p. 1224), **2011**.
- [35] X. C. Yang, M. Dubiel, S. Brunsch, et H. Hofmeister, « X-ray absorption spectroscopy analysis of formation and structure of Ag nanoparticles in soda-lime silicate glass », *J. Non-Cryst. Solids*, 328, (p. 123-136), **2003**.
- [36] F. Goutaland, E. Marin, J. Y. Michalon, et A. Boukenter, « Growth of silver nanoparticles of variable and controlled diameter in silica-based and soda-lime glasses by simultaneous continuous ultraviolet irradiation and heat treatment », *Appl. Phys. Lett.*, 94, (p. 181108), **2009**.
- [37] M. Dubiel, J. Haug, H. Kruth, H. Hofmeister, et K.-D. Schicke, « Ag/Na ion exchange in soda-lime glasses and the formation of small Ag nanoparticles », *Mater. Sci. Eng. B*, 149, (p. 146-151), **2008**.
- [38] M. Dubiel, S. Brunsch, U. Kolb, D. Gutwerk, et H. Bertagnolli, « Experimental studies investigating the structure of soda-lime glasses after silver-sodium ion exchange », *J. Non-Cryst. Solids*, 220, (p. 30-44), **1997**.
- [39] S. Mohapatra, « Tunable surface plasmon resonance of silver nanoclusters in ion exchanged soda lime glass », *J. Alloys Compd.*, 598, (p. 11-15), **2014**.
- [40] J. Hu, W. Cai, H. Zeng, C. Li, et F. Sun, « Substrate dependent surface plasmon resonance evolution of Ag nanoparticles treated in atmospheres », *J. Phys. Condens. Matter.*, 18, (p. 5415-5423), **2006**.
- [41] K.-J. Berg, A. Berger, et H. Hofmeister, « Small silver particles in glass surface layers produced by sodium-silver ion exchange — their concentration and size depth profile », *Z. Für Phys. At. Mol. Clust.*, 20, (p. 309-311), **1991**.
- [42] J. Zhang, W. Dong, J. Sheng, J. Zheng, J. Li, L. Qiao, et L. Jiang, « Silver nanoclusters formation in ion-exchanged glasses by thermal annealing, UV-laser and X-ray irradiation », *J. Cryst. Growth*, 310, (p. 234-239), **2008**.

- [43] O. Veron, J. P. Blondeau, D. De Sousa Meneses, et C. A. Vignolle, « Structural Changes of Ag⁺–Na⁺ Annealed Ion-Exchanged Silicate Glasses Scanning Electron Microscopy, Far-Infrared Reflectivity, UV-Visible Absorption, and TEM Investigation », *Plasmonics*, 6, (p. 137-148), **2011**.
- [44] P. Gangopadhyay, P. Magudapathy, R. Kesavamoorthy, B. K. Panigrahi, K. G. M. Nair, et P. V. Satyam, « Growth of silver nanoclusters embedded in soda glass matrix », *Chem. Phys. Lett.*, 388, (p. 416-421), **2004**.
- [45] S. Mohapatra, « Tunable surface plasmon resonance of silver nanoclusters in ion exchanged soda lime glass », *J. Alloys Compd.*, 598, (p. 11-15), **2014**.
- [46] G. De Marchi, F. Caccavale, F. Gonella, G. Mattei, P. Mazzoldi, G. Battaglin et A. Quaranta, « Silver nanoclusters formation in ion-exchanged waveguides by annealing in hydrogen atmosphere », *Appl. Phys. Mater. Sci. Process.*, 63, (p. 403-407), **1996**.
- [47] R. Rajaramakrishna, S. Karuthedath, R. V. Anavekar, et H. Jain, « Nonlinear optical studies of lead lanthanum borate glass doped with Au nanoparticles », *J. Non-Cryst. Solids*, 358, (p. 1667-1672), **2012**.
- [48] J. Sasai et K. Hirao, « Relaxation behavior of nonlinear optical response in borate glasses containing gold nanoparticles », *J. Appl. Phys.*, 89, (p. 4548-4553), **2001**.
- [49] F. Kotz, K. Arnold, W. Bauer, D. Schild, N. Keller, K. Sachsenheimer, T.M. Nargang, C. Richter, D. Helmer, et E. Rapp « Three-dimensional printing of transparent fused silica glass », *Nature*, 544, (p. 337-339), **2017**.
- [50] S. B. Kolavekar, N. H. Ayachit, G. Jagannath, K. NagaKrishnakanth, et S. Venugopal Rao, « Optical, structural and Near-IR NLO properties of gold nanoparticles doped sodium zinc borate glasses », *Opt. Mater.*, 83, (p. 34-42), **2018**.
- [51] J. Qiu, X. Jiang, C. Zhu, M. Shirai, J. Si, N. Jiang, et K. Hirao, « Manipulation of Gold Nanoparticles inside Transparent Materials », *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43, (p. 2230-2234), **2004**.
- [52] K. Hirao, « Expression of Optical Function by Nanostructure Using Femtosecond Laser Processing », in *Nanoparticle Technology Handbook*, Elsevier, (p. 578-582), **2008**.
- [53] A. Piqué et P. Serra, « Laser Printing of Functional Materials: 3D Microfabrication, *Electronics and Biomedicine* », Weinheim, Wiley-VCH, (p.480), **2018**.
- [54] A. Stalmashonak, G. Seifert, et A. Abdolvand, « Ultra-Short Pulsed Laser Engineered Metal-Glass Nanocomposites », *Springer Science & Business Media*, (p.76), **2013**.
- [55] S. V. Makarov, V. A. Milichko, I. S. Mukhin, I. I. Shishkin, D. A. Zuev, A. M. Mozharov, A. E. Krasnok, et P. A. Belov, « Controllable femtosecond laser-induced dewetting for plasmonic applications: Controllable femtosecond laser-induced dewetting for plasmonic applications », *Laser Photonics Rev.*, 10, (p. 91-99), **2016**.
- [56] S. J. Henley, M. J. Beliatis, V. Stolojan, et S. Ravi. P. Silva, « Laser implantation of plasmonic nanostructures into glass », *Nanoscale*, 5, (p. 1054-1059), **2013**.

- [57] S. J. Henley, J. D. Carey, et S. R. P. Silva, « Pulsed-laser-induced nanoscale island formation in thin metal-on-oxide films », *Phys. Rev. B*, 72, (p. 195408), **2005**.
- [58] Zeng Hui-Dan, Shi-Liang, Qiu Jian-Rong, Jiang, et Zhu Cong-Shan, « Influence of Femtosecond Laser Irradiation and Heat Treatment on Precipitation of Silver Nanoparticles in Glass - IOPscience », *Chinese Physics Letters*, 20, (p. 932-934), **2003**.
- [59] M. Heinz, V. Srabionyan, et L. Bugaev, « Formation of silver nanoparticles in silicate glass using excimer laser radiation: Structural characterization by HRTEM, XRD, EXAFS and optical absorption spectra », *J. Alloys Compd.*, 681, (p. 307-315), **2016**.
- [60] H. Zeng, J. Qiu, X. Jiang, C. Zhu, et F. Gan, « The effect of femtosecond laser irradiation conditions on precipitation of silver nanoparticles in silicate glasses », *J. Phys. Condens. Matter*, 16, (p. 2901-2906), **2004**.
- [61] J. Qiu, « Space-selective precipitation of metal nanoparticles inside glasses », *Appl. Phys. Lett.*, 81, (p. 3040-3042), **2002**.
- [62] N. H. Man, H. L. Ma, M. J. Zhong, J. Y. Yang, Y. Dai, et G. Ye « Direct precipitation of silver nanoparticles induced by a high repetition femtosecond laser », *Mater. Lett.*, 63, (p. 151-153), **2009**.
- [63] Q.-Z. Zhao, J.-R. Qiu, X.-W. Jiang, C.-J. Zhao, et C.-S. Zhu, « Mechanisms of the refractive index change in femtosecond laser-irradiated Au³⁺-doped silicate glasses », *J. Appl. Phys.*, 96, (p. 7122-7125), **2004**.
- [64] N. Nedyalkov M. E. Koleva, R. Nikov, M. Grozeva, E. Iordanova, G. Yankov, et D. Karashanova, « Optical properties modification of gold doped glass induced by nanosecond laser radiation and annealing », *Opt. Mater.*, 75, (p. 646-653), **2018**.
- [65] M. Heinz, V. Srabionyan, A. Avakyan, L. Bugae, V. Skidanenko, et A. Bugaev, « Formation and implantation of gold nanoparticles by ArF-excimer laser irradiation of gold-coated float glass », *J. Alloys Compd.*, 736, (p. 152-162), **2018**.
- [66] K. Grochowska, G. Śliwiński, A. Iwulska, M. Sawczak, N. Nedyalkov, P. Atanasov, G. Obara, et M. Obara, « Engineering Au Nanoparticle Arrays on SiO₂ Glass by Pulsed UV Laser Irradiation », *Plasmonics*, 8, (p. 105-113), **2013**.
- [67] C. Sánchez-Aké, A. Canales-Ramos, T. García-Fernández, et M. Villagrán-Muniz, « Nanosecond pulsed laser nanostructuring of Au thin films: Comparison between irradiation at low and atmospheric pressure », *Appl. Surf. Sci.*, 403, (p. 448-454), **2017**.
- [68] N. Nedyalkov, N.E.Stankova, M.E.Koleva, R.Nikov, L.Aleksandrov, R.Iordanova, G.Atanasova, E.Iordanova, et G.Yankov, « Laser processing of noble metal doped glasses by femto- and nanosecond laser pulses », *Appl. Surf. Sci.*, 475, (p. 479-486), **2019**.
- [69] N. Nedyalkov, M. E. Koleva, R. Nikov, N. E. Stankova, E. Iordanova, G. Yankov, L. Aleksandrov, et R. Iordanova, « Tuning optical properties of noble metal nanoparticle-composed glasses by laser radiation », *Appl. Surf. Sci.*, 463, (p. 968-975), **2019**.
- [70] M. Heinz, M. Dubiel, J. Meinertz, J. Ihlemann, et A. Hoell, « Investigation of gold and bimetallic gold/silver nanoparticles in soda-lime-silicate glasses formed by means of excimer laser irradiation », conférence *SPIE LASE*, San Francisco, California, United States, **2017**.

- [71] C. E. Talley, T. R. Huser, C. W. Hollars, L. Jusinski, T. Laurence, et S. M. Lane, « Nanoparticle Based Surface-Enhanced Raman Spectroscopy », conférence NATO Advanced Study Institute: Biophotonics, Ottawa, Canada, **2004**.
- [72] H. S. Won et S. H. Song, « Metallic nanocluster gratings generated by nearfield coupling of localized surface plasmons », *Opt. Express*, 14, (p. 11814-11822), **2006**.
- [73] M. D. Niry, J. Mostafavi-Amjad, H. R. Khalesifard, A. Ahangary, et Y. Azizian-Kalandaragh, « Formation of silver nanoparticles inside a soda-lime glass matrix in the presence of a high intensity Ar⁺ laser beam », *J. Appl. Phys.*, 111, (p. 033111), **2012**.
- [74] F. Goutaland, M. Sow, N. Ollier, et F. Vocanson, « Growth of highly concentrated silver nanoparticles and nanoholes in silver-exchanged glass by ultraviolet continuous wave laser exposure », *Opt. Mater. Express*, 2, (p. 350-357), **2012**.
- [75] W. D. Johnston, « Oxidation-Reduction Equilibria in Molten Na₂O.2SiO₂ Glass », *J. Am. Ceram. Soc.*, 48, (p. 184-190), **1965**.
- [76] M. Tyagi, P. Kumar, et D. Kumar, « Modelling and analysis of barriers for supply chain performance measurement system », *Int. J. Oper. Res.*, 28, (p. 392-414), **2017**.
- [77] R. Lucacel Ciceo, M. Todea, R. Dudric, A. Buhai, et V. Simon, « Structural effect of cobalt ions added to a borophosphate-based glass system », *J. Non-Cryst. Solids*, 481, (p. 562-567), **2018**.
- [78] Y. Li, W. Qiu, F. Qin, H. Fang, G. Hadjiev, D. Litvinov, et J. Bao, « Identification of Cobalt Oxides with Raman Scattering and Fourier Transform Infrared Spectroscopy », *J. Phys. Chem. C*, 120, (p. 4511-4516), **2016**.
- [79] P. Dutta, M. S. Seehra, S. Thota, et J. Kumar, « A comparative study of the magnetic properties of bulk and nanocrystalline Co₃O₄ », *J. Phys. Condens. Matter*, 20, (p. 015218), **2008**.
- [80] S. Greenwald, « The antiferromagnetic structure deformations in CoO and MnTe », *Acta Crystallogr.*, 6, (p. 396-398), **1953**.
- [81] A. V. Ravindra, B. C. Behera, et P. Padhan, « Laser Induced Structural Phase Transformation of Cobalt Oxides Nanostructures », *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 14, (p. 5591-5595), **2014**.
- [82] W. L. Roth, « Magnetic Structures of MnO, FeO, CoO, and NiO », *Phys. Rev.*, 110, (p. 1333-1341), **1958**.
- [83] W. L. Roth, « Multispin Axis Structures for Antiferromagnets », *Phys. Rev.*, 111, (p. 772-781), **1958**.
- [84] R. H. Kodama, « Magnetic nanoparticles », *J. Magn. Magn. Mater.*, 200, (p. 359-372), **1999**.
- [85] J. S. Yin et Z. L. Wang, « In Situ Structural Evolution of Self-Assembled Oxide Nanocrystals », *J. Phys. Chem. B*, 101, (p. 8979-8983), **1997**.

- [86] L. Wang, K. Vu, A. Navrotsky, R. Stevens, B. F. Woodfield, et J. Boerio-Goates, « Calorimetric Study: Surface Energetics and the Magnetic Transition in Nanocrystalline CoO », *Chem. Mater.*, 16, (p. 5394-5400), **2004**.
- [87] J. Jiang, J. Liu, R. Ding, X. Ji, Y. Hu, X. Li, A. Hu, F. Wu, Z. Zhu, et X. Huang, « Direct Synthesis of CoO Porous Nanowire Arrays on Ti Substrate and Their Application as Lithium-Ion Battery Electrodes », *J. Phys. Chem. C*, 114, (p. 929-932), **2010**.
- [88] U.-S. Choi, G. Sakai, K. Shimano, et N. Yamazoe, « Ultrasensitive Gas Sensor Using Co₃O₄-Modified SnO₂ », in *27th Annual Cocoa Beach Conference on Advanced Ceramics and Composites: B: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, John Wiley & Sons, (p. 101-106), **2008**.
- [89] P. Thormählen, M. Skoglundh, E. Fridell, et B. Andersson, « Low-Temperature CO Oxidation over Platinum and Cobalt Oxide Catalysts », *J. Catal.*, 188, (p. 300-310), **1999**.
- [90] B. Rivas-Murias et V. Salgueiriño, « Thermodynamic CoO–Co₃O₄ crossover using Raman spectroscopy in magnetic octahedron-shaped nanocrystals », *J. Raman Spectrosc.*, 48, (p. 837-841), **2017**.
- [91] W. S. Seo, J. H. Shim, S. J. Oh, E. K. Lee, N. H. Hur, et J. T. Park, « Phase- and Size-Controlled Synthesis of Hexagonal and Cubic CoO Nanocrystals », *J. Am. Chem. Soc.*, 127, (p. 6188-6189), **2005**.
- [92] A. S. Risbud, L. P. Snedeker, M. M. Elcombe, A. K. Cheetham, et R. Seshadri, « Wurtzite CoO », *Chem. Mater.*, 17, (p. 834-838), **2005**.
- [93] J. S. Yin et Z. L. Wang, « Ordered Self-Assembling of Tetrahedral Oxide Nanocrystals », *Phys. Rev. Lett.*, 79, (p. 2570-2573), **1997**.
- [94] M. Ghosh, E. V. Sampathkumaran, et C. N. R. Rao, « Synthesis and Magnetic Properties of CoO Nanoparticles », *Chem. Mater.*, 17, (p. 2348-2352), **2005**.
- [95] J. B. Wu, J. P. Tu, X. L. Wang, et W. K. Zhang, « Synthesis of nanoscale CoO particles and their effect on the positive electrodes of nickel–metal hydride batteries », *Int. J. Hydrog. Energy*, 32, (p. 606-610), **2007**.
- [96] W. L. Smith et A. D. Hobson, « The structure of cobalt oxide Co₃O₄ », *Acta Crystallogr. B*, 29, (p. 362-363), **1973**.
- [97] W. Y. Li, L. N. Xu, et J. Chen, « Co₃O₄ Nanomaterials in Lithium-Ion Batteries and Gas Sensors », *Adv. Funct. Mater.*, 15, (p. 851-857), **2005**.
- [98] T. Maruyama et S. Arai, « Electrochromic Properties of Cobalt Oxide Thin Films Prepared by Chemical Vapor Deposition », *J. Electrochem. Soc.*, 143, (p. 1383-1386), **1996**.
- [99] F. Švegl, B. Orel, I. Grabec-Švegl, et V. Kaučič, « Characterization of spinel Co₃O₄ and Li-doped Co₃O₄ thin film electrocatalysts prepared by the sol-gel route », *Electrochimica Acta*, 45, (p. 4359-4371), **2000**.
- [100] J. L. Gautier, E. Rios, M. Gracia, J. F. Marco, et J. R. Gancedo, « Characterisation by X-ray photoelectron spectroscopy of thin Mn_xCo_{3-x}O₄ (1≥x≥0) spinel films prepared by low-temperature spray pyrolysis », *Thin Solid Films*, 311, (p. 51-57), **1997**.

- [101] R. V. Kumar, Y. Diamant, et A. Gedanken, « Sonochemical Synthesis and Characterization of Nanometer-Size Transition Metal Oxides from Metal Acetates », *Chem. Mater.*, 12, (p. 2301-2305), **2000**.
- [102] T. He, D. Chen, X. Jiao, Y. Wang, et Y. Duan, « Solubility-Controlled Synthesis of High-Quality Co_3O_4 Nanocrystals », *Chem. Mater.*, 17, (p. 4023-4030), **2005**.
- [103] H. Zhang, J. Wu, C. Zhai, X. Ma, N. Du, J. Tu et D. Yang, « From cobalt nitrate carbonate hydroxide hydrate nanowires to porous Co_3O_4 nanorods for high performance lithium-ion battery electrodes », *Nanotechnology*, 19, (p. 035711), **2008**.
- [104] Y. Li, B. Tan, et Y. Wu, « Mesoporous Co_3O_4 Nanowire Arrays for Lithium Ion Batteries with High Capacity and Rate Capability », *Nano Lett.*, 8, (p. 265-270), **2008**.
- [105] X. W. Lou, D. Deng, J. Y. Lee, J. Feng, et L. A. Archer, « Self-Supported Formation of Needlelike Co_3O_4 Nanotubes and Their Application as Lithium-Ion Battery Electrodes », *Adv. Mater.*, 20, (p. 258-262), **2008**.
- [106] L. Li, Y. Chu, Y. Liu, J. Song, D. Wang, et X. Du, « A facile hydrothermal route to synthesize novel Co_3O_4 nanoplates », *Mater. Lett.*, 62, (p. 1507-1510), **2008**.
- [107] S. H. Johnson, C. L. Johnson, S. J. May, S. Hirsch, M. W. Cole, et J. E. Spanier, « Co@CoO@Au core-multi-shell nanocrystals », *J. Mater. Chem.*, 20, (p. 439-443), **2010**.
- [108] C.-W. Tang, C.-B. Wang, et S.-H. Chien, « Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS », *Thermochim. Acta*, 473, (p. 68-73), **2008**.
- [109] J. Yang, H. Liu, W. N. Martens, et R. L. Frost, « Synthesis and Characterization of Cobalt Hydroxide, Cobalt Oxyhydroxide, and Cobalt Oxide Nanodiscs », *J. Phys. Chem. C*, 114, (p. 111-119), **2010**.
- [110] P. J. Gielisse, J. N. Plendl, et L. C. Mansur, « Infrared Properties of NiO and CoO and Their Mixed Crystals », *J. Appl. Phys.*, 36, (p. 2446-2450), **1965**.
- [111] Q. Guo, H.-K. Mao, J. Hu, J. Shu, et R. J. Hemley, « The phase transitions of CoO under static pressure to 104 GPa », *J. Phys. Condens. Matter*, 14, (p. 11369), **2002**.
- [112] C. A. Melendres, « In Situ Laser Raman Spectroscopic Study of Anodic Corrosion Films on Nickel and Cobalt », *J. Electrochem. Soc.*, 131, (p. 2239), **1984**.
- [113] D. Gallant et S. Simard, « A study on the localized corrosion of cobalt in bicarbonate solutions containing halide ions », *Corros. Sci.*, 47, (p. 1810-1838), **2005**.
- [114] C. A. Melendres, « In Situ Laser Raman Spectroscopic Study of Anodic Corrosion Films on Nickel and Cobalt », *J. Electrochem. Soc.*, 131, p. 2239, **1984**.
- [115] J. Nan, Y. Yang, et Z. Lin, « Raman spectroscopic study on the surface oxide layer of AB₅-type metal hydride electrodes », *Electrochimica Acta*, 46, (p. 1767-1772), **2001**.
- [116] V. G. Hadjiev, M. N. Iliev, et I. V. Vergilov, « The Raman spectra of Co_3O_4 », *J. Phys. C Solid State Phys.*, 21, (p. L199), **1988**.

- [117] A. Fernández-Osorio, A. Vázquez-Olmos, R. Sato-Berru, et R. Escudero, « Hydrothermal synthesis of Co_3O_4 nano- octahedra and their magnetic properties », *Rev.Adv.Mater.Scip.*, 22, (p. 60-66), **2009**.
- [118] E. V. Golubina, T. N. Rostovshchikova, et E. S. Lokteva, « Chlorobenzene hydrodechlorination on bimetallic catalysts prepared by laser electrodispersion of NiPd alloy », *Pure Appl. Chem.*, 90, (p. 1685–1701), **2018**.
- [119] A. Rapallo, « Global optimization of bimetallic cluster structures. I. Size-mismatched Ag–Cu, Ag–Ni, and Au–Cu systems », *J. Chem. Phys.*, 122, (p. 194308), **2005**.
- [120] R. Sachan, S. Yadavali, N. Shirato, H. Krishna, V. Ramos, G. Duscher, S. Pennycook, AK. Gangopadhyay, H. Garcia, et R. Kalyanaraman, « Self-organized bimetallic Ag–Co nanoparticles with tunable localized surface plasmons showing high environmental stability and sensitivity », *Nanotechnology*, 23, (p. 275604), **2012**.
- [121] A. Holewinski, J.-C. Idrobo, et S. Linic, « High-performance Ag–Co alloy catalysts for electrochemical oxygen reduction », *Nat. Chem.*, 6, (p. 828), **2014**.
- [122] M. A. Garcia, « Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications », *J. Phys. Appl. Phys.*, 44, (p. 283001), **2011**.
- [123] M. Erol, Y. Han, S. K. Stanley, C. M. Stafford, H. Du, et S. Sukhishvili, « SERS Not To Be Taken for Granted in the Presence of Oxygen », *J. Am. Chem. Soc.*, 131, (p. 7480-7481), **2009**.
- [124] I. Karakaya et W. T. Thompson, « The Ag–Co (Silver-Cobalt) system », *Bull. Alloy Phase Diagr.*, 7, (p. 259-263), **1986**.
- [125] I. Parsina et F. Baletto, « Tailoring the Structural Motif of AgCo Nanoalloys: Core/Shell versus Janus-like », *J. Phys. Chem. C*, 114, (p.1504–1511), **2010**.
- [126] L. Vitos, A. V. Ruban, H. L. Skriver, et J. Kollár, « The surface energy of metals », *Surf. Sci.*, 411, (p. 186-202), **1998**.
- [127] M. Gaudry, E. Cottancin, M. Pellarin, J. Lermé, L. Arnaud, J. R. Huntzinger, J. L. Vialle, M. Broyer, J. L. Rousset, M. Treilleux, et P. Mélinon, « Size and composition dependence in the optical properties of mixed (transition metal/noble metal) embedded clusters », *Phys. Rev. B*, 67, (p. 155409), **2003**.
- [128] R. Sachan, Abhinav Malasi, Sagar Prasad Yadavali, Blake Griffey, John Robertson Dunlap, Gerd Duscher, et Ramki Kalyanaraman, « Laser-Induced Self-Assembled Nanostructures on Electron-Transparent Substrates », *Part. Part. Syst. Charact.*, 32, (p. 476-482), **2015**.
- [129] A. Lemoine, « Organisation et ségrégation lors de la formation de nanoalliages d'AgCo étudiés par diffusion aux petits et aux grands angles et effet anomal », *thèse de doctorat*, Université d'Orléans, Orléans, **2015**.
- [130] V. Ramos, « Investigation of AgCo Nanoparticles As a Useful Plasmonic Material », *thèse de doctorat*, The University of Tennessee, Knoxville, **2013**.

- [131] C. Muehlethaler, M. Leona, et J. R. Lombardi, « Review of Surface Enhanced Raman Scattering Applications in Forensic Science », *Anal. Chem.*, 88, (p. 152-169), **2016**.
- [132] B. Sharma, R. R. Frontiera, A.-I. Henry, E. Ringe, et R. P. Van Duyne, « SERS: Materials, applications, and the future », *Mater. Today*, 15, (p. 16-25), **2012**.
- [133] M. Fleischmann, P. J. Hendra, et A. J. Mc Quillan, « Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode », *Chem. Phys. Lett.*, 26, (p. 163-166), **1974**.

Chapitre 2 : Dispositifs expérimentaux et outils de caractérisation

Introduction

L'objectif principal de cette thèse est la synthèse de verres composites, c'est-à-dire dopés par des nanoparticules, dont les propriétés optiques et/ou magnétiques pourront être exploitées dans différents domaines applicatifs. Le savoir-faire en matière de synthèse de verres dopés par des nanoparticules d'argent était d'ores et déjà présent à mon arrivée au laboratoire Hubert Curien [1]. Mon travail a donc essentiellement porté sur le développement et l'amélioration de la technique de synthèse utilisée pour obtenir des verres dopés par des nanoparticules d'or ou de cobalt.

Ce chapitre décrit, dans un premier temps, les techniques utilisées pour la synthèse de verres dopés par des nanoparticules d'argent, d'or et de cobalt, et je m'attarderai donc plus particulièrement sur la méthode utilisée pour l'or et le cobalt, que j'ai contribué à développer et améliorer. Les techniques de caractérisation utilisées pour valider les différentes étapes de la synthèse des nanoparticules seront ensuite présentées.

Une fois les nanoparticules incorporées au voisinage de la surface du verre, il m'a été indispensable de les caractériser de façon la plus complète possible. Je présenterai dans la dernière partie de ce chapitre, les différentes techniques expérimentales utilisées pour ce faire. Les caractérisations effectuées sont de type morphologique (taille, forme, position par rapport à la surface du verre), structurales (degré d'oxydation des nanoparticules essentiellement), et optique (absorbance et relèvement des propriétés vibrationnelles).

I. Méthodes expérimentales de dopage des verres par différents types d'ions

I.1. Choix des lames de verre utilisées

A mon arrivée au laboratoire, des lames de verre commerciales de type sodocalcique (sodalime est le terme générique en anglais) étaient utilisées pour être dopées par des ions argent, incorporés en grande quantité via la technique d'échange ionique (paragraphe I.2.). Leur composition chimique est très adaptée pour obtenir un échange d'ions efficace avec en particulier une grande concentration en ions Na^+ qui permet d'incorporer une grande quantité d'ions Ag^+ au voisinage de la surface du verre.

J'ai donc choisi, en accord avec mes responsables de thèse, de conserver les mêmes lames pour les doper par des ions or et cobalt en utilisant la technique du poling thermique (paragraphe I.3.), pour trois raisons :

- Une forte concentration en ions Na^+ est requise pour obtenir un poling efficace, c'est-à-dire la concentration la plus élevée possible d'ions or ou cobalt au voisinage de la surface du verre [2-3].
- Le verre doit présenter une bonne tenue en température, ce qui est le cas des lames de verres utilisées, car le poling thermique nécessite de chauffer les lames à haute température (jusqu'à 500°C).
- La croissance des nanoparticules est effectuée par insolation laser continue à 244 nm (paragraphe I.4.), ce qui nécessite une forte absorption du laser par la matrice vitreuse.

Dans notre cas, la température de transition vitreuse est de 598°C , mesure effectuée par analyse thermique différentielle (voir Figure 23).

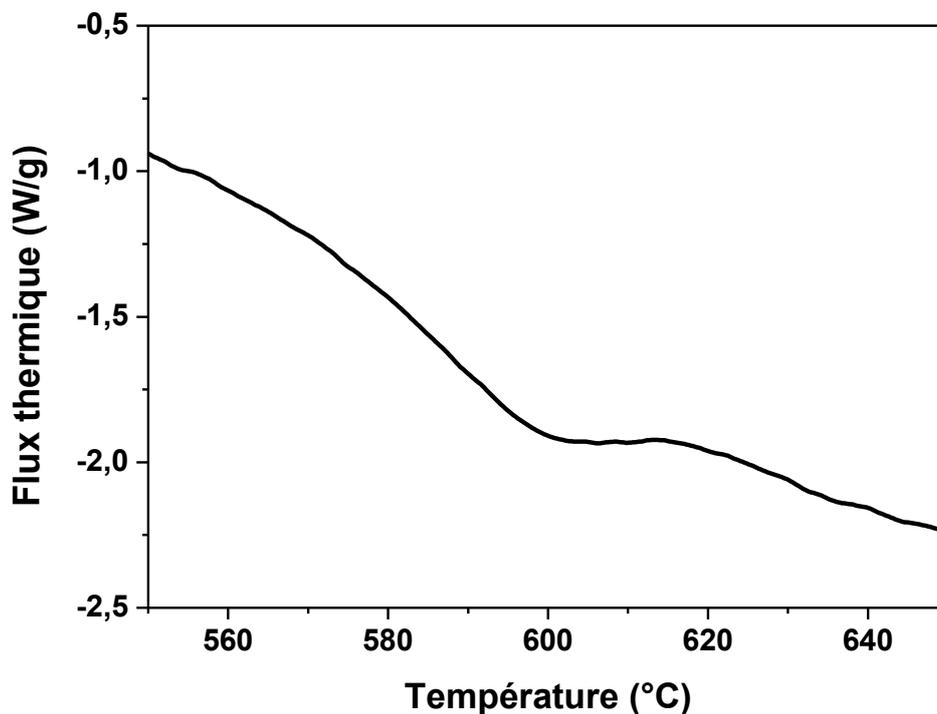


Figure 23 : schéma représentant le thermogramme de la calorimétrie à balayage différentiel DSC d'un verre vierge sodocalcique, qui présente la température de transition vitreuse du verre. La vitesse de chauffage est égale à $15^\circ\text{C}/\text{min}$

Les lames de verre utilisées sont des lames de verres vendues commercialement, de dimension $5 \times 5 \text{ cm}^2$ et d'épaisseur 1 mm. Il s'agit d'un verre de type "float", c'est-à-dire dont l'une des faces a été en contact, pendant la fabrication, avec de l'étain liquide pour obtenir une planéité parfaite de la face floatée. L'une des conséquences de ce traitement est l'incorporation d'ions étain ($\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$) dans le verre, localisés surtout à la surface de la face floatée, et dont le caractère réducteur peut fortement influencer les mécanismes de formation de nanoparticules [4]. Par conséquent, je n'ai utilisé que la face non floatée pour limiter le nombre de mécanismes de formation de nanoparticules. Les analyses XPS ont néanmoins montré des traces d'ions étain sur la face non floatée.

I.2. Echange ionique thermique à l'argent : dispositif expérimental

L'échange d'ions est une technique ancestrale, dont la première apparition remonte au X^{ème} siècle : des ions métalliques étaient incorporés aux verres pour la coloration à des fins décoratives [5]. De nos jours, l'échange d'ions sodium/potassium est employé industriellement pour le renforcement mécanique du verre, on parle alors de trempe chimique [6]. Depuis les années 1970, l'échange d'ions sodium/argent est utilisé pour le développement de l'optique intégrée sur verre : l'incorporation d'ions Ag^+ dans le verre permet d'augmenter localement son indice de réfraction, pour fabriquer des guides d'ondes planaires [7].

L'intérêt principal de l'échange d'ions réside dans notre cas, dans le fait qu'une concentration en ions Ag^+ élevée peut être obtenue, bien plus grande que la limite de solubilité de l'argent dans un verre sodocalcique. Cette concentration élevée est indispensable pour former ensuite, par insolation laser à 244 nm, des nanoparticules d'argent de taille et concentration adaptées pour la détection SERS par exemple [8].

En pratique, l'échange ionique est réalisé en immergeant une lame de verre sodocalcique dans un bain liquide constitué d'un mélange de sels fondus de nitrates d'argent (AgNO_3) et de nitrate de sodium (NaNO_3), dans des proportions molaires contrôlées [90% [NaNO_3]/[10% AgNO_3]] (Figure 24). Le mélange, introduit initialement dans un bécher sous forme de poudres finement broyées, est chauffé jusqu'à une température supérieure à sa température de fusion, de sorte qu'il soit complètement fondu une fois cette température atteinte. La température, la durée d'échange et le rapport des concentrations [NaNO_3]/[AgNO_3] permettent de contrôler la concentration d'ions Ag^+ à la surface du verre, et le profil de concentration au voisinage de la surface. Pour l'ensemble des lames échangées, la température du bain a été fixée à 340°C et la durée de l'échange à 10 minutes. Le dispositif expérimental était en place à mon arrivée au laboratoire Hubert Curien et les paramètres expérimentaux optimaux ([AgNO_3]/[NaNO_3], température, durée de l'échange) ont été préalablement déterminés par mes encadrants pour obtenir une concentration en ions Ag^+ suffisante.

Schématiquement, lors de l'échange ionique, une partie des cations alcalins Na^+ du verre diffusent depuis la surface vers le bain et sont remplacés par les cations du sel fondu Ag^+ qui cheminent en sens inverse. Les valences et tailles quasi-identiques pour les deux types d'ions favorisent un échange efficace, sans induire de réorganisation structurale trop importante dans la structure vitreuse. Signalons que les mécanismes de diffusion et la réorganisation structurale du verre qui se produisent pendant l'échange ionique sont abondamment décrits dans la littérature, citons par exemple [9].

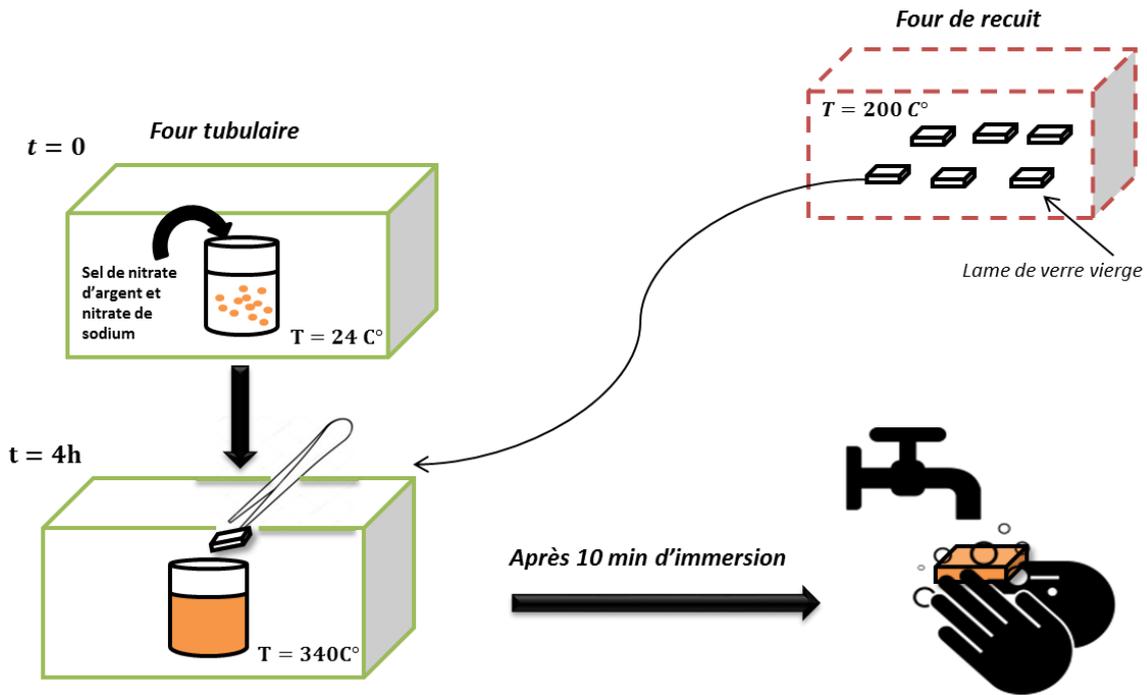


Figure 24 : schéma du dispositif expérimental utilisé pour l'échange d'ions. Le four tubulaire permet la fonte du mélange de sels et la régulation de la température du bain (340°C). Le four de recuit permet de préchauffer les lames à 200°C pour limiter le choc thermique subi lors de l'immersion dans le bain. Les lames échangées sont simplement rincées à l'eau après l'échange

I.3. Poling thermique

Si l'échange ionique classique présenté dans le paragraphe précédent s'avère très efficace pour le dopage à l'argent, le dopage par des ions or (Au^{3+}) ou cobalt ($\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$) requiert une autre technique de diffusion. En effet, la taille et la valence plus élevées de ces ions, par rapport à celles de l'argent, ne permettent pas un échange d'ions classique efficace. Une technique alternative de diffusion assistée par un champ électrique et une température élevée, appelée poling thermique, permet le dopage d'un verre sodocalcique par des ions multivalents [3]. Le dispositif expérimental existait à mon arrivée au laboratoire mais j'ai travaillé à améliorer son efficacité en repensant le circuit électrique et la commande. Je détaille dans ce paragraphe le principe de fonctionnement du poling thermique, les différentes étapes expérimentales successives, en insistant sur les améliorations apportées. Les phénomènes physiques mis en jeu seront abordés, dans les chapitres 4 et 5, relatifs respectivement aux nanoparticules d'or et de cobalt.

1.3.1. Principe

La Figure 25 montre les étapes utilisées pour réaliser le poling thermique dans le cas de l'or.

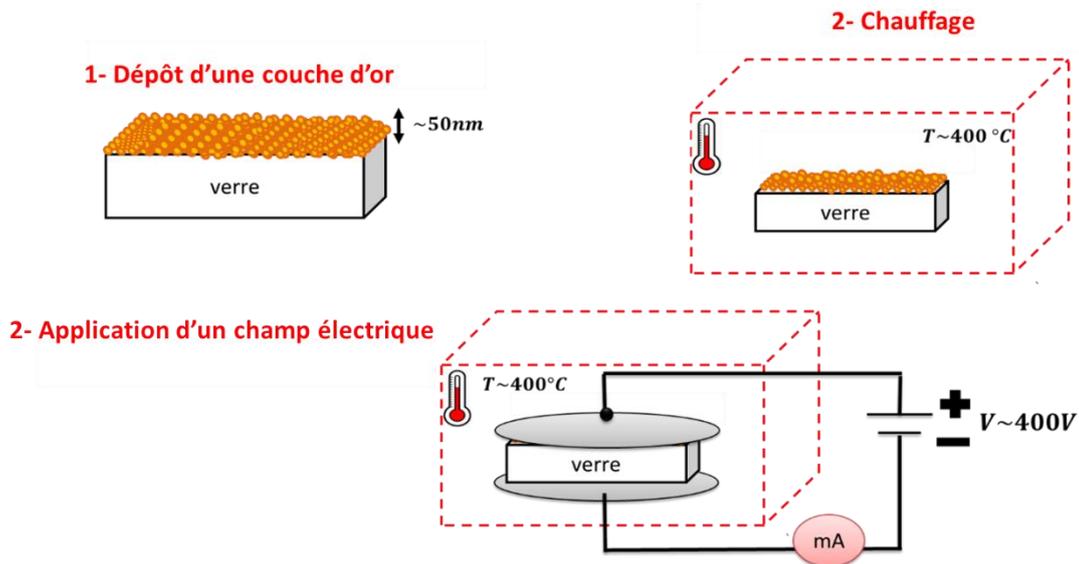


Figure 25 : étapes expérimentales pour réaliser le poling thermique dans le cas de l'or

Une couche mince, qui sert de "réservoir de dopants", est déposée sur l'une des faces de la lame de verre. Dans notre cas, il s'agit d'une couche d'or ou de cobalt de quelques dizaines de nm, déposée par évaporation thermique ou pulvérisation cathodique magnétron (paragraphe 1.3.2.b). Le poling thermique consiste à appliquer une tension continue (entre 200 et 400 V) aux bornes du verre, tout en le chauffant entre 300 et 500°C dans un four. La différence de potentiel "force" la diffusion de la couche déposée dans le verre, que la haute température facilite en augmentant la mobilité des espèces ioniques impliquées. La mesure du courant induit par la diffusion de ces espèces ioniques dans le verre permet de suivre en temps réel l'évolution du processus de poling.

1.3.2. Protocole expérimental

La première étape expérimentale consiste à déposer une couche mince du dopant sur la face non floatée de la lame de verre. Avant le dépôt, les lames sont nettoyées dans trois bains ultrasons successifs (acétone, éthanol et eau désionisée, à une fréquence de 20 kHz) puis séchées à l'azote : elles sont prêtes à être traitées.

Il existe deux techniques principales pour le dépôt de couches minces, l'évaporation thermique et la pulvérisation cathodique magnétron. Ces deux techniques sont basées sur le principe du dépôt physique en phase vapeur (Physical Vapor Deposition, PVD), qui consiste à vaporiser un métal pour qu'il se condense sur le substrat. Le choix de l'une ou l'autre de ces techniques dépend essentiellement des propriétés du matériau à déposer. Trois étapes se succèdent lors d'un dépôt de type PVD :

- La vaporisation du matériau à déposer, via l'apport d'énergie,
- Le transport de la vapeur, sous vide, pour limiter l'oxydation et ainsi déposer des couches de grande pureté,
- La condensation de la vapeur pour former la couche mince sur le substrat.

Quel que soit le procédé de dépôt utilisé, il est nécessaire d'apporter de l'énergie au matériau cible pour le vaporiser ; les deux procédés diffèrent par la technique utilisée pour ce faire.

I.3.2.a. Dépôt d'une couche d'or par évaporation thermique

L'évaporation thermique utilise un chauffage intense et rapide, par effet Joule, pour évaporer le matériau à déposer sur le substrat (Figure 26). Elle a été utilisée pour déposer des couches minces d'or d'épaisseur 50 nm via un dispositif expérimental présent au sein du laboratoire Hubert Curien à mon arrivée.

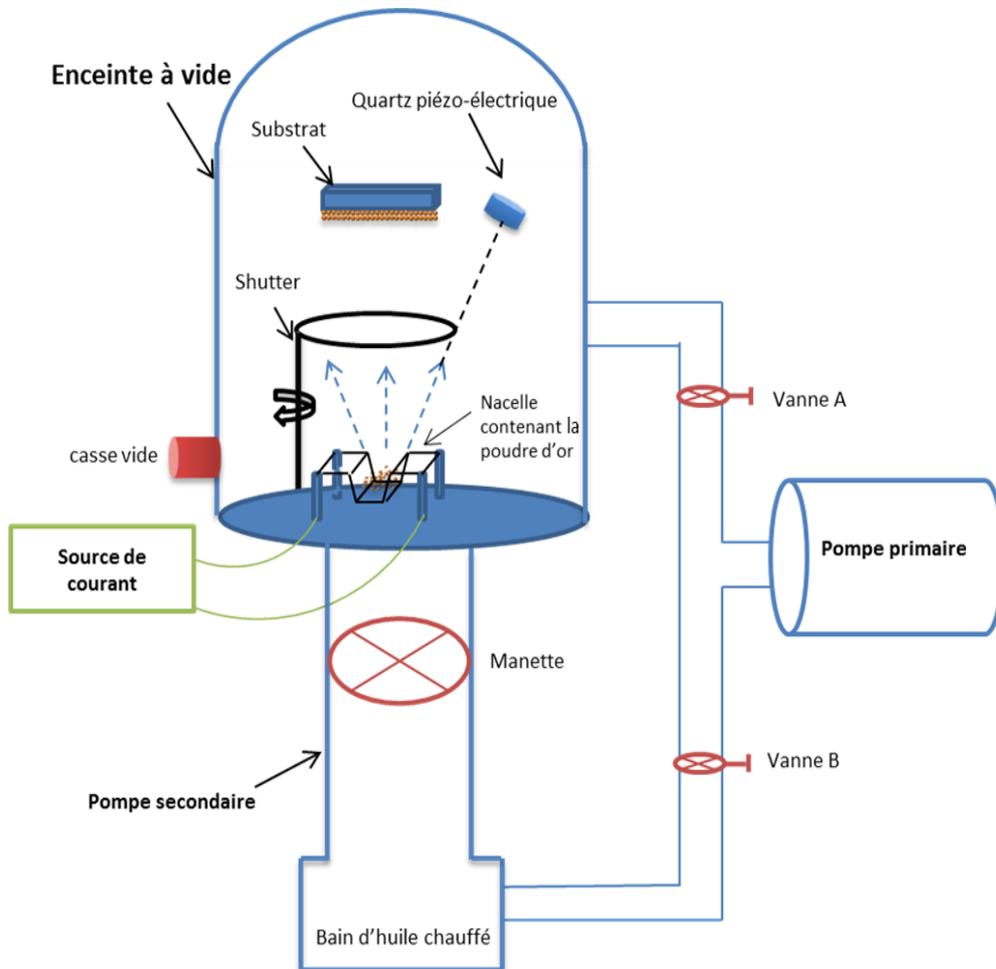


Figure 26 : dispositif de dépôt de couche d'or par évaporation thermique

L'or est déposé sous forme de poudre dans la nacelle à travers laquelle passe le courant responsable de l'effet Joule. Ce dispositif permet de traiter deux lames simultanément et les dépôts sont réalisés sous un vide secondaire de l'ordre de 10^{-6} mbar. L'épaisseur est contrôlée

en temps réel par un quartz piézoélectrique, associé à un shutter qui permet d'obturer la cible pour stopper le dépôt une fois l'épaisseur voulue atteinte.

I.3.2.b. Dépôt d'une couche de cobalt par pulvérisation cathodique à effet magnétron

Le dépôt par pulvérisation cathodique magnétron a été utilisé pour le dépôt de couches minces de cobalt, qui ne peut pas être obtenu par évaporation thermique.

Le principe de la technique est présenté schématiquement sur la Figure 27 : la cible est portée à un potentiel négatif (la cathode), d'où le nom de pulvérisation cathodique.

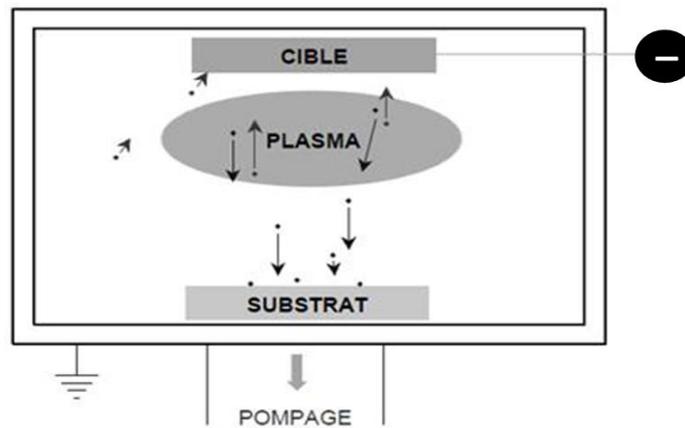


Figure 27 : principe de la pulvérisation cathodique

L'enceinte est tout d'abord mise sous vide secondaire puis de l'argon y est introduit jusqu'à une pression de l'ordre de 10^{-4} mbar. La différence de potentiel appliquée entre les électrodes permet l'ionisation de l'argon et donc la création d'un plasma composé de particules chargées (électrons, ions Ar^+) et neutres (atomes). Le champ électrique engendré par la différence de potentiel attire les ions Ar^+ vers la cathode où ils entrent en collision avec le matériau cible : ce bombardement provoque l'éjection d'atomes ou d'agrégats de la cible qui vont se condenser sur le substrat pour former la couche mince. La spécificité de la pulvérisation cathodique magnétron est la création d'un champ magnétique parallèle à la cible et situé dans son voisinage très proche, via l'utilisation d'aimants situés sous la cathode. Les électrons sont alors confinés sur les lignes de champ (Figure 28), ce qui permet d'augmenter le taux d'ionisation des ions Ar^+ (densité du plasma très élevée) et donc le nombre de chocs sur la cible. Le rendement de dépôt est sensiblement plus élevé comparativement à une pulvérisation cathodique conventionnelle.

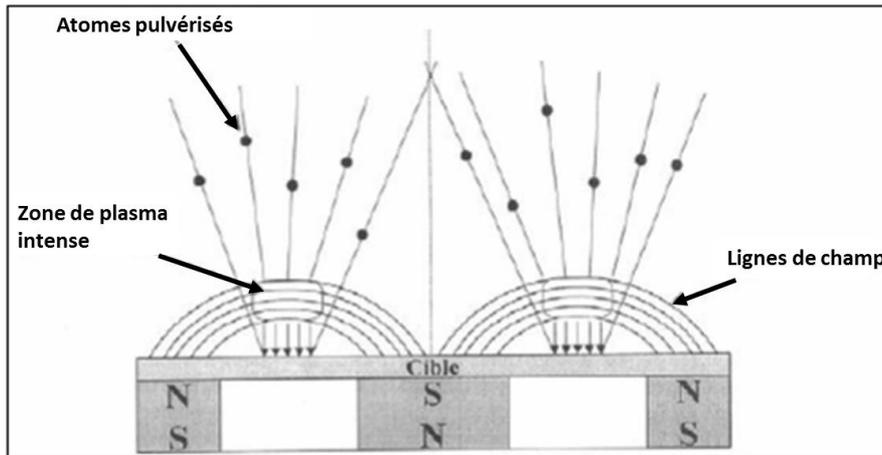


Figure 28 : principe du magnétron

J'ai utilisé cette technique (à l'entreprise HEF) pour déposer des couches de cobalt d'épaisseur 60 nm sur des lames de verres vierges et des lames préalablement échangées à l'argent.

1.3.3. Configuration expérimentale pour le poling thermique

Une fois le dépôt réalisé, les lames sont prêtes à être traitées par poling thermique dont le circuit électrique expérimental simplifié est représenté schématiquement sur la Figure 29. La lame est placée entre deux électrodes et l'ensemble du dispositif est placé dans un four pour pouvoir chauffer la lame et appliquer simultanément une différence de potentiel. Un ampèremètre est placé en série dans le circuit pour mesurer le courant induit par le déplacement des ions dans le verre au cours du temps. L'intensité du courant caractérise l'efficacité du poling et son retour à zéro indique la fin du processus.

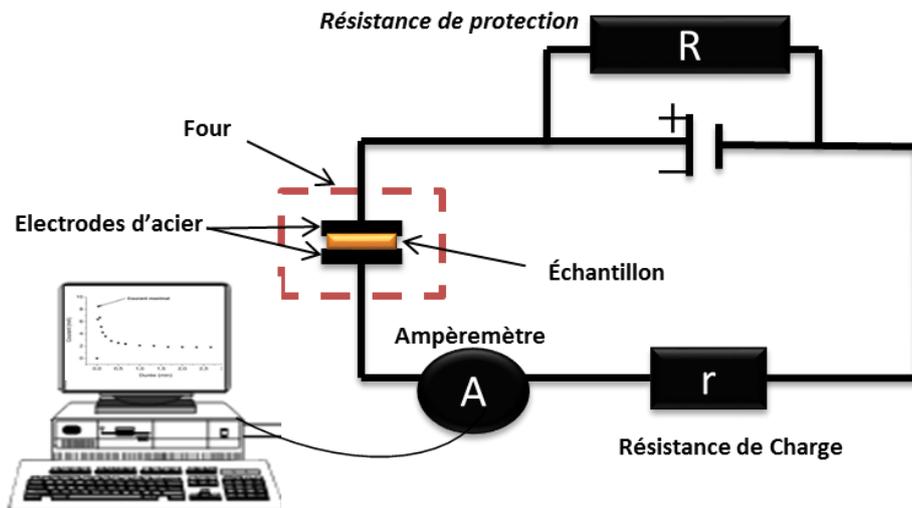


Figure 29 : schéma électrique du dispositif expérimental de poling thermique

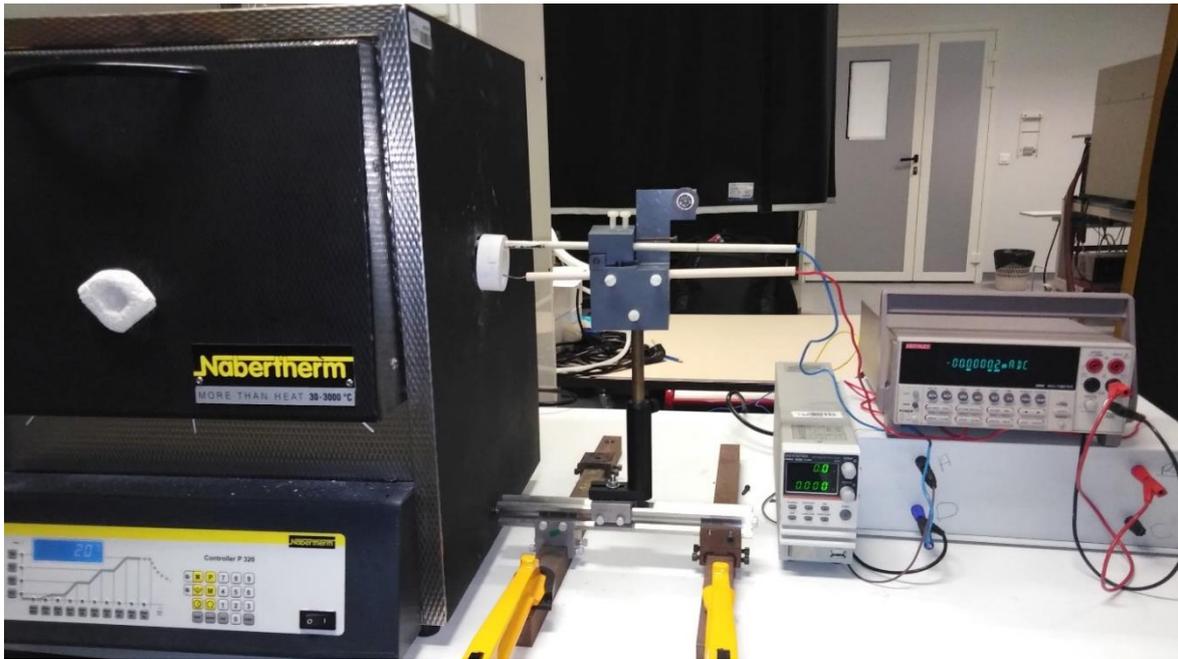


Figure 30 : dispositif expérimental utilisé pour le poling thermique

La Figure 30 présente une photo du dispositif expérimental. Le dispositif était opérationnel (sans le circuit électrique) à mon arrivée au laboratoire mais les valeurs de courant mesurées lors des premiers essais étaient sensiblement plus faibles que celles de la littérature. Les observations au microscope optique ont également montré des inhomogénéités dans l'aspect de la surface des lames après poling. Je me suis donc attachée à améliorer le dispositif par "petites touches" pour rendre le dopage plus efficace et plus homogène. J'ai travaillé sur deux aspects du montage expérimental, l'état de surface des électrodes et, dans une moindre mesure, le contact entre les électrodes et la lame de verre.

- Amélioration de l'état de surface des électrodes

Pour mes premiers essais, j'ai utilisé des wafers de silicium comme électrodes [1]. Néanmoins, l'oxydation du silicium à haute température le rend moins conducteur, ce qui diminue l'efficacité du poling. J'ai choisi d'utiliser des électrodes en acier inox, sous forme de disques fins. Afin d'améliorer le contact ohmique avec les deux faces de la lame de verre, j'ai poli les disques jusqu'à obtenir un poli miroir. La valeur du courant a alors sensiblement augmenté, ce qui prouve l'amélioration du montage expérimental.

- Amélioration du contact électrodes - lame de verre

Le dispositif a été équipé d'un système de contrepoids beaucoup plus efficace pour favoriser le contact entre les électrodes d'aciers et les deux faces de la lame de verre. L'homogénéité du poling s'en est trouvée sensiblement améliorée.

1.4. Protocole expérimental d'insolation laser continue à 244 nm

Une fois les lames de verres dopées par des ions argent (par échange ionique), par des ions or ou cobalt (par poling thermique), elles sont soumises à une insolation laser continue à 244 nm pour faire croître de façon localisée les nanoparticules correspondantes. Cette technique était elle-aussi disponible au démarrage de ma thèse. La longueur d'onde laser est très fortement absorbée par la matrice vitreuse, ce qui permet d'atteindre des températures photo-induites très élevées facilitant la précipitation des ions en nanoparticules [10]. De plus, le caractère continu du laser limite l'endommagement de la surface du verre, pour les densités de puissance utilisées. Le dispositif expérimental est présenté sur la Figure 31.

Le laser est focalisé par un objectif de microscope UV (x5) sur la surface de la lame de verre. Le spot laser est elliptique à la sortie de la cavité avec un grand et un petit axe de 7 et 6 μm respectivement. La puissance du laser peut être ajustée entre 80 et 120 mW, ce qui aboutit à des densités de puissance comprises entre 280 et 420 kW/cm^2 .

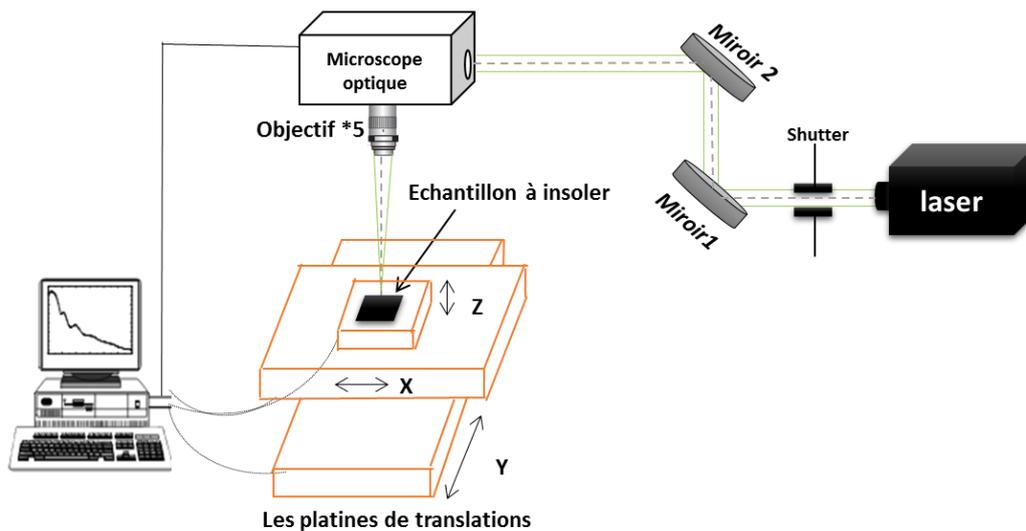


Figure 31 : schéma du dispositif optique utilisé pour les insolutions laser

L'échantillon à insoler est positionné sur trois platines de translation (X, Y, Z) contrôlées par un programme LabVIEW. Les déplacements latéraux via les platines micrométriques X et Y permettent d'inscrire des lignes avec une vitesse et donc une énergie laser déposée contrôlées. La platine de translation verticale nanométrique (Z) permet de régler de façon fine la focalisation du laser à la surface de la lame de verre. La profondeur de pénétration des ions dopants dans le verre est limitée à quelques centaines de nm dans le cas de nos conditions de poling thermique ; cette très faible épaisseur de la zone dopée impose de pouvoir contrôler précisément la focalisation du spot laser à la surface de l'échantillon. Des spots laser peuvent également être inscrits à la surface du verre, sans déplacement de l'échantillon. L'utilisation d'un shutter optique permet d'ajuster la durée d'insolation, avec une valeur minimale de 4 ms. La durée de l'insolation influence notablement la croissance des nanoparticules, comme

montré dans le cas de l'argent [10]. Les figures 32 et 33 montrent différents motifs inscrits à la surface des lames avec ce dispositif.

Les figures 32 a) et b) montrent les effets d'un spot laser à la surface d'un verre échangé à l'argent (insolée avec une densité de puissance de 390 kW/cm^2 pendant 1s), observés par microscopie optique en mode réflexion et transmission respectivement.

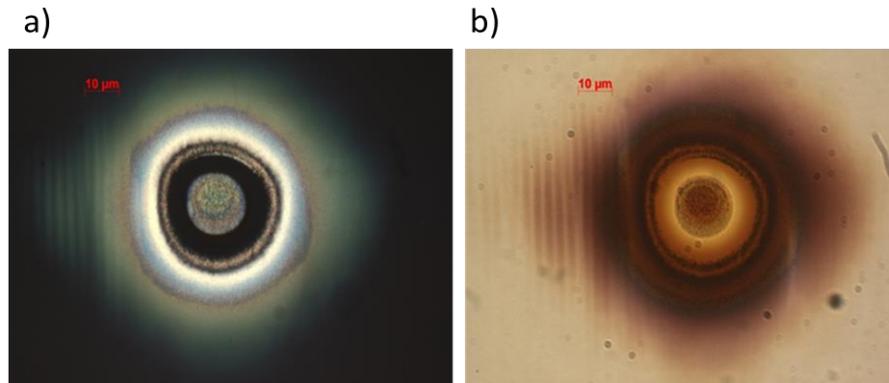


Figure 32 : clichés obtenus par microscopie optique en réflexion (a) et en transmission (b) d'un spot insolé (densité de Puissance = 390 kW/cm^2 pendant 1 s) à la surface d'une lame de verre dopé à l'argent

Les figures 33 a) et b) présentent des clichés de microscope optique en mode réflexion et en mode transmission respectivement d'une série de lignes adjacentes insolées à la surface d'une lame de verre déjà dopée par des ions cobalt par poling thermique.

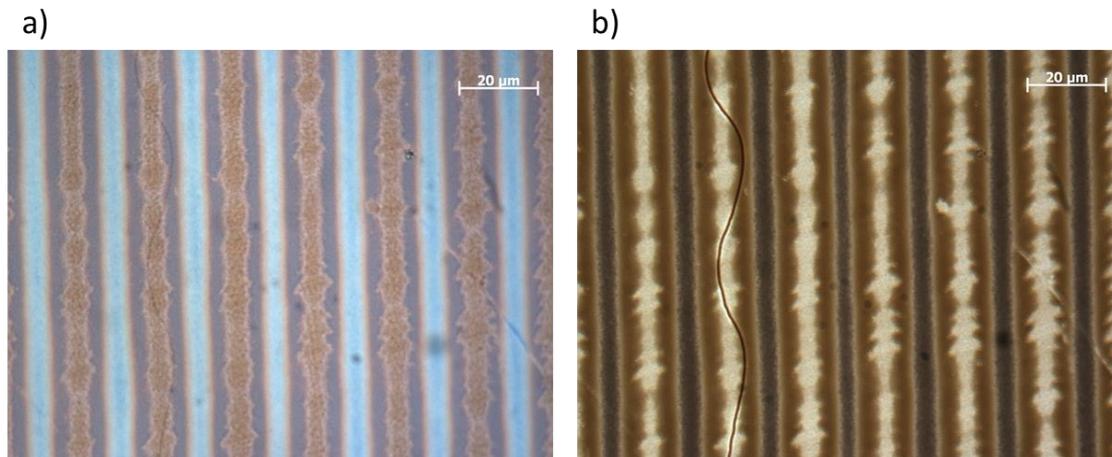


Figure 33 : clichés obtenus par microscope optique en réflexion (a) et en transmission (b) d'un réseau de traits insolés (densité de Puissance = 350 KW/cm^2 et $v= 400 \mu\text{m/s}$) à la surface d'une lame de verre dopée cobalt

I.4.1. Protocole expérimental d'insolation laser continue à 244 nm sous vide ou atmosphère contrôlée

Dans le but d'étudier l'effet de l'environnement de l'insolation laser UV sur l'efficacité de croissance des nanoparticules d'argent, un montage spécifique a été développé. L'échantillon échangé à l'argent est placé dans une chambre à vide munie d'une fenêtre en quartz, transparent à 244 nm. Le pompage est assuré par une pompe primaire à palette associée à une pompe secondaire turbo-moléculaire. Trois jauges permettent de contrôler la pression,

une située à l'entrée de la pompe primaire et deux dans l'enceinte (vide primaire ou secondaire). La pression limite atteinte est de l'ordre de quelques 10^{-5} mbar. Un casse-vide permet d'introduire une quantité d'air, et donc une pression, contrôlée dans l'enceinte. L'enceinte peut également être raccordée à une bouteille d'azote ou d'oxygène "purs" sous pression pour effectuer des insulations en atmosphère contrôlée. Dans ce cas, le gaz est introduit dans l'enceinte à vide via un débitmètre qui contrôle sa pression. Une fois l'atmosphère désirée établie dans l'enceinte, le laser est envoyé sur l'échantillon installé dans l'enceinte à travers la fenêtre en quartz. L'échantillon n'est pas mobile mais la lentille de focalisation du laser, de distance focale 10 cm, est installée sur deux platines de translation pour pouvoir déplacer le spot laser sur l'échantillon et ainsi inscrire des spots et des traits. Le dispositif est représenté schématiquement sur la Figure 34. Il m'a permis de mettre en évidence l'influence de l'oxygène sur les mécanismes de croissance des nanoparticules d'argent.

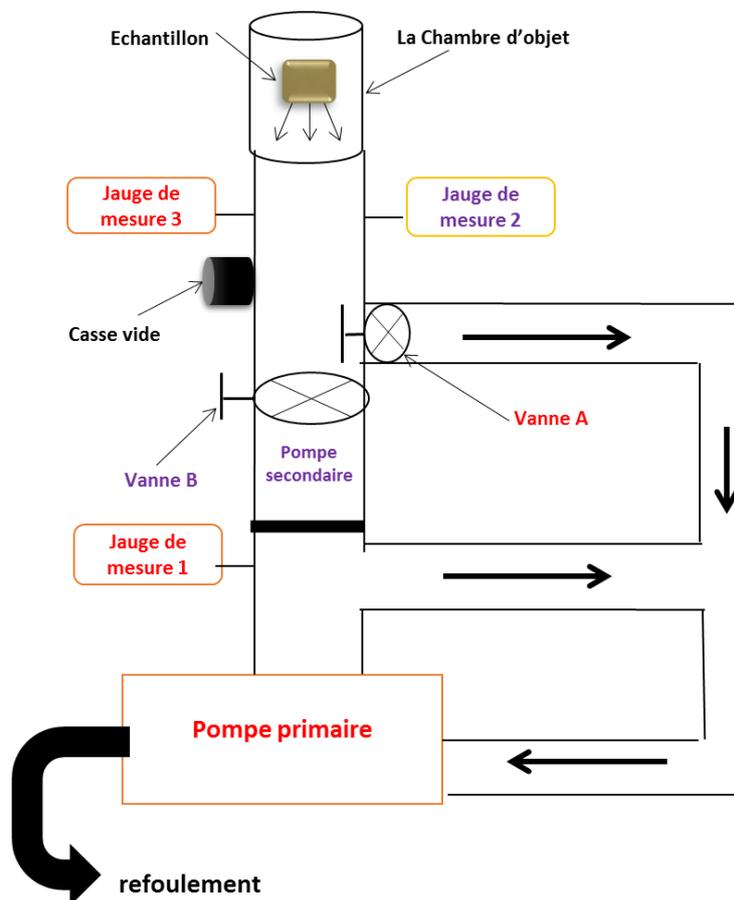


Figure 34 : schéma du système de pompage de l'enceinte

II. Techniques de caractérisation

Les techniques de caractérisation présentées dans ce paragraphe concernent tout d'abord les échantillons échangés à l'argent ou ceux dopés par poling thermique par des ions or ou cobalt.

Les techniques de caractérisation des nanoparticules correspondantes, formées par insolation laser, seront présentées ensuite.

II.1. Spectroscopie M-lines

La spectroscopie M-Lines a été utilisée pour caractériser les verres échangés à l'argent. Elle permet de connaître l'épaisseur et le profil de l'indice de la zone échangée. On peut alors reconstruire le profil de concentration des ions Ag^+ dans le verre [1]. Cette technique étant très largement documentée dans la littérature, je ne donne ici que ses grands principes.

La couche contenant les ions Ag^+ sert de guide d'onde planaire du fait de son indice de réfraction plus élevé que celui du verre vierge. Le principe de la technique M-lines est de réaliser une excitation sélective de modes guidés dans un guide d'onde (la couche échangée dans notre cas) par champ évanescent : un laser est couplé dans la zone échangée par un prisme de haut indice de réfraction, placé au voisinage immédiat du guide d'ondes pour permettre le couplage. La lame de verre est maintenue contre la base du prisme par l'intermédiaire d'une vis de serrage pour ajuster le gap d'air entre les deux et l'ensemble lame-prisme est placé sur un goniomètre résolu au centième de degré. Lorsque le faisceau laser est couplé dans le guide, on parle alors d'accord de phase entre l'onde incidente et le mode guidé. Simultanément, on observe alors dans le faisceau de lumière réfléchi par la base du prisme une ligne noire due à l'absence d'une partie de l'énergie lumineuse transférée dans le mode guidé [7] (Figure 35 a)).

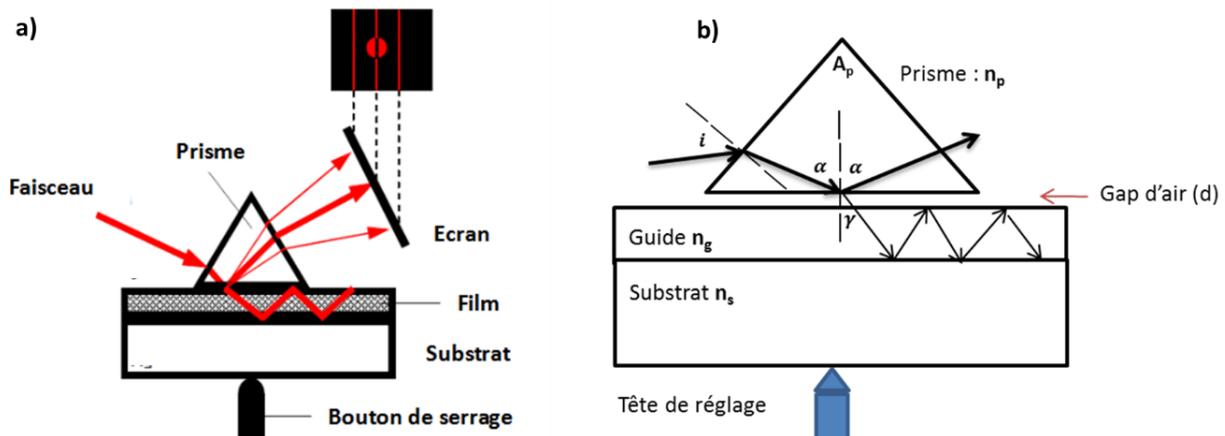


Figure 35 : a) principe des M-lines b) schéma simplifié du couplage par prisme

Pratiquement, l'intensité lumineuse réfléchi est mesurée en fonction de l'angle d'incidence sur le prisme. Les angles d'incidence i correspondant à l'accord de phase sont reliés aux indices effectifs des modes N_m par la relation suivante :

$$N_m = n_p * \sin \left[A_p + \arcsin \left(\frac{\sin i}{n_p} \right) \right] \quad 3$$

Avec n_p l'indice de réfraction du prisme, A_p l'angle du prisme et i l'angle d'incidence sur le prisme [1]. (Figure 35 b)).

La méthode WKB nous permet de calculer les indices effectifs d'un guide à profil d'indice donné. Inversement, il est possible de remonter au profil d'indice à partir de la connaissance des indices effectifs, par la méthode « WKB inverse » [11-12]. Dans notre cas, la couche échangée à l'argent, présente un gradient d'indice, d'où la possibilité d'utiliser la méthode WKB inverse. Une fois les indices de notre couche guidante déterminés, le profil d'indice est reconstruit en utilisant un programme Matlab basé sur l'approche de White et Heindrich [13] pour implémenter la méthode « WKB inverse ». Notons que, le profil d'indice normalisé de la couche guidante est égale à la concentration des ion Ag^+ normalisée, il est alors possible de connaître le profil de concentration des ions Ag^+ [14] :

$$\frac{\Delta n(z)}{\Delta n(0)} = \frac{C_{Ag}(z)}{C_{Ag}(0)} \quad 4$$

Avec :

- $C_{Ag}(z)$: la concentration d' Ag^+ à une profondeur z
- $C_{Ag}(0)$: la concentration d' Ag^+ à la surface du verre échangé
- $\Delta n(z)$: la variation d'indice effectif de mode situé à une profondeur z par rapport à l'indice du substrat : $\Delta n(z) = n_{eff}(z) - n_{substrat}$
- $\Delta n(0)$: la variation d'indice effectif de mode situé à la surface par rapport à l'indice du substrat : $\Delta n(0) = n_{eff}(0) - n_{substrat}$

Les profils de concentration normalisés C_{Ag}/C_{Ag0} sont des répliques exactes des profils d'indice normalisés $\Delta n/\Delta n_0$ (Figure 36). Cette courbe est accompagnée d'une image MEB en électrons rétrodiffusés sur la tranche de la lame de verre échangé.

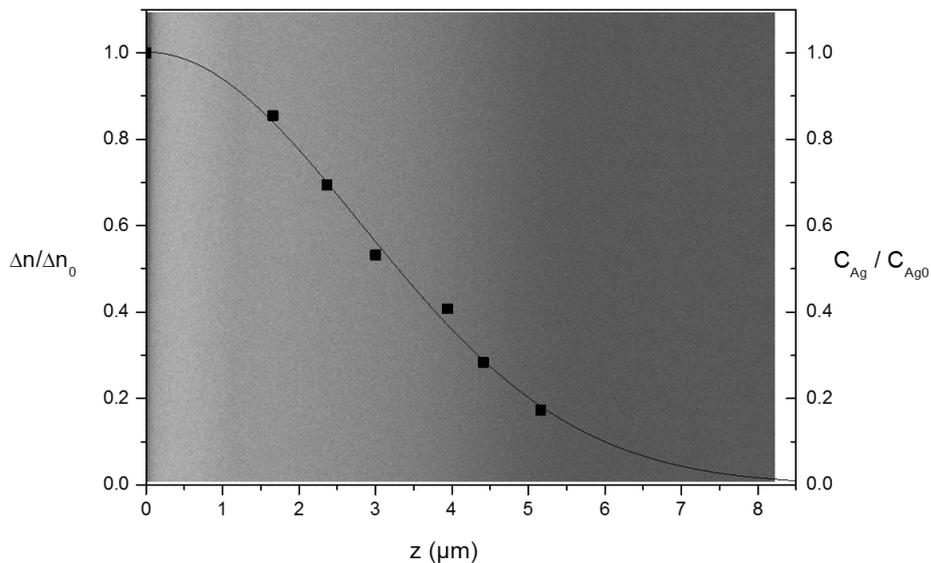


Figure 36 : profil d'indice de réfraction normalisé expérimental dans un verre sodocalcique échangé pendant 10 min à une température de 340°C (points noirs) et ajustement de ce profil (en trait plein)

On remarque que les ions Ag^+ sont essentiellement localisés au voisinage de la surface du verre et que leur concentration diminue jusqu'à une profondeur maximale de pénétration de l'ordre de 6 μm .

II.2. SIMS

La spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS) est une technique d'analyse isotopique des solides. Les instruments SIMS associent une source de pulvérisation pour arracher ou évaporer le matériau d'une cible solide à un spectromètre de masse afin d'analyser les ions générés au cours du processus de pulvérisation [15]. (Figure 37).

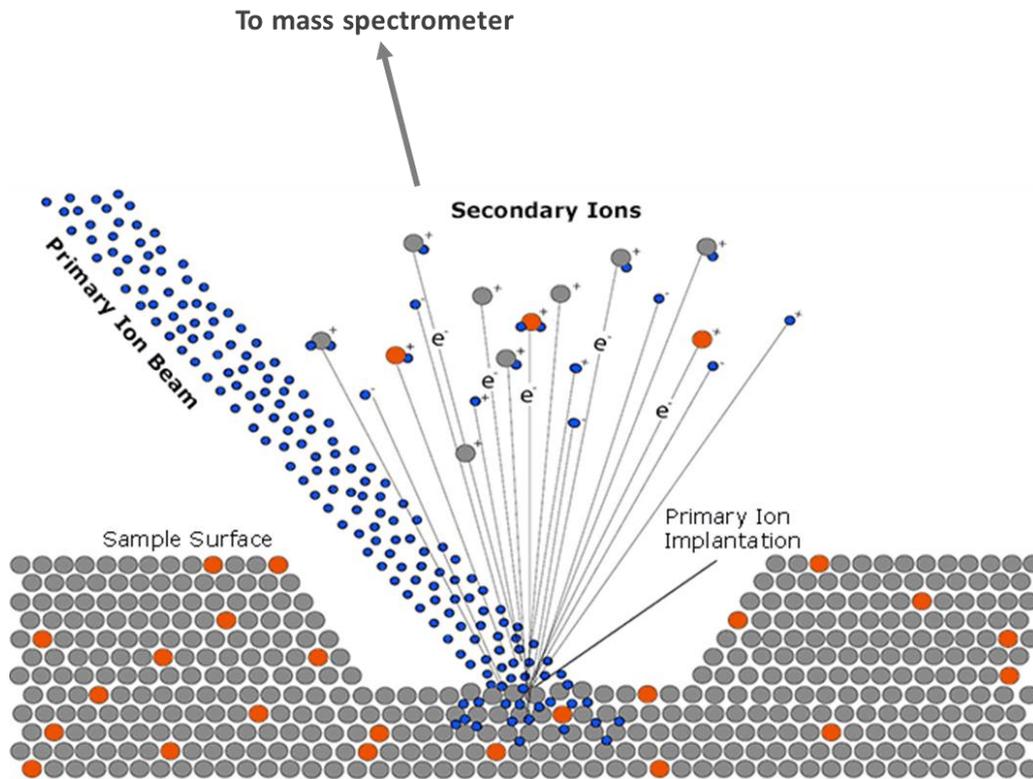


Figure 37 : principe du SIMS (spectrométrie de masse des ions secondaires)

Dans notre travail, nous avons utilisé cette technique après le poling thermique pour avoir une idée sur le profil de diffusion des ions d'or à travers la lame de verre et pour déterminer l'ordre de grandeur de profondeur de pénétration des ions (quelques centaines de nm typiquement).

II.3. Microscopie Optique

La focalisation du laser à la surface du verre est assez délicate, du fait de la faible épaisseur des zones dopées par les ions argent (échange ionique, 6 μm typiquement) ou or ou cobalt (poling thermique, quelques centaines de nm typiquement). J'ai donc utilisé de façon quasi-systématique un microscope optique pour caractériser qualitativement les lignes ou spots insolés sur les différents échantillons. Bien évidemment, il n'est pas question de "voir" les nanoparticules formées mais la variation de coloration des zones insolées permet, avec un peu d'entraînement, de s'assurer de la bonne focalisation du laser.

Le microscope utilisé permet d'observer les échantillons en réflexion et en transmission (Figure 38). Il est muni de six objectifs différents (x5, x10, x20, x40, x63 et x100) couplés à un

oculaire x10. Une caméra permet de prendre des clichés des zones insolées. Un dispositif "lumière chaude" (3200 K) permet de maintenir constante l'intensité des lampes pour pouvoir comparer différentes images entre elles.

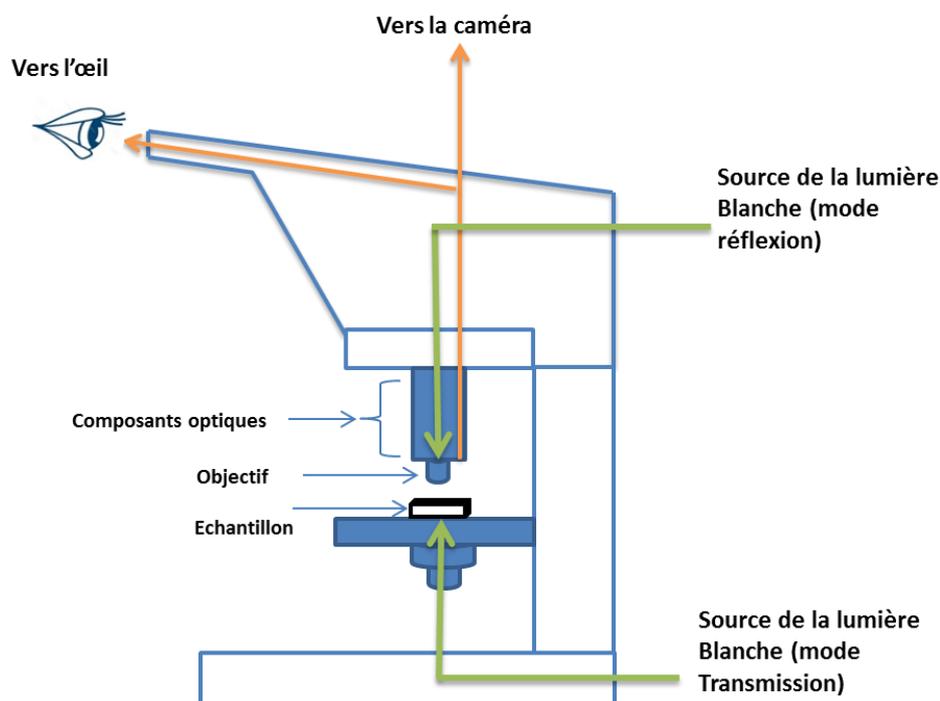


Figure 38 : principe de fonctionnement de microscope optique utilisé

II.4. Spectrométrie d'absorption

La spectroscopie d'absorption permet de mesurer l'absorption d'un rayonnement, en fonction de sa longueur d'onde, à travers un échantillon. Dans ce travail, je l'ai surtout utilisée pour mettre en évidence la résonance plasmon des nanoparticules formées par insolation laser. Les bandes d'absorption dues à ces résonances se situent dans le domaine spectral proche UV – visible pour les nanoparticules d'argent et d'or. De plus, la présence de nanoparticules de cobalt, dans le verre se traduit par la présence d'une absorption située dans le visible après insolation laser ce qui rend pertinente l'utilisation d'un spectrophotomètre de façon systématique.

J'ai utilisé deux spectrophotomètres différents, selon la taille des zones insolées à analyser. Je les présente dans les deux paragraphes qui suivent.

II.4.1. Spectrophotomètre commercial

Il s'agit d'un spectrophotomètre "lambda 900" commercialisé par Perkin-Elmer. Il est équipé de deux sources de rayonnement, une lampe au deutérium (UV) et une lampe halogène (visible), qui permettent de couvrir la plage de longueurs d'onde 175-3300 nm. Il s'agit d'un spectrophotomètre double faisceau, c'est-à-dire que la lumière incidente, issue des deux lampes, est séparée en deux faisceaux : l'un des faisceaux sert de référence et l'autre traverse

l'échantillon à analyser (Figure 39). Les deux faisceaux sont alternativement bloqués pour que le détecteur mesure chacun des bras.

Pour isoler la contribution des nanoparticules à l'absorption totale de l'échantillon, la ligne de base (I_0) est mesurée à travers une zone non insolée du verre puis la zone insolée est positionnée sur ce même bras de mesure pour mesurer l'intensité I . L'absorbance due aux seules nanoparticules est alors calculée selon la relation suivante :

$$A = -\log \left(\frac{I_0}{I} \right) = -\log(T) \quad 5$$

Où T est la transmittance de l'échantillon.

Notons que la valeur limite d'absorbance mesurable avec ce spectrophotomètre est de 4.

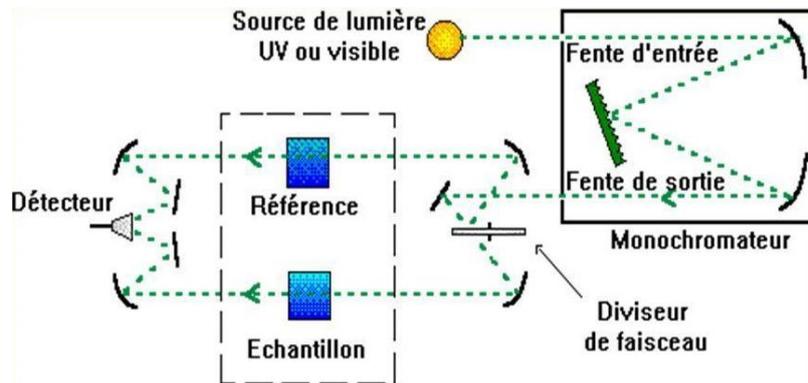


Figure 39: configuration expérimentale du spectrophotomètre à double faisceau

Un trou de filtrage de diamètre 3 mm permet de sélectionner spatialement une zone à analyser. Pour obtenir une zone insolée de taille suffisante, des lignes parallèles les unes aux autres et contiguës sont inscrites périodiquement, en déplaçant l'échantillon à vitesse constante sous le faisceau laser. La zone insolée se présente donc sous la forme d'un carré de $3 \times 3 \text{ mm}^2$. La Figure 40 montre un spectre d'absorbance caractéristique de nanoparticules d'argent contenues dans un réseau de 3 mm de côté.

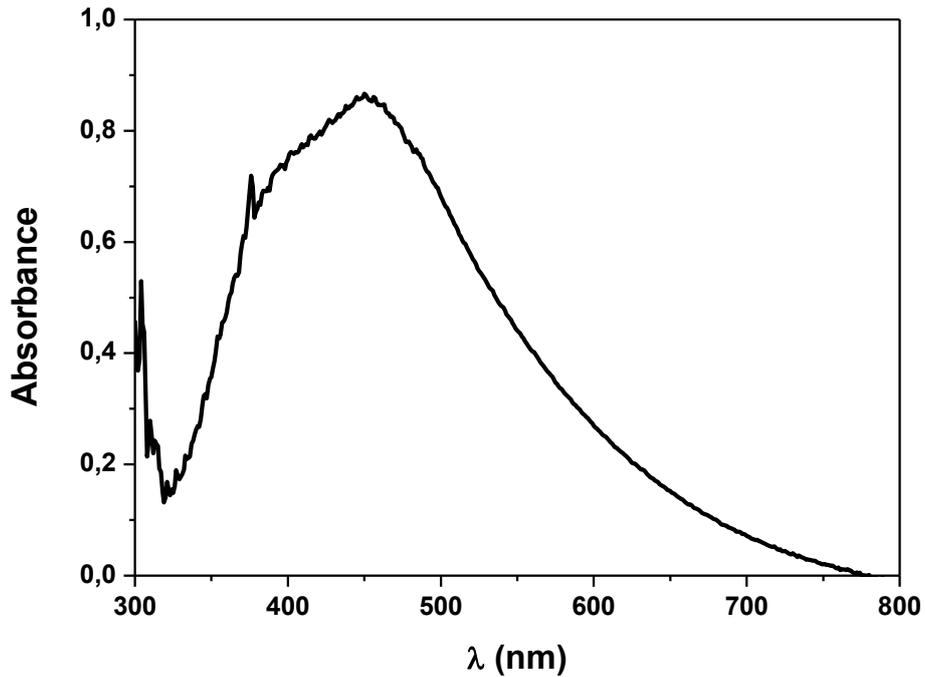


Figure 40 : absorbance mesurée avec le spectrophotomètre "lambda 900" à travers une zone insolée sur une lame de verre échangée à l'argent

Cependant, la mesure à travers un carré insolé ne donne qu'une valeur « moyenne » de l'absorbance puisque la répartition des nanoparticules à travers plusieurs traits insolés n'est pas homogène. Pour pouvoir mesurer l'absorbance des nanoparticules avec une meilleure résolution spatiale, j'ai utilisé un micro spectrophotomètre, dispositif expérimental développé au laboratoire pendant ces trois années. Je n'ai pas participé à sa conception ni à son développement, mais les mesures que j'ai effectuées ont permis de valider ce dispositif.

Afin d'estimer la profondeur de pénétration du laser à la longueur d'onde d'insolation des spots et des traits, l'absorbance d'une lame de verre sodocalcique vierge dont l'épaisseur a été réduite à 150 μm a été mesurée entre 200 et 400 nm. Malgré le polissage de l'échantillon pour en réduire son épaisseur, nous n'avons pas pu déterminer expérimentalement la densité optique du verre étudié à 244 nm car l'absorption du verre est trop grande à cette longueur d'onde. Nous pouvons simplement en déduire que son absorbance est supérieure à 4, et donc que la profondeur de pénétration du laser est au maximum de 16 μm .

II.4.2. Micro spectrophotomètre

Le schéma simplifié du dispositif expérimental du micro spectrophotomètre est présenté sur la Figure 41.

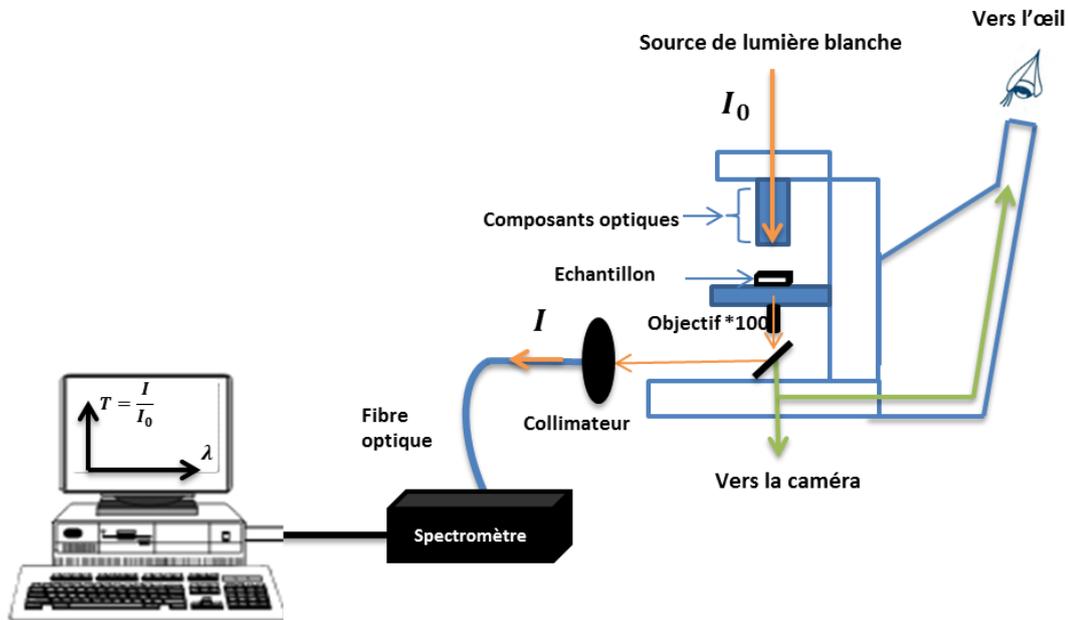


Figure 41 : schéma simplifié du dispositif expérimental du micro spectrophotomètre

Le dispositif combine un microscope optique inversé avec un spectromètre à fibre (UV-visible). Une source halogène fibrée éclaire l'échantillon via le microscope. La lumière transmise à travers la zone insolée est recueillie par un objectif (x100) puis couplée dans la fibre optique, pour qu'il arrive à l'ouverture d'entrée du spectromètre. L'ouverture numérique de l'objectif de microscope utilisé pour collecter la lumière transmise impose la résolution spatiale de ce montage, estimée à 5 μm environ. Les optiques utilisées sont traitées pour une réponse optimisée dans le domaine UV-visible. Une caméra permet de s'assurer de la bonne mise au point.

Pour chaque mesure, le bruit du dispositif (I_D) est mesuré. Les intensités I et I_0 correspondent aux mesures à travers une zone insolée et non insolée respectivement. L'absorbance peut alors être calculée avec la relation suivante:

$$A = -\log T \text{ avec } T = \frac{I - I_D}{I_0 - I_D} \quad 6$$

La Figure 42 montre un spot insolé observé avec la caméra du micro spectrophotomètre et les différents spectres d'absorbance mesurés à travers. Les variations observées d'un spectre à l'autre sont dues à des changements dans la taille, la forme et la concentration des nanoparticules d'argent. Le micro spectrophotomètre permet donc une caractérisation "fine" des nanoparticules.

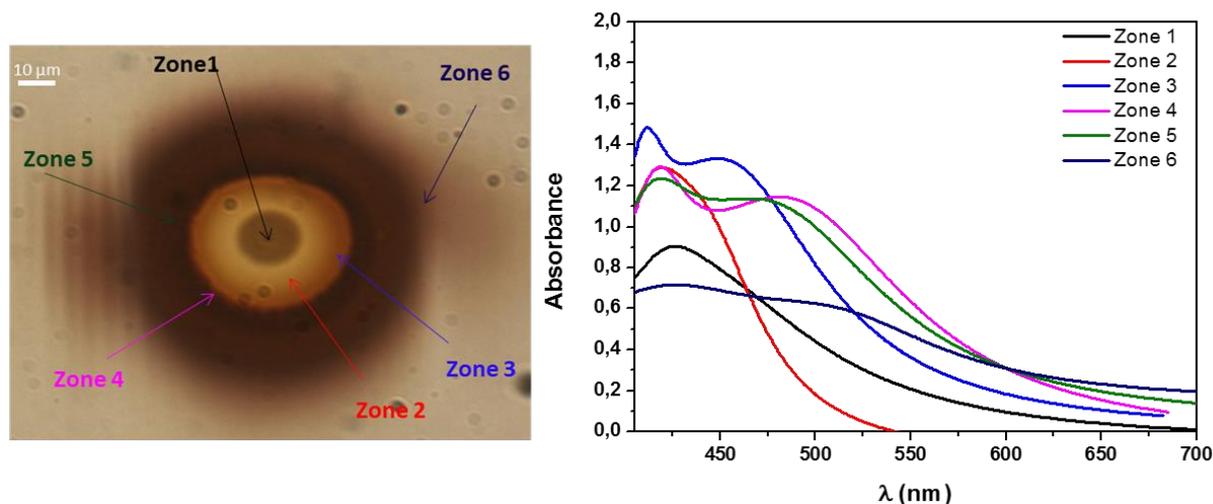


Figure 42 : absorbances mesurées avec le micro spectrophotomètre à travers différentes zones du spot

II.5. Microscope électronique à balayage

Le Microscope Electronique à Balayage (MEB) produit des images de la surface d'un échantillon avec une résolution, dans notre cas, de l'ordre de 10 nm. J'entends par résolution la taille minimale des nanoparticules pour qu'elles soient observées nettement. Pour ce faire, un faisceau électronique très fin (sonde) balaie point par point et ligne après ligne la surface de l'objet. Les interactions entre les électrons incidents (primaires) et la matière créent, entre autres, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires. Le signal duu aux premiers fournit surtout des informations qualitatives sur les variations de composition chimique de la surface de l'échantillon (contraste de composition essentiellement). L'image obtenue via les électrons secondaires renseigne sur la topographie de la surface de l'échantillon (contraste topographique).

Dans ce travail, les images de nos échantillons ont été acquises en analysant les électrons secondaires. Les figures 43 a) et b) illustrent l'utilité du MEB pour analyser les différents types de nanoparticules formées après insolation laser, en termes de taille, de concentration et d'organisation à la surface des lames de verre. La Figure 43 b) montre des nanoparticules d'oxyde de cobalt dont le diamètre est compris entre 20 et 400 nm environ.

Il est important de signaler que les images de la Figure 43 ont été obtenues en utilisant le MEB en mode "vide dégradé", c'est-à-dire sans métalliser au préalable les lames de verres (isolantes) pour pouvoir les observer. La métallisation permet de limiter l'accumulation de charges négatives à la surface dans le cas d'échantillons isolants, qui conduit à des artefacts de mesure. Le mode "vide dégradé" permet de contourner cette difficulté : de la vapeur d'eau, introduite sous faible pression dans la chambre d'observation, est ionisée par les électrons incidents, ce qui se traduit par la formation de cations qui vont neutraliser les charges négatives qui s'accumulent sur la surface. Les lames de verre insolées peuvent donc être observées telles quelles, sans être altérées par un pré-traitement.

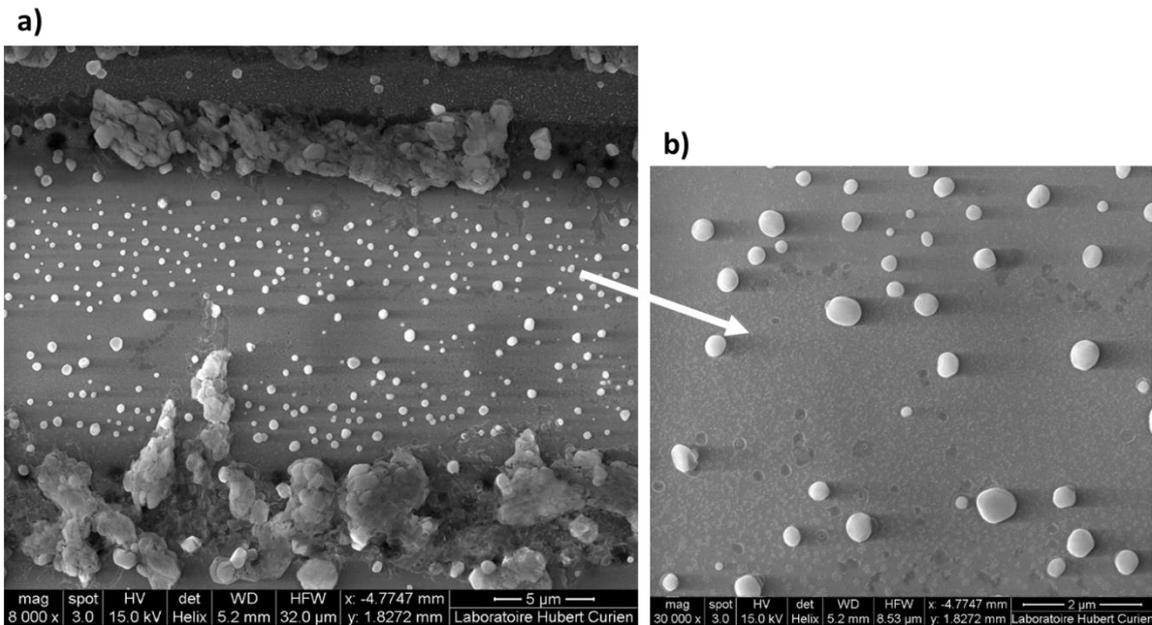


Figure 43 : images MEB montrant a) une vue d'ensemble d'un trait insolé à la surface d'un verre dopé au cobalt (400 V - 400 °C) et b) un zoom dans la zone centrale du trait contenant des nanoparticules d'oxyde de cobalt

II.6. Profilométrie

La profilométrie est une technique de caractérisation qui permet de mesurer la morphologie de la surface et sa rugosité. La profilométrie est basée sur le contact physique entre une pointe diamant et la surface de l'échantillon à analyser. Dans notre cas, une force constante équivalente à 15 mg est appliquée sur la pointe pendant la mesure. Un capteur solidaire de la pointe en mesure la position verticale lorsqu'elle est déplacée horizontalement sur la surface (Figure 44). Une variation de hauteur de l'ordre de 2 nm peut être mesurée correctement mais la taille et la forme de la pointe influencent la résolution latérale des mesures, estimée à une dizaine de μm .

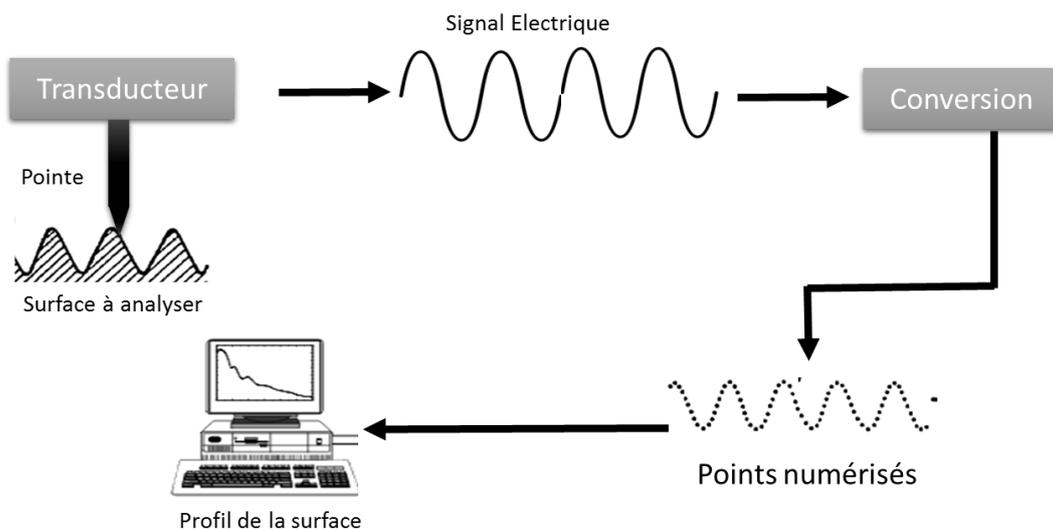


Figure 44 : principe de fonctionnement du profilomètre

Dans ce travail, la profilométrie a été utilisée pour mesurer le profil de lignes insolées avec l'ensemble des échantillons utilisés (dopage argent). La Figure 45 a) présente un profil d'une série des lignes insolée sur une lame de verre échangée à l'argent. La Figure 45 b) montre l'image correspondante de la zone, obtenue par microscope optique.

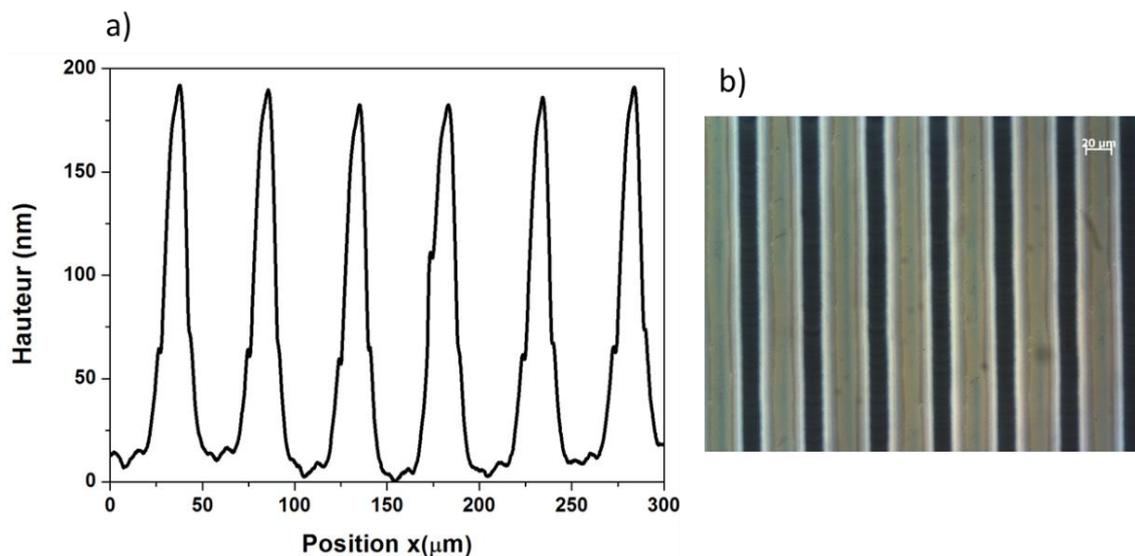


Figure 45: a) analyse par profilométrie d'une série des traits insolés sur une lame de verre échangée à l'argent, b) image prise par microscope optique (mode réflexion) de la série de traits correspondant.

II.7. Spectroscopie Raman

J'ai choisi de présenter cette technique à la fin du chapitre car elle n'est pas, à proprement parler, une technique de caractérisation directe des lames de verres dopées par des nanoparticules. La spectroscopie Raman a été utilisée pour démontrer le potentiel des lames dopées par des nanoparticules d'argent et d'or pour la détection d'espèces chimiques diluées en solution liquide. La présence de nanoparticules au voisinage immédiat d'une espèce chimique "active en Raman" permet d'exalter sa réponse par un facteur pouvant atteindre 10^6 ; on parle alors d'effet SERS pour l'acronyme anglais Surface Enhanced Raman Scattering [16].

Pour mettre cet effet SERS en évidence, j'ai donc été amenée à utiliser le spectromètre Raman disponible au laboratoire Hubert Curien, que je présente brièvement dans ce paragraphe. L'effet SERS sera lui présenté dans le chapitre 4, relatif aux nanoparticules d'or.

Dans le but d'identifier les différents types d'oxyde de cobalt, j'ai également utilisé la spectroscopie Raman. Les résultats seront présentés dans le chapitre 5.

Le dispositif que j'ai utilisé est un microspectromètre Raman, c'est-à-dire qu'il associe un microscope confocal avec un spectromètre Raman, ce qui permet une bonne résolution spatiale. L'utilisation d'un microscope confocal permet de filtrer spatialement le volume d'analyse de l'échantillon en profondeur, par l'intermédiaire d'un trou confocal dont le diamètre d'ouverture est ajustable. Le laser d'excitation est focalisé via un objectif de

microscope sur la surface de l'échantillon : la taille du spot est limitée à quelques μm ce qui permet d'exciter sélectivement différentes zones d'un spot ou d'une ligne insolés.

Le microspectromètre Raman à ma disposition est équipé de quatre réseaux de diffraction interchangeables, selon la résolution spectrale désirée. Il est également pourvu de 3 objectifs de microscope (x10, x50, x100), ce qui permet de faire varier la taille de la zone dont on récupère le signal Raman à analyser. Quatre sources excitatrices sont disponibles : 325 et 442 nm (laser hélium-cadmium), 488nm (laser argon) et 633 nm (laser hélium-néon). La densité de puissance excitatrice peut être atténuée si besoin par des filtres de densité optique. Cette option permet d'éviter la détérioration de la molécule à analyser sous un flux laser trop important et de ne pas photoinduire de croissance ou de dissolution de nanoparticules. La procédure de préparation des échantillons et l'interprétation des spectres obtenus seront présentées dans les chapitres 3 et 4, dédiés aux résultats expérimentaux.

Conclusion

Le travail réalisé dans cette thèse a comporté une grande partie expérimentale, suivie évidemment de l'interprétation des résultats obtenus. Ce chapitre a permis de présenter les techniques expérimentales employées pour l'élaboration des substrats (verres dopés avec des nanoparticules d'argent et/ou d'or et/ou de cobalt) et leur caractérisation.

Références

- [1] M. Sow, « Surfaces fonctionnalisées à base de nanoparticules métalliques pour l'optique et la photonique », *thèse de doctorat*, Université de Jean Monnet, Saint Etienne, **2014**.
- [2] F. Gonella, P. Canton, E. Cattaruzza, A. Quaranta, C. Sada, et A. Vomiero, « Field-assisted ion diffusion of transition metals for the synthesis of nanocomposite silicate glasses », *Mater. Sci. Eng. C*, 26, (p. 1087-1091), **2006**.
- [3] F. Gonella, E. Cattaruzza, A. Quaranta, S. Ali, N. Argiolas, et C. Sada, « Diffusion behavior of transition metals in field-assisted ion-exchanged glasses », *Solid State Ion.*, 177, (p. 3151-3155), **2006**.
- [4] W. D. Johnston, « Oxidation-Reduction Equilibria in Molten $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ Glass », *J. Am. Ceram. Soc.*, 48, (p. 184-190), **1965**.
- [5] T. Pradell, J. Molera, J. Roque, M. Vendrell-Saz, A. D. Smith, E. Pantos, et D. Crespo, « Ionic-Exchange Mechanism in the Formation of Medieval Luster Decorations », *J. Am. Ceram. Soc.*, 88, (p. 1281-1289), **2005**.
- [6] A. K. Varshneya, « Chemical Strengthening of Glass: Lessons Learned and Yet To Be Learned: Chemical Strengthening of Glass », *Int. J. Appl. Glass Sci.*, 1, (p. 131-142), **2010**.
- [7] G. Stewart, C. Millar, P. Laybourn, C. Wilkinson, et R. DelaRue, « Planar optical waveguides formed by silver-ion migration in glass », *IEEE J. Quantum Electron.*, 13, (p. 192-200), **1977**.
- [8] T. Tite, N. Ollier, M. C. Sow, F. Vocanson, et F. Goutaland, « Ag nanoparticles in soda-lime glass grown by continuous wave laser irradiation as an efficient SERS platform for pesticides detection », *Sens. Actuators B Chem.*, 242, (p. 127-131), **2017**.
- [9] B. R. West, « Ion-exchanged glass waveguide technology: a review », *Opt. Eng.*, 50, (p. 071107), **2011**.
- [10] F. Goutaland, M. Sow, N. Ollier, et F. Vocanson, « Growth of highly concentrated silver nanoparticles and nanoholes in silver-exchanged glass by ultraviolet continuous wave laser exposure », *Opt. Mater. Express*, 2, (p. 350), **2012**.
- [11] K. S. Chiang, Q. Liu, et K. P. Lor, « Refractive-Index Profiling of Buried Planar Waveguides by an Inverse Wentzel–Kramer–Brillouin Method », *J. Light. Technol.*, 26, (p. 1367-1373), **2008**.
- [12] K. S. Chiang, C. L. Wong, S. Y. Cheng, et H. P. Chan, « Refractive-Index Profiling of Graded-Index Planar Waveguides from Effective Indexes Measured with Different External Refractive Indexes », *J. Light. Technol.*, 18, (p. 1412), **2000**.
- [13] J.M White, et P.F Heidrich, « Optical waveguide refractive index profiles determined from measurement of mode indices: a simple analysis », *Applied Opticst.*, 15, (p. 151), **1976**.

- [14] F. Gonella, « Stress-induced optical effects in Ag^+/Na^+ ion-exchanged glass waveguides », *Opt. Lett.*, 17, (p. 1667), **1992**.
- [15] S.A Schwarz, « Secondary Ion Mass Spectroscopy », *Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition)*, (p. 8283-8290), **2001**.
- [16] J. Zhao, J. Lin, W. Zhang, H. Wei, et Y. Chen, « SERS-active Ag nanoparticles embedded in glass prepared by a two-step electric field-assisted diffusion », *Opt. Mater.*, 39, (p. 97-102), **2015**.

Chapitre 3 : Nanostructuration de verres sodocalciques échangés à l'argent

Introduction

Ce chapitre concerne la première partie de mon travail de thèse, en l'occurrence, l'élaboration de lames de verre sodocalcique contenant des nanoparticules d'argent lesquelles pourront servir à des applications potentielles telles que des substrats pour la détection d'espèces chimiques via l'effet SERS [1]. M.C. Sow a mis au point, pendant sa thèse [1], effectuée au laboratoire Hubert Curien entre 2010 et 2013, un protocole de dopage des lames de verre par échange ionique, sur lequel je me suis appuyée pour conduire ce travail et sur lequel je reviendrai dans le premier paragraphe de ce chapitre. Lors de sa thèse, M.C. Sow a obtenu de nombreux résultats expérimentaux relatifs à la croissance des nanoparticules d'argent par insolation laser, mais ses travaux étaient plutôt consacrés à l'étude de l'effet SERS obtenu. Il a montré notamment l'influence de la puissance et de la vitesse d'insolation, vitesse de déplacement de l'échantillon sous le spot laser, sur la croissance des nanoparticules. La grande sensibilité de l'expérience à la focalisation précise du laser sur la surface du verre échangé a également été abordée. Je rappelle, dans le second paragraphe de ce chapitre, les principaux résultats obtenus et le modèle de croissance des nanoparticules d'argent qui a été établi à l'issue de la thèse de M.C. Sow.

Ce modèle est valable pour des durées d'insolation plutôt "longues" (plusieurs centaines de ms au moins), ce qui justifie que je me suis tout d'abord intéressée à la croissance des nanoparticules pour de "courtes" durées d'insolation (allant de 130 μ s jusqu'à 4 ms). Les résultats obtenus sont présentés dans la suite de ce chapitre. Nous avons étudié l'évolution des diamètres des spots en fonction de la fluence du laser. Nous en avons déduit une estimation de la taille du faisceau laser (waist), ainsi que la fluence d'activation du régime permettant la formation de nanoparticules concentrées sur les bords des spots.

J'aborde ensuite le cas des temps "longs" avec, en particulier, la mise en évidence de l'influence de l'oxygène environnante sur l'efficacité de formation des nanoparticules d'argent par exposition au laser ultraviolet, et leurs propriétés plasmoniques

I. Paramètres expérimentaux de l'échange ionique à l'argent

Les lames dopées via l'échange ionique (voir le paragraphe I.2 du chapitre 2) montrent une très grande photosensibilité quand elles sont insolées à 244 nm. Nous avons utilisé les paramètres expérimentaux de l'échange ionique déterminés par M.C. Sow [1], à savoir une température du bain de sels fondus de 340°C et une durée d'échange de 10 minutes, avec une concentration molaire de 10 % d'AgNO₃ dans NaNO₃. Ces paramètres permettent d'obtenir une concentration élevée en ions Ag⁺ à la surface du verre, sans pour autant qu'il y ait formation de petites nanoparticules lors de l'échange [1]. Une très grande proportion des ions Ag⁺ est enfouie au voisinage immédiat de la surface à une profondeur typique de l'ordre du

micromètre et leur concentration diminue pour s'annuler à environ 6 μm , en bon adéquation avec la profondeur de pénétration du laser ultraviolet utilisé pour faire croître les nanoparticules ; estimée à 16 μm (voir les paragraphes II.1 et II.4.1 du chapitre 2). Les verres ainsi échangés présentent une coloration jaunâtre due à l'incorporation des ions Ag^+ , qui remplacent la quasi-totalité des ions Na^+ à la surface du verre.

II. Résultats antérieurs sur la croissance des nanoparticules d'argent

II.1. Influence de la focalisation du laser

La Figure 46 met en évidence l'influence de la focalisation du laser au voisinage de la surface du verre : la densité de puissance déposée sur la surface du verre. À la fois la coloration et la taille de la zone modifiée par le laser varient très rapidement puisque deux traits consécutifs correspondent à un déplacement de l'échantillon de 100 μm , dans la direction de propagation du faisceau laser. Ce déplacement est bien supérieur à l'épaisseur de la zone échangée (~ 6 μm). Le verre demeure photosensible sur une large gamme de focalisation (déplacement de l'échantillon de 1 mm entre les deux traits extrêmes de la figure). A ce rendu visuel macroscopique du verre insolé sont associées des variations à des échelles microscopiques, de la taille et de la concentration des nanoparticules d'argent, responsables de la coloration via leur résonance plasmon de surface. Le principal enseignement que j'ai tiré de cette observation est de veiller à focaliser le laser de façon très reproductible lors des différentes expériences conduites. La focalisation du laser sur la surface de verre assure à son tour une optimisation de la densité de puissance déposée.

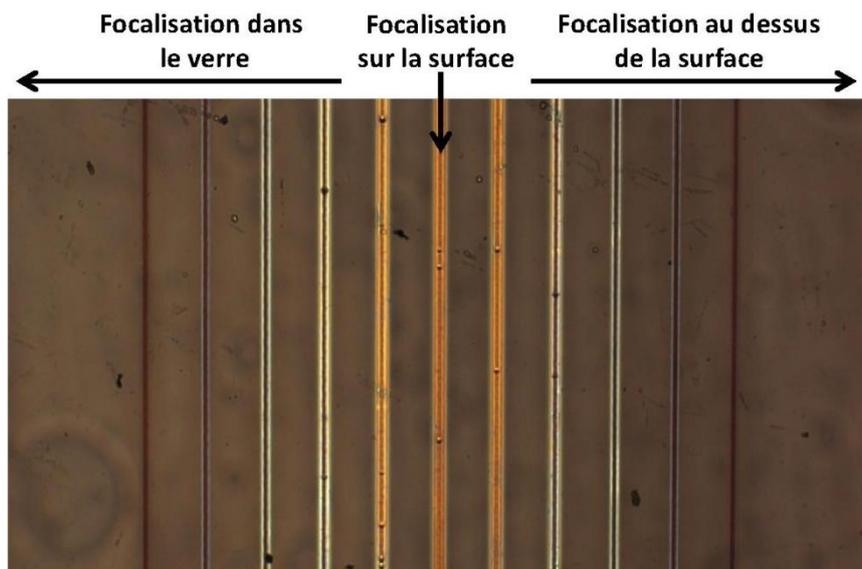


Figure 46 : influence de la focalisation du laser sur l'insolation d'une lame de verre échangée à l'argent (image obtenue par microscope optique en réflexion) [1]

II.2. Influence de la puissance du laser

Une fois le laser focalisé à la surface du verre, je me suis là encore appuyée sur le travail de M.C. Sow pour déterminer les puissances optimales à la croissance de nanoparticules d'argent, sans détériorer la surface de verre. J'ai travaillé avec des puissances en sortie de laser variant de 80 à 150 mW ce qui correspond à une densité de puissance déposée au niveau de surface du verre comprise entre 280 et 530 kW/cm². Pour des densités inférieures, aucune modification du verre n'apparaît alors que des densités supérieures conduisent à une détérioration de sa surface : une augmentation de la rugosité de la zone insolée. La Figure 47 présente une image optique (en réflexion (a) et en transmission (b)) des traits insolés en variant la puissance par pas de 10 mW [1]. La figure montre que la largeur de la zone affectée par le laser augmente sensiblement avec la puissance laser utilisée, de même que le caractère réfléchissant des traits, qui apparaissent noir en mode transmission (figure 47 b), attestant d'une concentration très élevée en nanoparticules d'argent sur les bords des traits.

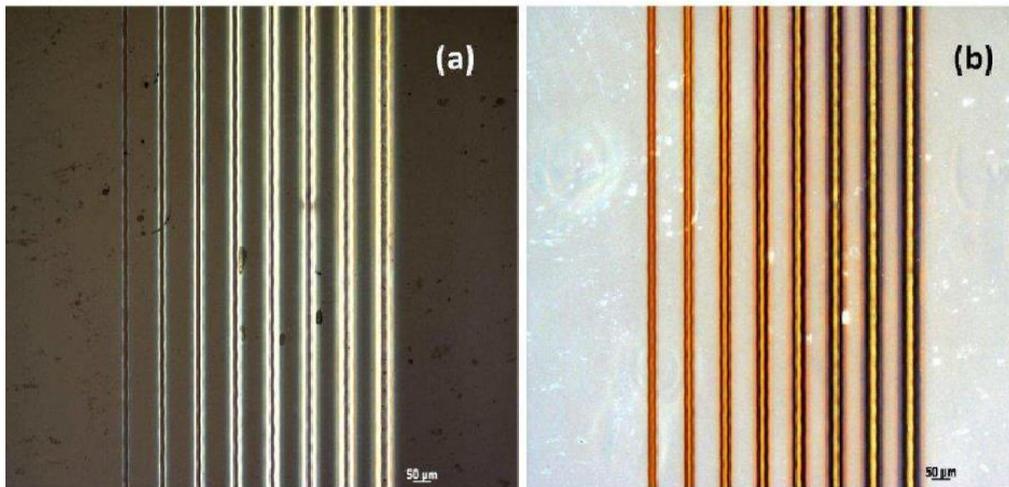


Figure 47 : images obtenues par microscope optique en réflexion (a) et en transmission (b) d'un réseau de traits insolés avec une puissance comprise entre 80 et 150 mW (de gauche à droite), incrémentée par pas de 10 mW (vitesse d'insolation constante de 3 mm/s) [1]

II.3. Caractérisation des traits par profilométrie

Les traits inscrits ont été caractérisés par profilométrie. Un exemple de profil obtenu pour une puissance de 130 mW est présenté sur la Figure 48. La zone centrale des traits est très nettement surélevée par rapport à la surface du verre non insolée. La "hauteur" des traits dépend de la puissance laser utilisée, variant depuis quelques nm pour la faible puissance laser (50 mW) jusqu'à 400 nm environ pour une puissance de 150 mW. Les profils mesurés montrent également l'élargissement de la zone modifiée par le laser, comme indiqué dans le paragraphe précédent.

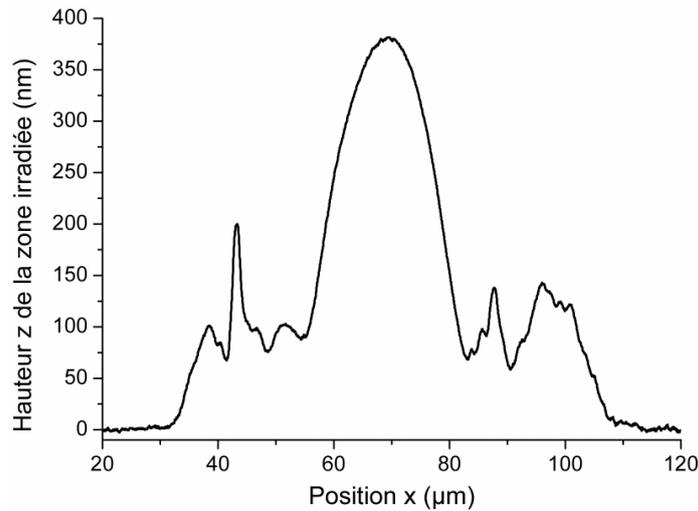


Figure 48 : exemple d'un profil de traits laser mesuré par profilométrie sur un spot insolé à une puissance de 130 mW.

II.4. Modèle de croissance des nanoparticules d'argent

L'ensemble des résultats présentés dans les trois paragraphes précédents a permis d'établir un modèle de croissance des nanoparticules d'argent pendant l'insolation laser à 244 nm [2]. La surélévation de hauteur de la surface insolée s'explique par la formation d'une phase de verre fondu pendant l'insolation, due à la très forte absorption de la matrice sodocalcique à 244 nm. La température du verre dépasse donc la température de transition vitreuse T_G , mesurée par analyse thermique différentielle à 598 °C. Le verre fondu se fige dès l'arrêt de l'insolation, avec une forme caractéristique d'une gouttelette de verre que l'on retrouve sur les profils mesurés. Parallèlement, l'insolation laser provoque une diffusion d'oxygène à travers la surface de verre pour oxyder les ions étain Sn^{2+} et par suite, les oxygènes non pontants NBO^- (Non Bridging Oxygen) réduisent les ions Ag^+ (phénomène détaillé dans le paragraphe IV.4). La viscosité réduite dans la zone de verre fondu permet à ces atomes de précipiter en nanoparticules d'argent, qui, à leur tour, s'écoulent sur les bords de la zone insolée. Le cliché MEB de la Figure 49 confirme ce mécanisme : les bords du spot contiennent des nanoparticules d'argent très concentrées (Figure 49 a)), qui peuvent parfois coalescer pour former des nanoparticules de taille bien supérieure (Figure 49 b)). A la surface, le centre des traits est vierge de toute nanoparticule, mais la coloration observée sur la Figure 47 atteste que des nanoparticules d'argent sont formées dans le volume.

Le cliché MEB de la Figure 49 permet d'expliquer par ailleurs d'autres résultats de la littérature relatifs à l'insolation laser de verres échangés à l'argent [3-4] : formation de nanoparticules d'argent de diamètre voisin de 100 nm sur les bords de la zone insolée.

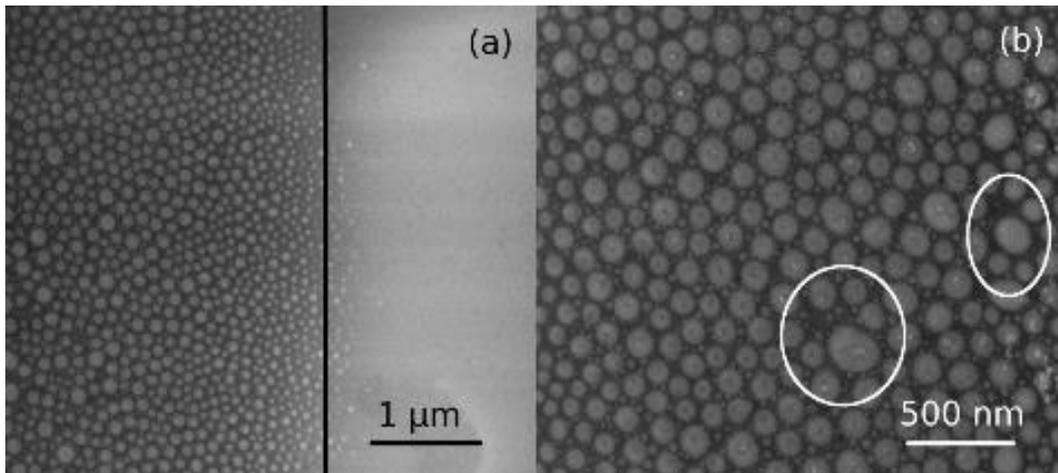


Figure 49 : clichés MEB (a) sur le bord du trait laser (le trait noir indique la limite de la zone insolée située à droite) ; (b) zoom dans la région qui contient les nanoparticules d'argent concentrées (décalée de 1 μm vers la gauche par rapport au trait noir). Les zones cerclées montrent des nanoparticules plus grandes formées par coalescence [1]

III. Croissance des nanoparticules d'argent aux temps "courts"

III.1. Dispositif expérimental d'insolation

Le laser utilisé est un laser continu dont l'ouverture et la fermeture sont commandées par un obturateur de durée minimale d'ouverture de 4 ms (voir paragraphe 1.4 du chapitre 2). Pour effectuer des insolutions avec des temps plus courts, j'ai utilisé une roue de chopper optique, avec une seule ouverture non obturée, pour obtenir des pulses plus courts de largeur réglable en ajustant la fréquence de rotation de la roue, tout en déplaçant l'échantillon à grande vitesse (15 mm/s) sous le faisceau laser. Des spots sont inscrits à la surface du verre, avec une durée minimale de 100 μs environ. La durée d'insolation est mesurée à l'aide d'une photodiode, couplée à un oscilloscope, éclairée par la réflexion issue d'une lame de microscope. La Figure 50 montre le profil temporel d'une impulsion (a), l'évolution de la durée des pulses avec la fréquence de rotation du chopper (b) et les spots insolés pour différentes durées, observés par microscopie optique (c).

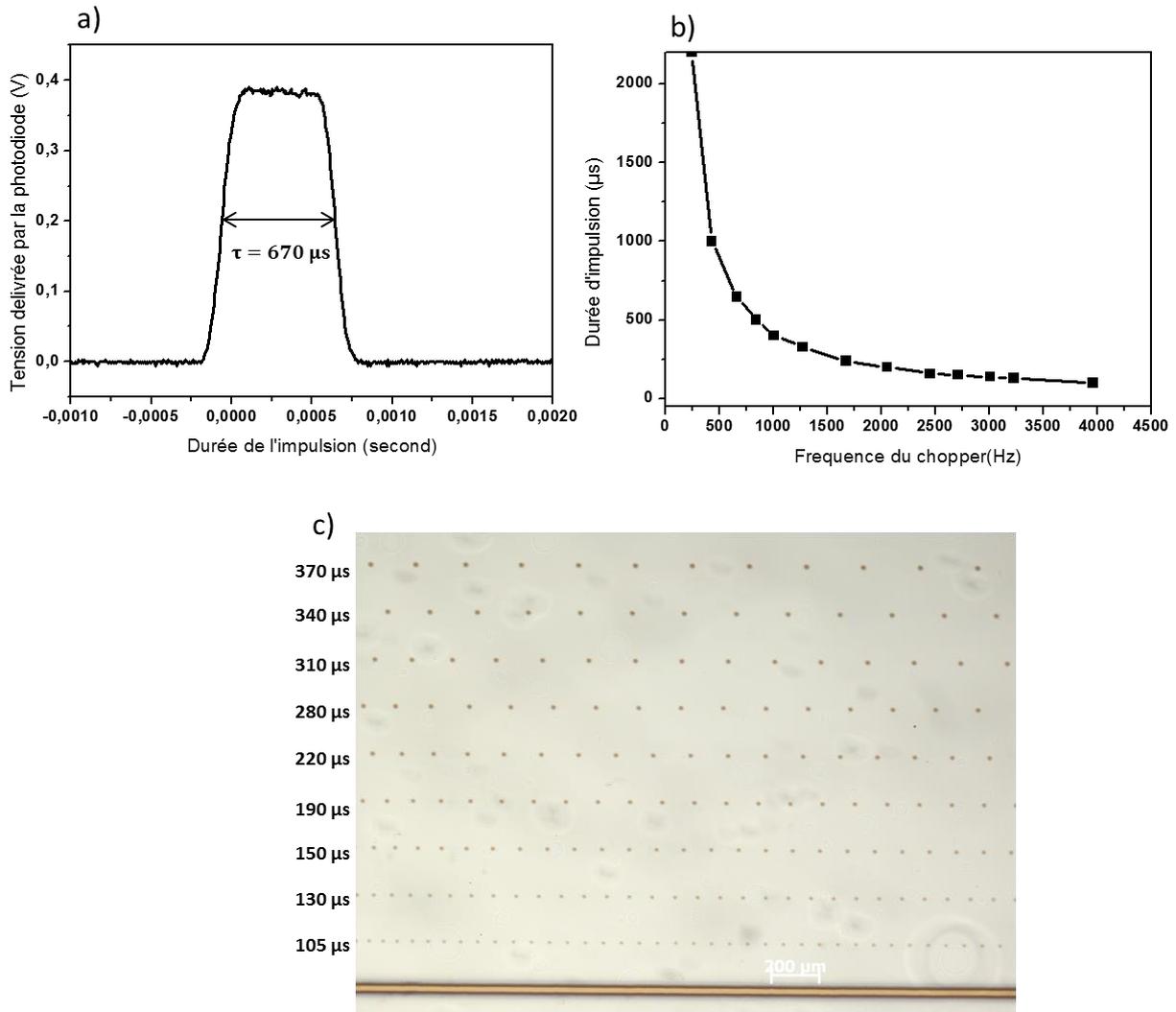


Figure 50 :a) profil temporel d'une impulsion; (b) évolution de la durée des impulsions avec la fréquence de rotation du chopper; et (c) série de spots insolés pour différentes durées d'insolation variant de 105 à 370 μs

L'élargissement de la taille des spots avec la durée d'insolation est visible sur la Figure 50. Une analyse détaillée est présentée dans le paragraphe suivant.

III.2. Analyse des spots lasers par microscopie optique

III.2.1. Mise en évidence de deux régimes de croissance des nanoparticules

L'analyse de l'évolution de la coloration des spots avec la durée d'insolation τ nécessite de considérer séparément les images obtenues en mode réflexion et transmission (voir la Figure 51). En mode réflexion, les spots sont très peu marqués pour les valeurs de τ inférieures à 400 μs . Ils deviennent un peu plus marqués quand le temps τ augmente et le centre du spot commence à perdre sa coloration. Quand τ est supérieur à 1000 μs , la seule zone modifiée par l'insolation est un anneau bleuté qui apparaît de plus en plus nettement autour de la zone centrale. Les clichés obtenus en mode transmission montrent une coloration caractéristique

de la résonance plasmon des nanoparticules d'argent. Cette coloration est homogène à travers tout le spot pour les faibles durées d'insolation puis une couronne plus foncée apparaît autour du spot. Cette couronne apparaît quasiment noire pour les valeurs de τ les plus élevées, signe d'une absorption très élevée due au fait que la concentration des Nps d'Ag est tellement élevée qu'elles constituent un masque.

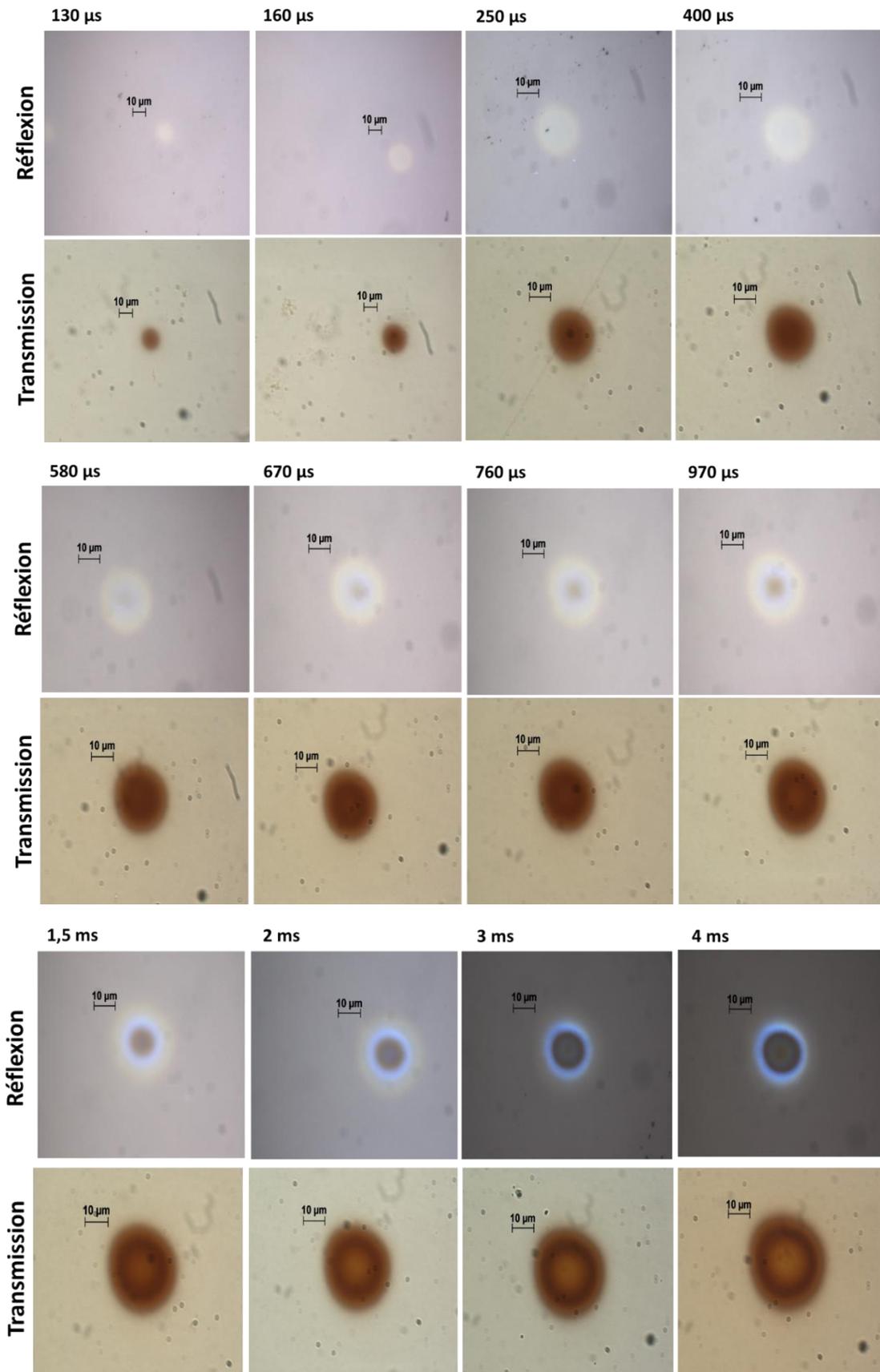


Figure 51 : clichés de microscope optique (réflexion et transmission) d'une série des spots insolés avec différentes durée d'insolation allant de 130 μs jusqu'à 4 000 μs ($P=100\text{ mW}$)

La Figure 52 montre l'évolution du diamètre des spots, observés en mode réflexion et transmission, avec le temps d'insolation τ . Le spot laser étant elliptique "par nature" en sortie de la cavité ($\frac{\pi}{4} \times 600 \times 800 \mu\text{m}^2$), cette ellipticité est conservée après passage à travers l'objectif de microscope utilisé pour focaliser le faisceau sur la surface du verre échangé. Les clichés de la Figure 51 confirment cette légère ellipticité. J'ai mesuré les diamètres des spots dans les directions horizontale (x) et verticale (y), pour les modes transmission et réflexion, et tracé leurs évolutions en fonction de τ : la Figure 52 montre l'évolution du diamètre dans la direction x (la même évolution a été observée dans la direction y). Le diamètre mesuré est identique pour les deux modes d'observation et augmente avec τ pour saturer pour $\tau = 2 \text{ ms}$ environ. Pour des valeurs de τ supérieures, les spots apparaissent légèrement plus petits en réflexion et cette légère différence est imputable au fait qu'en transmission on met en évidence la contribution globale des nanoparticules d'argent, localisées à la fois en surface et dans le volume de l'échantillon, alors que l'éclairage en réflexion révèle majoritairement les nanoparticules d'argent situées au voisinage immédiat de la surface du verre, ce qui exclut la contribution des nanoparticules les plus enterrées.

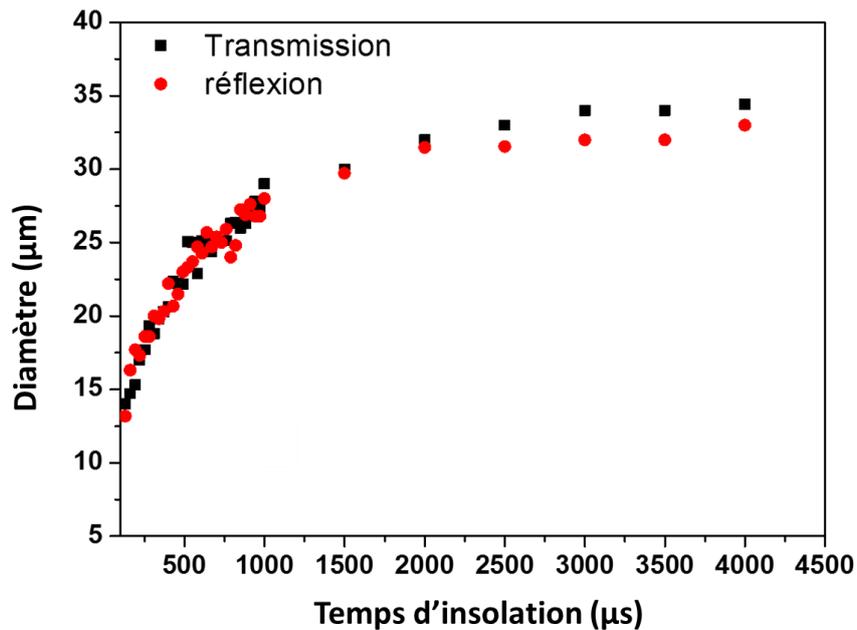


Figure 52 : évolution du diamètre extérieur des spots inscrits à la surface du verre en fonction de la durée d'insolation τ ($P=100 \text{ mW}$). Le diamètre a été mesuré à partir des clichés de microscopie optique présentés sur la Figure 51, dans la direction horizontale (x). L'évolution est la même dans la direction verticale y.

Comme mentionné dans les paragraphes II.1 et II.4.1 du chapitre 2, la profondeur de la zone échangée est de $6 \mu\text{m}$, mesurée en exploitant la spectroscopie des M-Lines alors que la profondeur de pénétration du laser dans le verre a été estimé autour de $16 \mu\text{m}$ au maximum. De ce fait, la formation de nanoparticules d'argent enterrée est probable, ce que des mesures très récentes par microscopie électronique en transmission ont confirmé. La Figure 53 met évidence des nanoparticules d'argent, de quelques nm de diamètre, formées pendant l'insolation laser jusqu'à une profondeur de $6 \mu\text{m}$, ce qui indique que toute la zone échangée est affectée par le laser.



Figure 53 : cliché de microscopie électronique en transmission montrant la répartition des nanoparticules d'argent dans toute l'épaisseur de la zone échangée

La Figure 52 montre clairement une saturation de la taille des spots laser avec τ , ce qui semble indiquer que les spots n'évoluent plus au-delà d'une certaine durée d'insolation. La Figure 51 montre cependant que si la taille des spots n'évolue plus, leur aspect continue de changer quand τ augmente, avec notamment l'apparition d'un anneau autour des spots. Cet anneau apparaît bleuté en mode réflexion et quasiment noir en mode transmission, ce qui indique une concentration de nanoparticules d'argent en surface élevée, comme indiqué au début de ce paragraphe. Au-delà d'une valeur seuil de τ , l'énergie apportée par le laser ne contribue donc plus à augmenter la taille des spots mais plutôt à augmenter la concentration des

nanoparticules d'argent en surface. Cette observation m'a conduite à déterminer la valeur seuil de τ (τ_{seuil}), et à définir deux régimes de croissances des nanoparticules pour les temps courts (inférieurs à τ_{seuil}) et les temps longs (supérieurs à τ_{seuil}). La détermination de τ_{seuil} , à partir des clichés de microscopie de la figure 51, reste relativement imprécise et je l'ai estimée à 970 μs . Pour analyser de façon plus avancée chacun de ces deux régimes de croissance, j'ai utilisé la technique développée initialement par J.M. Liu [5], que je décris ci-dessous.

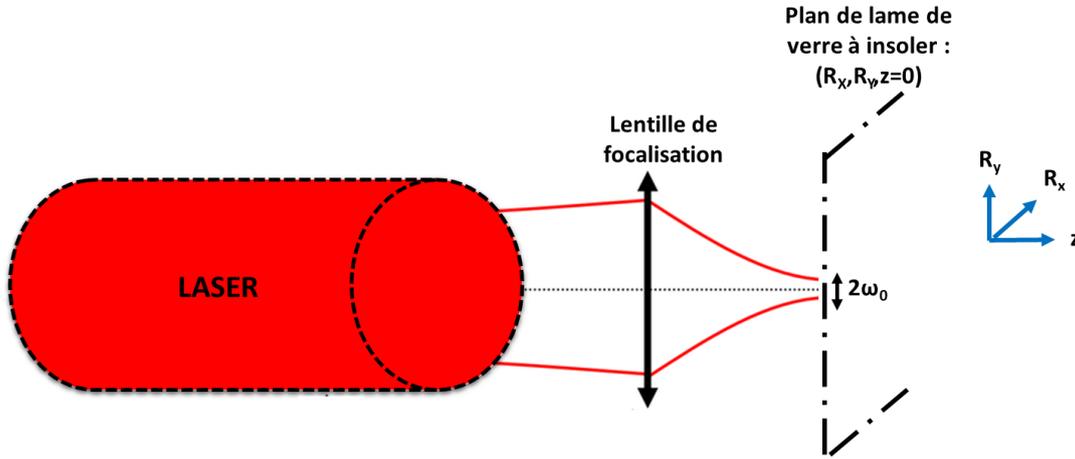


Figure 54 : éléments caractéristiques d'un faisceau laser gaussien focalisé sur la surface d'un verre

Liu a montré que l'augmentation du diamètre des spots à la surface du verre suit un profil gaussien. La fluence d'activation F_a de ce processus peut alors s'écrire selon x et y :

$$F_{a_x} = F_0(\tau) e^{\frac{-2R_x^2}{\omega_{0x}^2}} \quad 7$$

$$F_{a_y} = F_0(\tau) e^{\frac{-2R_y^2}{\omega_{0y}^2}} \quad 8$$

Où:

- $F_0(\tau)$ est la fluence au centre des spots.
- R_x et R_y sont respectivement les rayons extérieurs des spots mesurés précédemment dans les directions horizontale et verticale (voir Figure 54)
- ω_{0x} et ω_{0y} sont respectivement les valeurs du waist du laser dans les directions x et y à la surface du verre.

On peut alors en tirer les équations (9) et (10):

$$D_x^2 = (2R_x)^2 = 2(\omega_{0x})^2 \times \ln(F_0(\tau)) - 2(\omega_{0x})^2 \ln(F_{a_x}) \quad 9$$

$$D_y^2 = (2R_y)^2 = 2(\omega_{0y})^2 \times \ln(F_0(\tau)) - 2(\omega_{0y})^2 \ln(F_{a_y}) \quad 10$$

De façon pratique, les équations (9) et (10) peuvent être utilisées pour extrapoler les valeurs de ω_{0x} , ω_{0y} et les fluences d'activation F_{ax} et F_{ay} à partir du tracé D^2 en fonction de $\ln(F_0(\tau))$.

III.2.2. Analyse du premier régime

La Figure 55 montre l'évolution de D^2 en fonction de $\ln(F_0(\tau))$, dans les directions x et y, pour le premier régime ($\tau < 970 \mu\text{s}$).

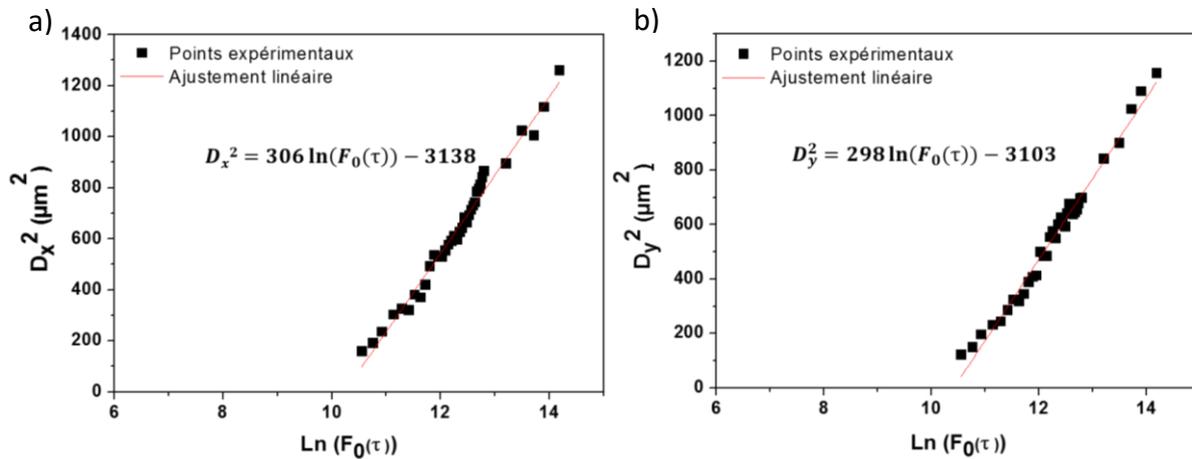


Figure 55 : évolution du carré des diamètres des spots, mesurés à partir des clichés de microscopie optique en réflexion, dans les directions x (a) et y (b) en fonction du logarithme de la fluence déposée au centre du spot. Les durées d'insolation sont inférieures à $970 \mu\text{s}$ (1^{er} régime)

La pente des droites obtenues permet d'extrapoler les valeurs de ω_{0x} et ω_{0y} . Les valeurs obtenues sont quasiment identiques pour les deux modes du microscope ; on obtient un diamètre $2\omega_{0x}$ et $2\omega_{0y}$ de 23,5 et 24 μm en moyenne dans les directions x et y, respectivement. Ces valeurs sont largement supérieures à la taille réelle du spot laser dans le plan focal de l'objectif de microscope, estimée à $6 \times 7 \mu\text{m}^2$. Pour effectuer cette mesure, j'ai utilisé le dispositif d'insolation aux temps « courts » décrit plus haut en focalisant le faisceau sur un papier thermique avec la plus faible puissance laser accessible (15 mW). J'ai ensuite insolé des spots en déplaçant l'échantillon à une vitesse constante de façon à minimiser l'énergie déposée sur le papier thermique. J'en ai déduit la taille du spot formé sur le papier. L'écart important entre la taille du spot inscrit à la surface du verre et la taille estimée du faisceau indique que l'élargissement des spots avec la durée d'insolation τ n'est pas seulement contrôlé par la fluence déposée. Un processus additionnel, responsable pour partie de l'élargissement des spots inscrits à la surface des lames de verres échangés, se produit pendant l'insolation. Du fait de la très forte absorption du laser par la matrice sodocalcique, ce processus additionnel est attribué à un phénomène de diffusion thermique dans le verre, dû à la très forte augmentation de température pendant l'insolation. Les analyses des profils de surface des spots par profilométrie, présentées dans le paragraphe III.3, confirmeront cette interprétation.

III.2.3. Analyse du deuxième régime

La même analyse peut être faite pour le deuxième régime, c'est-à-dire pour des valeurs de τ supérieures à $970 \mu\text{s}$. Afin de se limiter au deuxième régime, j'ai tracé D^2 en fonction de

$\ln(F_0(\tau) - F_{\max})$, où F_{\max} est la fluence maximale du premier régime ($F_{\max} = 773 \text{ mJ/mm}^2$). La Figure 56 montre les résultats de cette analyse, pour les modes réflexion et transmission du microscope.

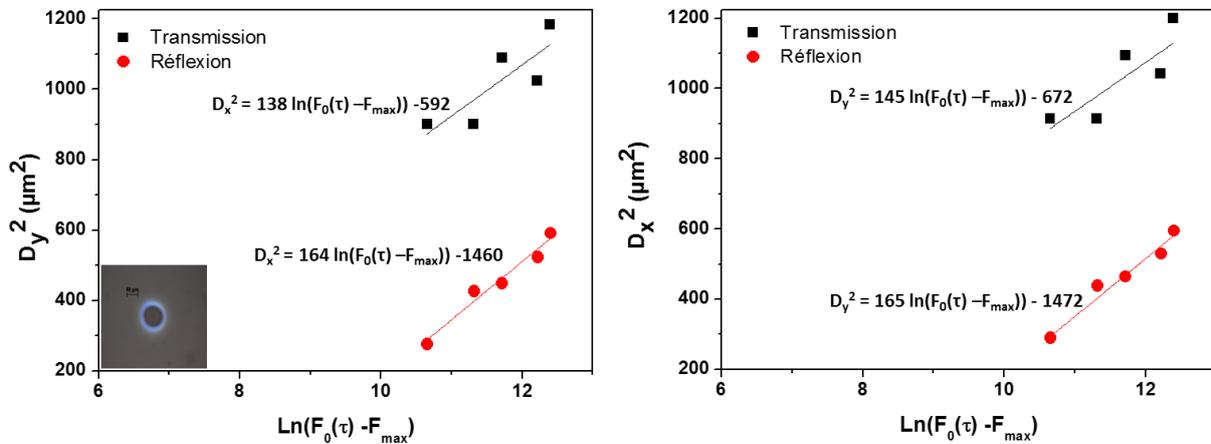


Figure 56 : évolution du carré des diamètres des spots mesurés en réflexion et transmission en fonction du logarithme de la fluence déposée au centre du spot. La fluence maximale du premier régime a été retranchée pour se limiter au deuxième régime ($\tau > 970 \mu\text{s}$). L'encart présente une image optique en réflexion d'un spot insolé à 100 mW durant 4 ms

Les pentes des deux droites (réflexion et transmission) permettent de déduire les valeurs de ω_{0x} et ω_{0y} . Dans ce deuxième régime, les valeurs moyennes obtenues pour $2\omega_{0x}$ et $2\omega_{0y}$ sont de 17,5 et 18 μm dans les directions x et y. Ces valeurs sont nettement moins élevées que dans le premier régime mais restent supérieures à la taille du faisceau mesurée : l'excès de fluence est donc consommé pour permettre la formation de l'anneau de nanoparticules d'argent concentrées autour des spots.

A partir de la régression linéaire, on peut estimer la valeur F_a de la fluence d'activation du deuxième régime, en utilisant l'équation (9). Les fluences d'activation sont de 100 et 7400 mJ/mm^2 , pour les modes transmission et réflexion respectivement, une fois déduite la contribution du régime des temps courts ($F_{\max} = 773 \text{ mJ/mm}^2$). Ce résultat traduit qu'il faut beaucoup plus d'énergie laser pour former les nanoparticules d'argent à la surface que dans le volume du verre. La formation de l'anneau de nanoparticules concentrées à la surface du verre nécessite donc un apport d'énergie important, contrairement aux nanoparticules enterrées dans le volume de la zone échangée. Dans notre cas, l'énergie d'activation est apportée par le laser à 244 nm mais elle peut également être fournie au verre par recuit thermique. J'ai donc procédé à une série de recuit thermique pour comparer ces deux techniques. J'ai constaté que des nanoparticules d'argent se forment dans le volume du verre pour des températures de recuit "modérées" (autour de 400 °C pendant 30 minutes) : l'aspect coloré du verre, caractéristique de la résonance plasmon des nanoparticules d'argent (coloration orange-marron plus ou moins sombre selon la température et la durée du recuit), est identique à celui observé dans le volume de la lame de verre après insolation laser. En revanche, je n'ai pas pu reproduire, par recuit thermique, l'aspect très réfléchissant du spot laser, même pour des températures de recuit élevées. Cette différence de comportement du

verre échangé selon le mode d'apport d'énergie s'explique par la localisation et la brièveté, devant la durée du recuit thermique, de l'apport d'énergie par insolation laser, qui permet de former une zone de verre fondu dans la zone insolée uniquement. Il s'en suit un gradient de viscosité très important entre le spot laser et la zone non insolée alors qu'un recuit thermique conduit à une viscosité uniforme sur toute la surface du verre. Ce gradient de viscosité permet aux nanoparticules d'argent de s'écouler vers les bords du spot, c'est-à-dire dans une région de viscosité beaucoup plus élevée, où elles s'accumulent. La formation d'une zone de viscosité réduite n'est pas nécessaire pour former les nanoparticules dans le volume du verre, ce qui justifie pleinement la valeur supérieure de la fluence d'activation pour former des nanoparticules d'argent à la surface du verre plutôt qu'en volume. De la même façon, l'excès de fluence mis en évidence par l'extrapolation des diamètres des spots (Figure 57) est très probablement consommé pour former le gradient de viscosité important et permettre la diffusion des nanoparticules d'argent vers les bords du spot.

L'analyse des spots par profilométrie, présentée dans le paragraphe suivant, confirme les conclusions obtenues et notamment, la formation d'une phase de verre fondu.

III.3. Caractérisations des spots par profilométrie

La Figure 58 montre les profils de surface de quatre spots insolés pendant 130, 580, 940 et 4000 μs , mesurés par profilométrie. J'ai volontairement choisi ces valeurs de τ pour couvrir les deux régimes mis en évidence dans le paragraphe III.2. Les quatre profils se caractérisent par une surélévation du verre au centre du spot et par une largeur à la base identique à celle mesurée sur les clichés de microscopie optique. La hauteur du spot augmente de 30 à 250 nm environ avec la durée d'insolation. L'allure des profils implique la formation d'une phase de verre fondu pendant l'insolation laser, selon le mécanisme décrit dans les lignes qui suivent. La forte absorption de la longueur d'onde laser par la matrice vitreuse provoque une augmentation rapide de la température du verre dans la zone irradiée, qui excède largement la température de transition vitreuse T_G (598°C). Une phase de verre fondu, qui présente les caractéristiques thermodynamiques d'un liquide, s'écoule alors et se dilate "vers le haut". Le verre qui entoure cette phase liquide reste solide mais les contraintes de tension de surface, dues aux variations importantes de température, lui imposent de se dilater vers les hautes températures, c'est-à-dire vers l'intérieur du spot, ce qui pousse d'autant plus le verre liquide vers le haut et explique les profils de hauteur mesurés. En effet, la relaxation des contraintes de tension est permise vers les hautes températures mais interdite vers la zone plus froide du verre. La forme de la "bosse" est sphérique du fait des tensions de surface. Une fois l'insolation laser stoppée, les pertes de chaleur sont plus importantes pour la surface de la phase liquide que pour le volume situé en dessous, ce qui donne l'allure de gouttelette de la zone insolée.

Le profil obtenu pour une durée d'insolation de 4 ms diffère des trois premiers par la présence d'un épaulement assez marqué sur les bords du spot. La position de cet épaulement par rapport au centre du spot correspond à celle de l'anneau bleuté qui entoure le spot laser sur la Figure 51. Les résultats antérieurs (paragraphe II.4) ont permis de montrer, pour des durées

d'insolation bien supérieures (de l'ordre de la seconde), que cet anneau extérieur contient des nanoparticules d'argent très concentrées à proximité immédiate de la surface du verre. L'apparition des épaulements dans le profil de surface correspond donc à la présence en surface des nanoparticules d'argent qui se placent sur les bords du spot pour se figer à l'interface entre la zone de verre fondu et le verre solide. Leur déplacement est facilité par la viscosité très réduite du verre dans la zone fondue. Des nanoparticules de "grande" taille peuvent éventuellement se former par coalescence, pour des durées d'insolation longues [2].

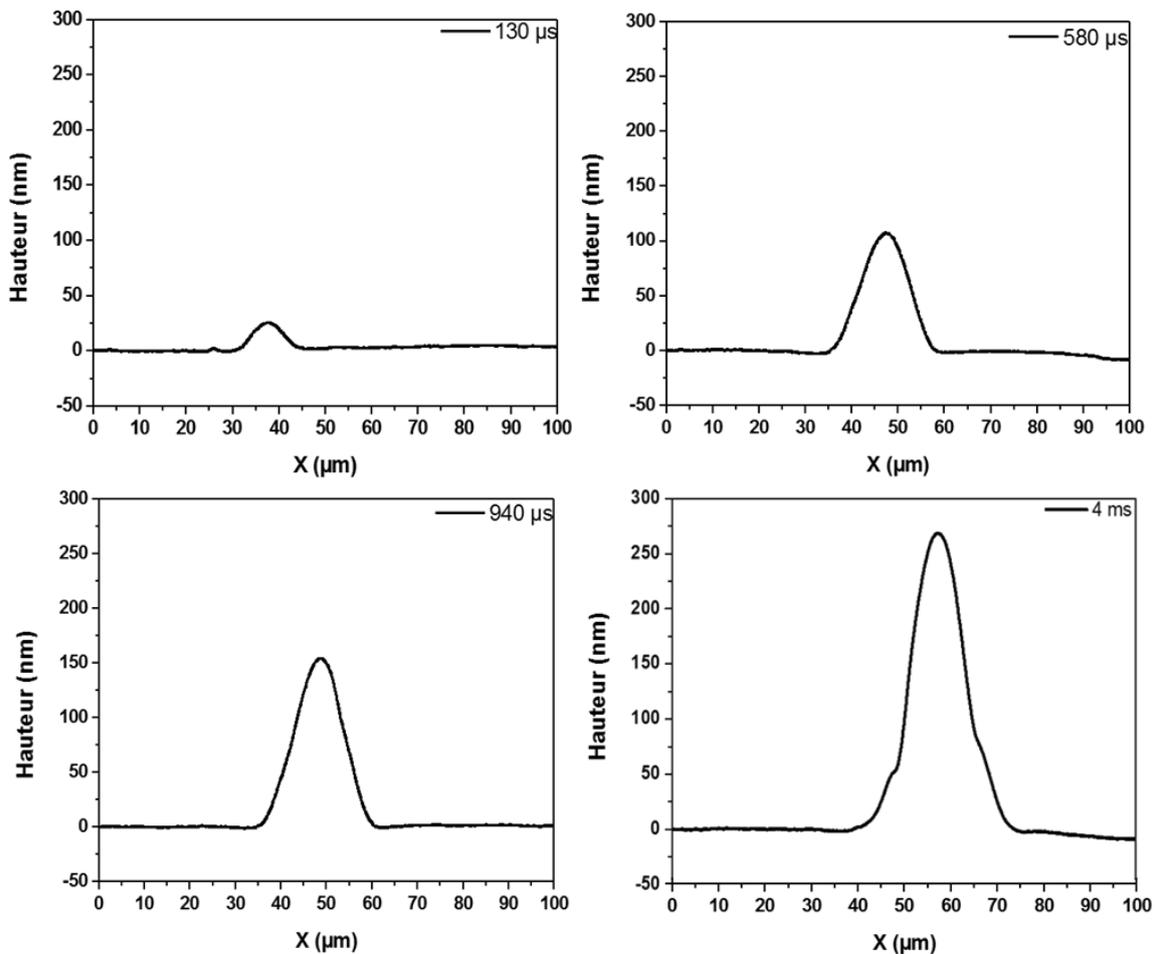


Figure 58 : analyse par profilométrie de 4 spots insolés pendant 130, 580, 940 et 4000 μ s.

III.4. Caractérisation des spots par MEB

Les Figure 59 a) et Figure 59 b) montrent des images MEB de deux spots insolés pendant 670 et 4000 μ s respectivement, pour trois grossissements différents. Pour la durée d'insolation la plus courte, le centre du spot est délimité par une zone plus sombre, elle-même entourée d'une autre couronne modifiée par l'insolation. La structure "en anneaux" du spot est clairement visible sur le cliché MEB alors qu'elle l'est beaucoup moins sur les clichés de microscopie optique (Figure 51). Le zoom sur l'anneau entourant le centre du spot révèle quelques nanoparticules à la surface du verre. Il montre la présence de nombreuses "petites" nanoparticules d'argent, de diamètre voisin de quelques nm. Quand τ augmente jusqu'à 4000

μs , le spot s'élargit, la zone centrale étant là encore entourée d'une couronne. Le zoom dans cet anneau extérieur montre une nouvelle fois la présence de quelques nanoparticules sphériques à la surface du verre. La position de l'anneau extérieur par rapport au centre du spot coïncide avec l'anneau bleuté qui apparaît sur les clichés de microscopie optique en réflexion (cf. Figure 51) : la concentration importante des nanoparticules est donc responsable de l'aspect réfléchissant du spot insolé. L'augmentation de la durée d'insolation τ conduit donc à une augmentation de la concentration et de la surface couverte par les nanoparticules. Compte-tenu des résultats précédemment obtenus pour des durées d'insolation beaucoup plus longues (de l'ordre de la seconde) [2], il est légitime de penser que ces structures se transforment progressivement en nanoparticules dont le diamètre atteint plusieurs dizaines de nm pendant l'insolation.

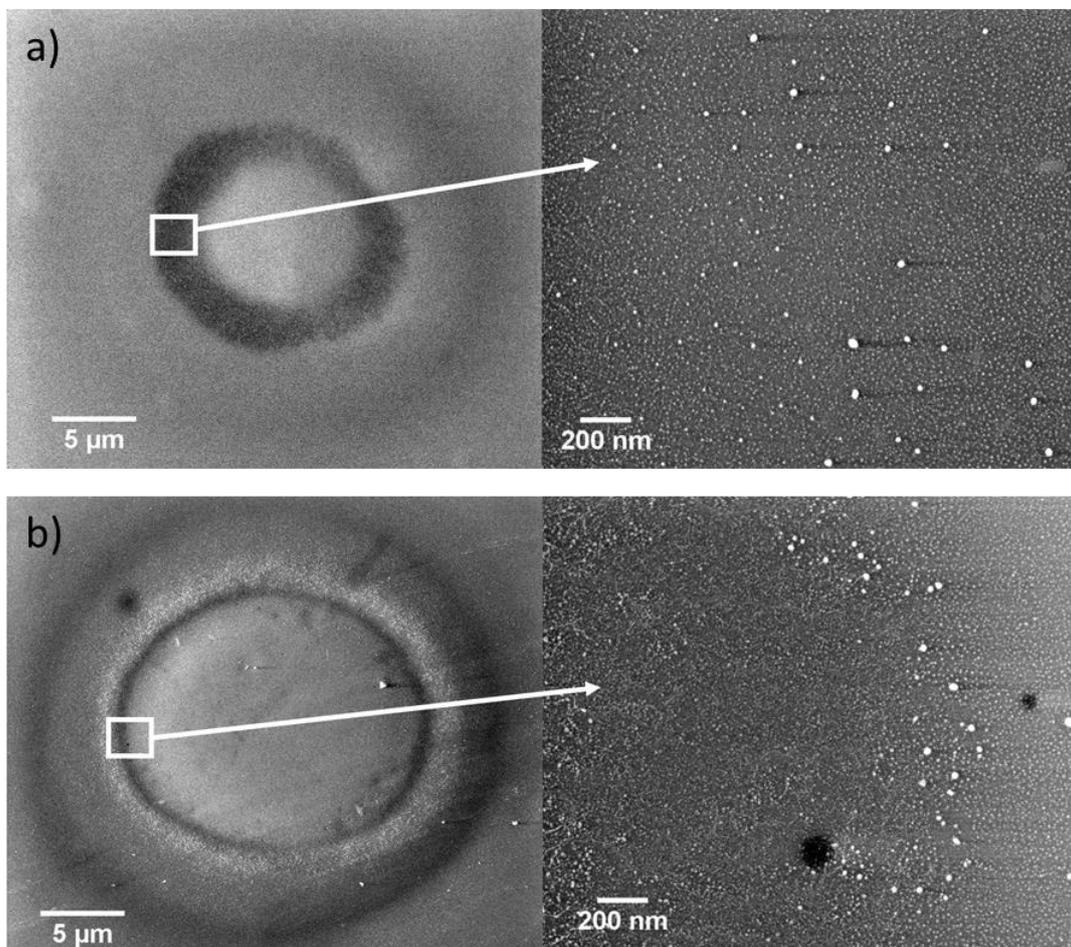


Figure 59 : images MEB de deux spots insolés sur une même lame de verre échangée à l'argent; (a) $\tau = 670\mu\text{s}$; (b) $\tau = 4000\mu\text{s}$

Les clichés MEB ne montrent aucune nanoparticule dans la zone centrale du spot laser, quelle que soit la valeur de τ . La coloration de cette zone observée par microscopie optique en transmission est cependant caractéristique de l'absorption des nanoparticules via leur résonance plasmon. L'absence de nanoparticules d'argent sur les clichés de la Figure 59 indique qu'elles sont enterrées sous la surface du verre, donc inaccessibles à une observation

par MEB. La mesure de l'absorption à travers les spots laser, présentée dans le paragraphe suivant, confirmera cette hypothèse.

III.5. Spectroscopie d'absorption UV-visible des spots

Il peut sembler paradoxal de n'aborder la mesure d'absorption à travers les spots insolés qu'à la fin de ce paragraphe, alors que l'absorption due à la résonance plasmon est la principale propriété optique des nanoparticules d'argent. Les résultats détaillés jusqu'ici ont mis en évidence la formation de nanoparticules d'argent pendant l'insolation laser, via une analyse par microscopie optique (paragraphe III.2) et par MEB (paragraphe III.4). Quand j'ai débuté la rédaction de ce chapitre, je souhaitais donner une place importante à l'interprétation des spectres d'absorption dus à la résonance plasmon des nanoparticules d'argent ; j'avais d'ailleurs effectué de très nombreuses mesures dans ce sens. Cependant, j'ai rapidement réalisé que l'ajustement des spectres d'absorption expérimentaux implique un nombre important de paramètres. D'un point de vue expérimental, la lumière utilisée pour la mesure des spectres d'absorption traverse toute l'épaisseur de la zone insolée et, comme le montre la Figure 53 rencontre des nanoparticules de diamètres et concentrations très diverses. Les spectres mesurés sont caractéristiques de cette large distribution de nanoparticules avec une bande d'absorption très large (Figure 60). L'ajustement des spectres d'absorption nécessite systématiquement au moins deux contributions gaussiennes et, pour chacune de ces contributions, trois paramètres varient : la longueur d'onde centrale, la largeur à mi-hauteur de la bande et son amplitude. Vu le nombre de paramètres d'ajustement, au moins six, il est possible de reproduire le même spectre d'absorption avec différents jeux de paramètres d'ajustement. Je n'ai donc pas pu dégager une tendance systématique dans l'évolution des paramètres d'ajustement avec la durée d'insolation.

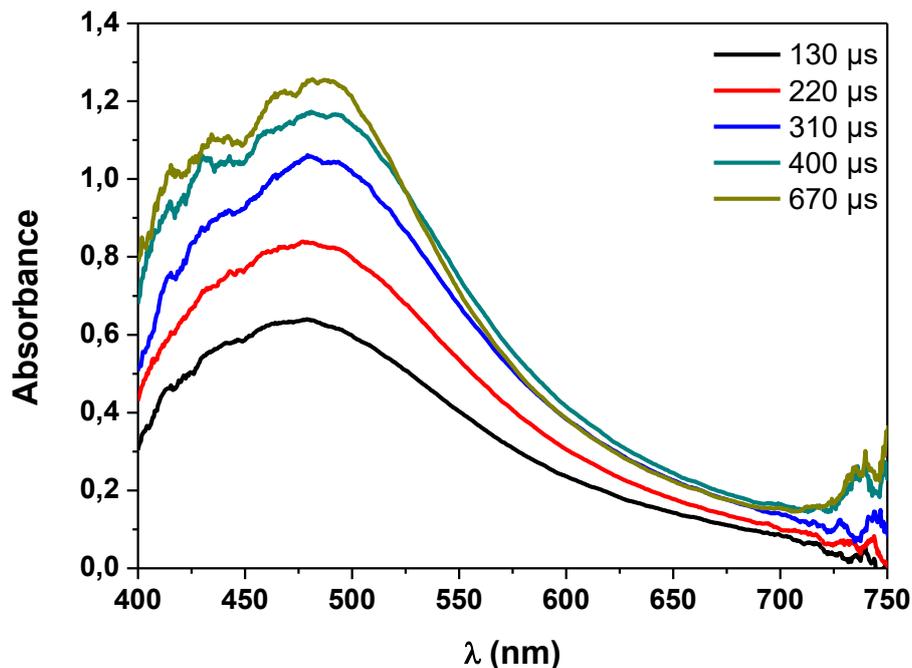


Figure 60 : absorbances mesurées à travers des spots insolés pour différentes durées d'insolation

Les spectres de la Figure 60 présentent tous une bande d'absorption très large, centrée entre 480 et 510 nm, selon la valeur de τ . L'absorbance augmente avec τ et simultanément, les spectres tendent à se décaler vers le rouge. L'augmentation de l'absorbance avec τ est conforme aux clichés de microscopie des paragraphes précédents et peut être attribuée à l'augmentation de la concentration des nanoparticules : notant que l'augmentation de la taille affecte aussi l'amplitude des spectres d'absorbance. La justification physique du décalage vers le rouge du spectre avec l'augmentation de τ est plus délicate car plusieurs paramètres physiques et chimiques intrinsèques des nanoparticules d'argent influencent la position spectrale de la résonance plasmon, notamment leur taille et concentration (rendant possible des modes d'ordre élevé type quadripolaire et des modes d'interactions entre nanoparticules), leur forme et leur composition chimique (nanoparticules d'argent purement métallique ou partiellement oxydées, de type AgO/Ag₂O) et l'indice de réfraction du milieu hôte. A forme, composition et indice constants, ce décalage correspond à une augmentation de la taille. Les caractérisations effectuées sur les spots ne permettent pas d'avoir accès à ces paramètres de façon fiable, ce qui limite l'interprétation que l'on peut faire du décalage spectral vers le rouge. A titre d'exemple, l'ajustement des spectres nécessite au moins deux gaussiennes, centrées à 435 et 485 nm pour la durée d'insolation la plus faible et à 420 et 488 nm pour la durée la plus grande. De surcroît, le poids statistique de la gaussienne centrée aux courtes longueurs d'onde est très faible devant celui de l'autre, ce qui rend l'ajustement assez incertain et justifie, une nouvelle fois, que je ne propose pas d'interprétation basée uniquement sur les spectres d'absorption.

IV. Influence de l'atmosphère environnante sur la croissance des nanoparticules d'argent

Après avoir étudié la formation des nanoparticules aux temps "courts" (cf. paragraphe II.2), j'ai choisi d'étudier l'influence de l'atmosphère environnante sur la croissance des nanoparticules, qui avait été abordée dans la thèse de M.C. Sow [1]. M.C. Sow avait inscrit des spots à la surface du verre échangé dans une atmosphère d'azote ou d'oxygène "pur". En comparant qualitativement les clichés des spots, il a pu démontrer expérimentalement que la formation de nanoparticules d'argent est beaucoup plus efficace dans l'oxygène. J'ai poursuivi ce travail en bénéficiant d'un dispositif expérimental amélioré (décrit dans le paragraphe I.4.1 du chapitre 2), qui m'a permis de faire varier de façon contrôlée la pression d'air introduite dans l'enceinte pendant l'insolation laser.

Dans ce paragraphe, je décris tout d'abord les effets macroscopiques de l'atmosphère environnante sur les spots lasers, observés par microscopie optique. L'influence de l'oxygène dans l'atmosphère environnante est mise en évidence et confirmée par l'analyse MEB décrite dans un deuxième temps. L'étude de la résonance plasmon mesurée à travers des spots inscrits pour différentes pressions d'air me permet ensuite de proposer un modèle traduisant le rôle de l'oxygène dans la croissance des nanoparticules d'argent.

Le modèle de croissance des nanoparticules proposé par Goutaland *et al.* [2] n'est cependant pas remis en cause par cette étude, qui permet d'expliquer certains aspects des résultats expérimentaux que le précédent modèle n'abordait pas.

IV.1. Mise en évidence de l'influence de l'atmosphère environnante sur la croissance des nanoparticules d'argent

Les spots laser que montre la Figure 61 ont été inscrits avec différentes puissances laser et différentes pressions d'air pendant un même temps d'insolation de 1 s. L'enceinte dans laquelle la lame de verre est positionnée est tout d'abord mise sous vide secondaire (10^{-5} mbar) puis isolée. Une vanne permet ensuite de laisser entrer dans l'enceinte une quantité d'air contrôlée. La focalisation du laser sur la surface de l'échantillon est réalisée préalablement au pompage, qui peut ensuite induire des vibrations dans l'enceinte susceptibles d'affecter cette focalisation et donc de modifier les conditions d'insolation. Pour chaque couple de pression et puissance laser, deux spots ont été systématiquement inscrits pour vérifier la répétabilité de l'insolation. Cette "double insolation" permet également de révéler des éventuelles variations locales de composition à la surface du verre (teneur en ions Na^+ essentiellement), qui peuvent affecter les mécanismes de croissance des nanoparticules d'argent et modifier ainsi l'aspect visuel des spots.

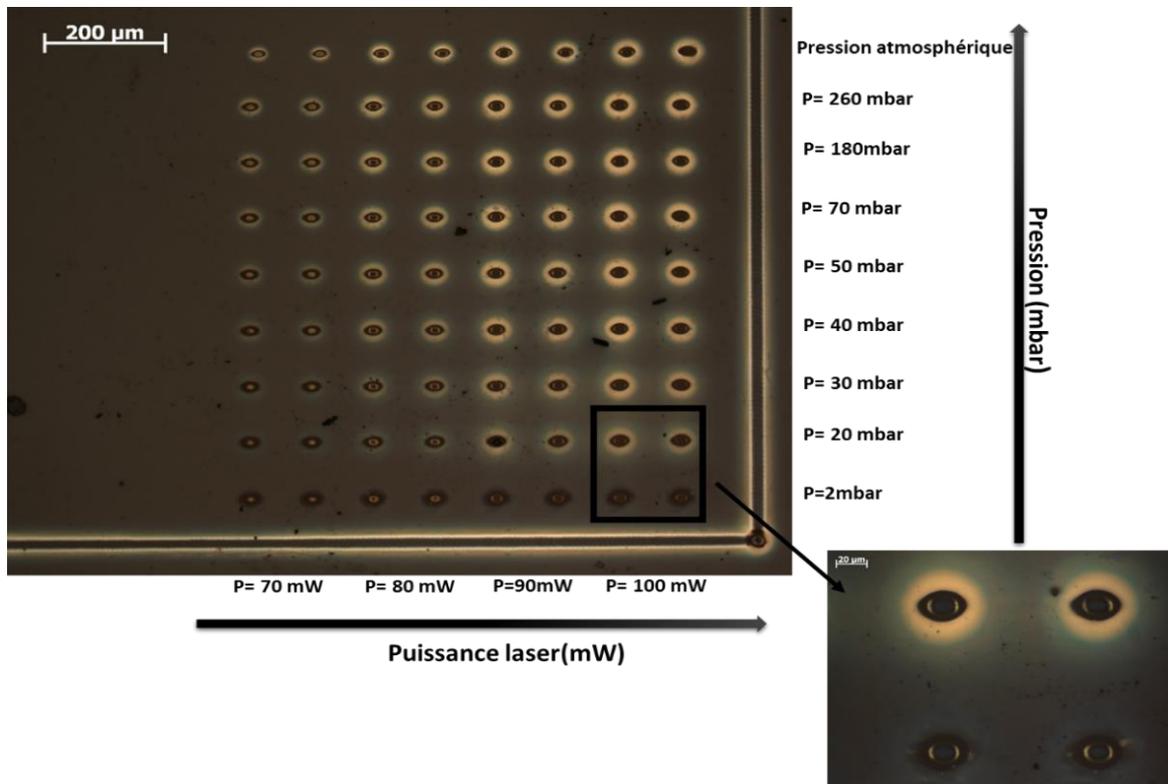


Figure 61 : image optique obtenue en mode réflexion pour une série de spots insolés avec différentes pressions (variant de 2 mbar à la pression atmosphérique) et avec différentes puissances (variant de 70 mW à 100 mW) avec le même temps d'insolation de 1 s

L'influence de la pression d'air environnante sur l'aspect des spots, et donc, sur la croissance des nanoparticules d'argent, est très nettement visible sur la Figure 61 : certains spots sont à peine visibles alors que d'autres présentent un caractère très réfléchissant. Signalons que les spots inscrits dans une atmosphère d'azote pur (dans une pression d'azote équivalente à la pression atmosphérique) sont similaires à ceux obtenus avec la plus faible pression d'air (2 mbar), c'est-à-dire qu'ils sont très peu marqués. Au contraire, ceux inscrits dans une atmosphère d'oxygène pur sont identiques à ceux inscrits dans l'air et présentent un aspect très réfléchissant sur les bords.

Comme à la fois la pression d'air et la puissance laser influencent la croissance des nanoparticules, l'analyse de la Figure 61 requiert un examen systématique pour séparer la contribution de ces deux paramètres expérimentaux. J'ai choisi comme critère témoin de l'activation du processus lié à l'oxygène, l'apparition de la couronne extérieure réfléchissante sur les spots de la Figure 61, qui témoigne de la formation de nanoparticules d'argent concentrées [2] : cette analyse est donc uniquement qualitative mais permet de dégager des tendances nettes sur l'évolution des impacts avec la puissance laser et pression d'air environnant et, au-delà, de tirer des premières conclusions quant au rôle de l'oxygène dans le processus de croissance.

- pour une pression d'air de 2 mbar, les spots sont très peu marqués, quelle que soit la puissance du laser. Par conséquent, une quantité minimale d'oxygène est nécessaire pour activer la formation de l'anneau extérieur brillant qui entoure les spots.

- quand la puissance laser atteint 90 mW, tous les spots présentent un aspect macroscopique identique, avec une couronne extérieure très brillante. Cet aspect n'est jamais obtenu avec une puissance laser de 70 mW. La principale caractéristique des spots insolés à 70 mW est que le centre est toujours brillant

- l'influence de la pression d'air est manifeste sur la couronne extérieure qui entoure les spots laser ; au contraire, les centres de ces spots demeurent insensibles à la pression d'air environnante. Leur coloration, ou plutôt leur "non-coloration", est quasiment identique à celle du verre non irradié.

À partir de ces observations expérimentales, quelques conclusions peuvent être tirées : la quasi-absence de nanoparticules pour la plus faible pression utilisée indique un seuil limite à partir duquel le mécanisme de croissance des nanoparticules d'argent est actif. Il existe également clairement un phénomène de saturation du processus lié à l'oxygène contenu dans l'atmosphère environnante. La pression limite haute dépend de la puissance laser utilisée : à titre d'exemple, l'aspect visuel des spots n'évolue quasiment pas à partir d'une pression de 30 mbar pour une puissance laser de 100 mW alors que pour une puissance de 80 mW, les spots continuent à évoluer vers un caractère de plus en plus réfléchissant jusqu'à une pression limite haute de 70 mbar environ. Entre ces deux pressions limite, le processus de croissance des nanoparticules d'argent lié à l'oxygène se produit.

Les spots de la Figure 61 ont tous été inscrits avec une durée d'insolation de 1 s. J'ai constaté, en augmentant progressivement τ , que plusieurs centaines de ms étaient nécessaires pour que le processus lié à l'oxygène se déclenche. Là encore, cette durée seuil diminue sensiblement quand la puissance laser augmente. De plus, les spots insolés avec une puissance laser de 70 mW sont très peu marqués, même pour de fortes valeurs de pression d'air : la réaction liée à l'oxygène est donc sensiblement moins efficace, ce qui indique que l'augmentation de température n'est pas suffisante pour activer complètement le processus, d'où la présence d'une énergie thermique seuil corrélée avec la pression en oxygène pour activer le processus de croissance des Nps.

Ainsi, l'évolution des spots de la Figure 61 indique donc que le processus lié à l'oxygène n'est activé et efficace pour former des nanoparticules concentrées, que si la température du verre est suffisante. La température atteinte conditionne la formation d'une phase de verre fondu pendant l'insolation, qui n'apparaît que si la durée d'insolation est suffisante. Cette phase de verre fondu est donc indispensable pour que la formation des nanoparticules d'argent concentrées se produise. Le processus sous-jacent consomme l'oxygène de l'air à disposition très probablement via la diffusion de l'oxygène dans le verre fondu [6]. Quand la quantité d'oxygène n'est pas suffisante, le processus est inefficace (cas des spots inscrits avec une pression de 2 mbar) ; au contraire, quand la pression excède sa valeur seuil haute, l'oxygène est en excès et n'est pas consommée par le processus et les spots n'évoluent plus peut-être due à la consommation totale de l'Ag disponible localement.

Le critère utilisé pour analyser les spots, à savoir la réflectivité de l'anneau extérieur, est macroscopique et peu précise du fait de la faible dynamique de la caméra qui équipe le microscope optique. Les valeurs des pressions seuils haute et basse sont donc déterminées de façon approximative. L'analyse MEB présentée dans le paragraphe suivant permet d'étudier de façon plus quantitative les effets de l'oxygène.

IV.2. Analyse des spots laser par MEB

La Figure 62 présente des clichés MEB du centre des spots étudiés précédemment par microscopie optique pour 3 pressions et 2 puissances différentes. Les Figure 62 a) b) et c) révèlent des nanoparticules d'argent périodiquement alignées à la surface du verre, avec une période de 162 nm. Elles sont formées par la création d'une onde diffractée à la surface du verre pendant l'insolation via le phénomène de « ripples » [2]. Les nanoparticules d'argent ne sont pas visibles à la surface des spots insolés à plus forte puissance (Figure 62 e), f) et g)), elles s'enfouissent dans la phase de verre fondu [2]. Les ripples sont souvent observés dans des matériaux qui forment une phase liquide pendant l'insolation laser [6]. Pour une puissance constante, les images MEB n'évoluent pas avec la pression d'air, l'oxygène n'agit donc pas sur la croissance des nanoparticules au centre des spots.

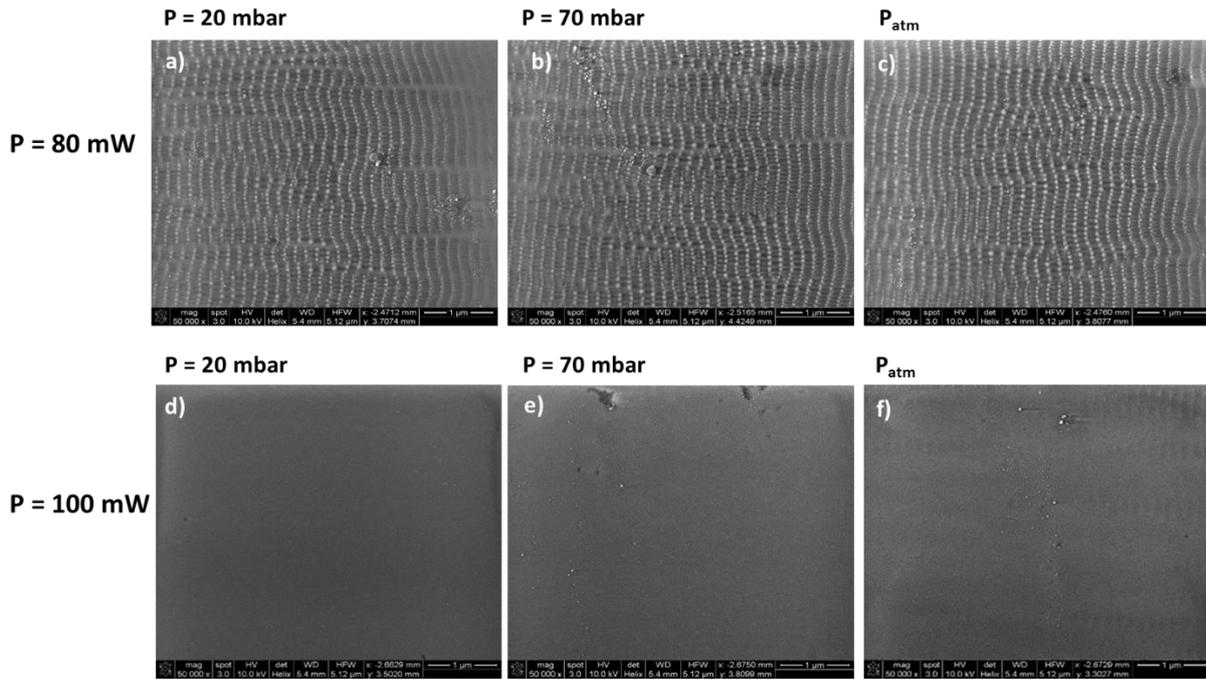


Figure 62 : images MEB du centre des spots de deux séries, insolées à puissance constante, pour 3 pressions différentes ; $P= 80\text{mW}$: a) 20 mbar, b) 70 mbar et c) P_{atm} ; $P=100\text{mW}$: d) 20 mbar, e) 70 mbar et f) P_{atm}

La Figure 63 montre les images MEB des spots insolés à 100 mW, à environ $\sim 18 \mu\text{m}$ du centre des spots, qui correspond aux couronnes réfléchissantes vues sur la Figure 61. Les trois spots sont les mêmes que ceux montrés sur la Figure 62, seule la région observée diffère.

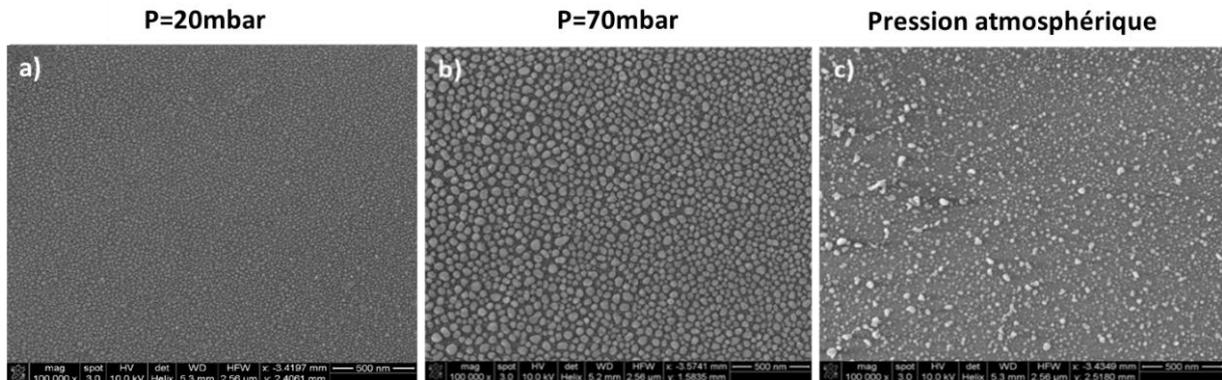


Figure 63 : images MEB du bord des spots insolés à 100 mW, pour 3 pressions différentes : a) 20 mbar, b) 70 mbar et c) P_{atm}

Les effets de la pression d'air et donc de l'oxygène apparaissent clairement : pour la plus faible pression, la surface est couverte de nanoparticules d'argent, dont le diamètre moyen est estimé à 30 nm, de forme quasi-sphérique; pour la pression intermédiaire de 70 mbar, la surface est complètement couverte de nanoparticules de diamètre moyen 80 nm. Certaines d'entre elles sont de forme non sphérique. À pression atmosphérique, les formes des nanostructures sont chaotiques et plus petites, la surface apparaît moins couverte d'argent. L'analyse MEB est donc beaucoup plus discriminante que la microscopie optique pour mettre en évidence l'influence de l'oxygène sur la croissance des nanoparticules d'argent. A 100 mW, en termes de concentration et taille des nanoparticules formées, la pression intermédiaire de

70 mbar est la plus adaptée. Pour les insulations à 80 et 90 mW, la pression optimale est de 180 mbar. Au-delà de cette pression, l'oxygène est en excès et les nanoparticules d'argent se dissocient partiellement. Pour les trois valeurs de pression analysées, la surface est suffisamment couverte d'argent pour présenter un caractère très réfléchissant (Figure 61).

IV.3. Absorbance

J'ai ensuite analysé la résonance plasmon de la même région que celle traitée dans la Figure 63, le dispositif de micro-absorption permettant une résolution spatiale suffisante ($\sim 5 \mu\text{m}$). La Figure 64 montre les spectres d'absorbance mesurés pour quatre pressions d'air différentes, ainsi que la région scannée sur le cliché de microscopie en encart.

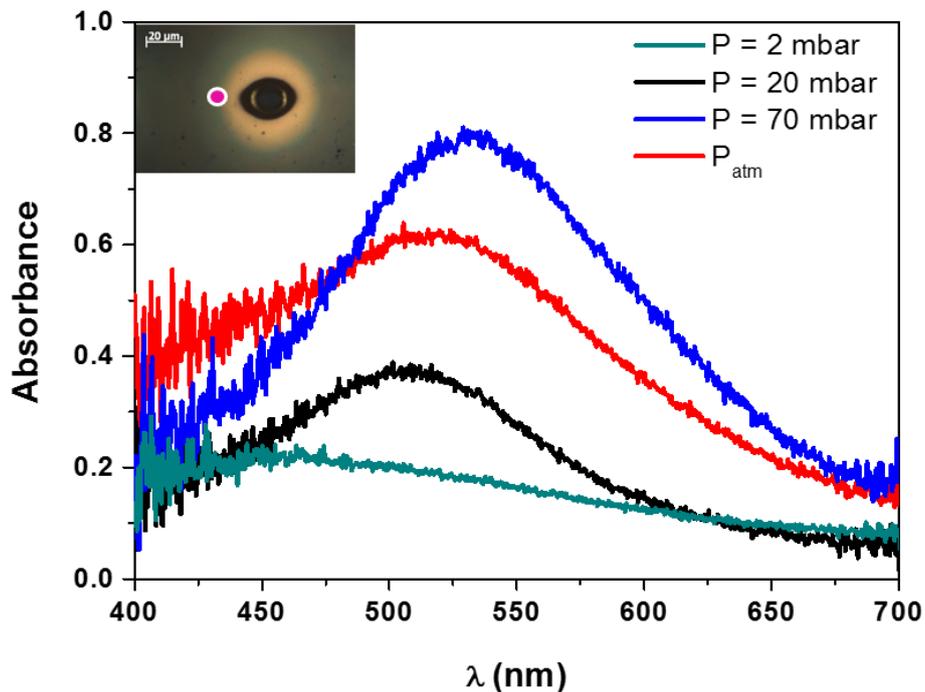


Figure 64 : spectres d'absorbance mesurés à travers la zone indiquée dans l'encart, pour différentes pressions d'air ($P = 100 \text{ mW}$ et $\tau = 1 \text{ s}$)

Seul le spectre mesuré à travers le spot insolé avec une pression de 2 mbar ne présente pas de bande d'absorption marquée. Les trois autres spectres présentent une bande résolue, attribuée à la résonance plasmon des nanoparticules d'argent. La bande se décale de 510 à 540 nm quand la pression augmente de 20 à 70 mbar, puis se déplace vers le bleu à 530 nm pour le spot insolé à pression atmosphérique. La largeur de la bande diminue jusqu'à la pression optimale de 70 mbar puis augmente. L'amplitude de la bande augmente jusqu'à la puissance optimale de 70 mbar puis diminue. Pour confirmer ces tendances, j'ai tracé l'évolution de la longueur d'onde du maximum de l'absorbance plasmon en fonction de la pression et ce, pour trois puissances différentes (Figure 65).

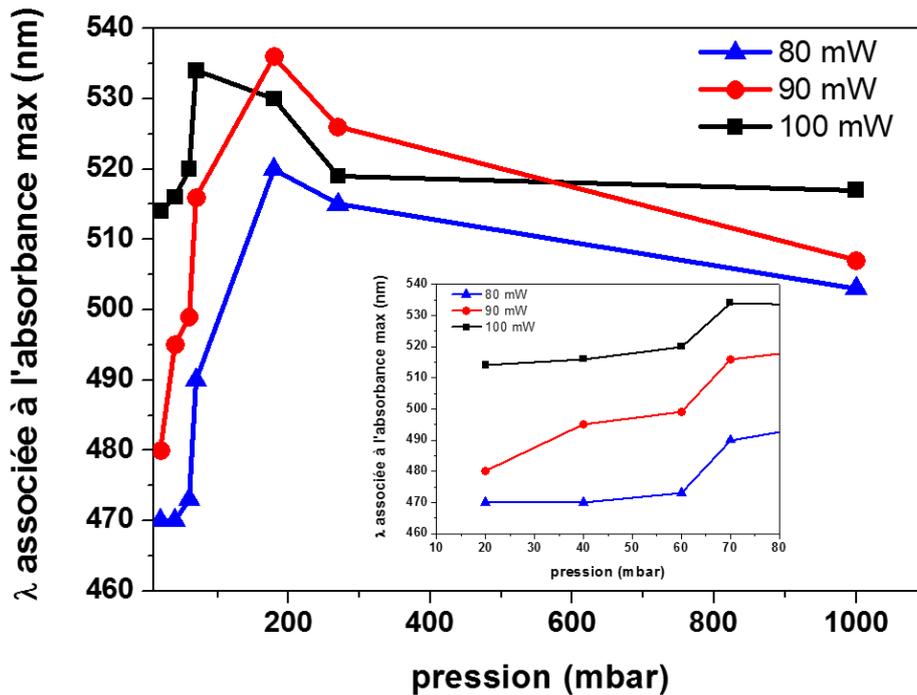


Figure 65 : évolution de la longueur d'onde de la résonance plasmon des nanoparticules d'argent formées sur le bord des spots insolés à différentes puissances

Les trois courbes présentent la même allure avec un maximum bien défini qui indique la pression pour laquelle le décalage vers le rouge est le plus grand. Les valeurs trouvées ici sont identiques aux valeurs de pression optimales déterminées par analyse MEB : 70 mbar pour 100 mW et 180 mbar pour 80 et 90 mW. L'encart montre l'évolution pour les faibles pressions d'air : le décalage augmente avec la puissance laser.

Ces résultats confirment les observations des paragraphes précédents : il existe une pression seuil basse en dessous de laquelle l'influence de l'oxygène n'apparaît pas, elle varie autour de 2 à 4 mbar ; il existe une pression haute optimale pour laquelle la concentration et la taille des nanoparticules au voisinage de la surface sont maximales, tout comme l'absorbance et le décalage de la résonance plasmon vers le rouge ; au-delà de cette pression optimale, l'oxygène contribue à dissocier les nanoparticules d'argent, l'absorbance diminue et la bande plasmon se décale vers le bleu.

IV.4. Discussion

Les conclusions tirées des paragraphes précédents m'ont permis de proposer un modèle expliquant l'influence de l'oxygène pendant l'insolation qui permet la croissance de nanoparticules d'argent sur les bords des spots. Je le détaille dans ce paragraphe.

Les nanoparticules sont formées en deux étapes successives : la réduction des ions Ag^+ introduits pendant l'échange d'ions puis la précipitation des atomes ainsi formés en nanoparticules, par diffusion et agrégation. La concentration des nanoparticules dépend de l'efficacité de chacune des deux étapes. La précipitation en nanoparticules dépend surtout de la mobilité des atomes d'argent dans le verre et donc de la température atteinte pendant

l'insolation. Les profils de hauteur des spots ne montrent aucune variation avec la pression d'insolation, ce qui indique une température et donc une mobilité insensible à l'atmosphère environnante. Seule l'étape de réduction des ions Ag^+ est donc susceptible d'être influencée par l'oxygène. Parmi les réactions qui peuvent conduire à la réduction des ions Ag^+ selon la littérature :



La réaction (11) implique les ions étain Sn^{2+} et Sn^{4+} . Même si j'ai choisi d'insoler la face non floatée, l'analyse XPS des lames vierges a montré la présence d'étain sur cette face. Le coefficient de diffusion élevée des ions étains explique ce résultat [7]. La réaction (11) peut donc se produire dans notre cas.

La phase de verre fondu formée pendant l'insolation laser permet la diffusion de l'oxygène contenu dans l'air environnant. La diffusion des molécules d'oxygène de l'air dans des verres sodocalciques fondus a été démontrée expérimentalement par Johnston et *al.* [8] qui ont également montré que la pression partielle d'oxygène dans le verre fondu influence les équilibres physico-chimiques impliquant des ions de transition, souvent à l'état de traces dans le verre. La réaction d'oxydo-réduction des ions étains s'écrit comme suit :



Sa constante de réaction K dépend de la pression partielle d'oxygène dans le verre selon l'équation (8) :

$$K(T) = \frac{[Sn^{2+}]^2}{[Sn^{4+}]^2} \times P_{O_2} \quad 13$$

Il est légitime d'assumer que l'augmentation de la pression d'air environnant conduit à une augmentation de la quantité d'oxygène qui diffuse dans le verre fondu et donc la valeur de P_{O_2} . Par conséquent, l'augmentation de la pression d'air pendant l'insolation favorise la formation d'ions Sn^{4+} , qui limite la réduction directe des ions Ag^+ en atomes (réaction (12)). Ce processus n'explique donc pas directement mes résultats expérimentaux.

La production d'ions O^{2-} est favorisée par une pression partielle d'oxygène élevée selon la réaction (13). Toop [9] a montré que l'oxygène dissous dans un verre sodocalcique fondu favorise la formation de NBO^- selon la réaction (14) :



En effet , les NBO sont des atomes d'oxygènes non pontants (Non Bridging Oxygen) que l'on peut représenter de la façon suivante dans un verre à base de silice : $\equiv Si - O^*$. ;

* le point représentant un électron non apparié.

Mis à part les NBO, nous avons 2 autres formes d'oxygène dans notre cas :

- NBO^- : $\equiv Si - O^-$ sont des atomes d'oxygènes non pontants ayant des électrons libres, capables d'être cédés.

- NBOHC : sont des atomes d'oxygènes non pontants qui possèdent une sorte de trou (Non Bridging Oxygen Hole Center)

Par suite, les ions O^{2-} permettent la rupture d'une liaison Si-O-Si et la formation de deux NBO^- . D'où, la réduction des ions Ag^+ selon la réaction (15) est alors favorisée, tout en formant des NBOHC.



L'influence de l'oxygène sur la formation des nanoparticules d'argent implique donc trois réactions : l'oxydation de l'étain produit des ions O^{2-} qui favorisent la formation de centre NBO^- . Ces centres permettent la réduction beaucoup plus efficace des ions Ag^+ . La concentration en atomes d'argent augmente, ce qui diminue la longueur de diffusion des atomes d'argent pour précipiter.

La réaction (11) se produit en l'absence d'oxygène puisque des nanoparticules d'argent se forment sur les bords quand l'insolation est effectuée sous vide secondaire ou dans de l'azote pur. La concentration très faible des nanoparticules à la surface du verre indique que l'efficacité de cette réaction est très limitée en l'absence d'oxygène dans l'environnement. Quand la concentration en oxygène est limitée, c'est-à-dire quand la pression d'air est de quelques mbar (limite basse), la concentration d'oxygène dans le verre fondu est trop faible pour influencer notablement le processus, le peu d'oxygène dissous est très rapidement consommé. La quantité d'oxygène dissous augmente avec la pression d'air ce qui permet d'activer le processus : l'intensité de la bande d'absorption due à la résonance plasmon augmente sensiblement (Figure 64) et elle se décale progressivement vers le rouge. Moyapatrah [6] a démontré que l'oxygène de l'air diffuse dans un verre sodocalcique échangé à l'argent pendant des recuits thermiques effectués à température modérée (600°C au maximum). La diffusion de l'oxygène se traduit par la formation d'une couche d'oxyde autour des nanoparticules d'argent et, simultanément, par le décalage vers le rouge de la résonance plasmon. La concentration très élevée en nanoparticules oxydées à la surface du verre contrebalance largement cette efficacité moindre et l'amplitude de la bande plasmon augmente jusqu'à ce que la pression atteigne sa valeur optimale. Les nanoparticules sont très concentrées et ont atteint leur taille maximale (80 nm, Figure 63) : tout l'oxygène dissous dans le verre fondu est consommé. Le nombre d'ions Sn^{2+} disponibles est limité, ce qui explique la saturation de l'efficacité du processus : quand la pression d'air dépasse la valeur optimale, l'oxygène dissous contribue alors à dissocier les nanoparticules d'argent : leur taille et leur concentration diminuent (Figure 63 et Figure 64). Nous supposons que l'oxygène sera adsorbé à la surface des Nps d'Ag selon la réaction suivante [10-11] :



La Figure 66 illustre schématiquement tout le processus :

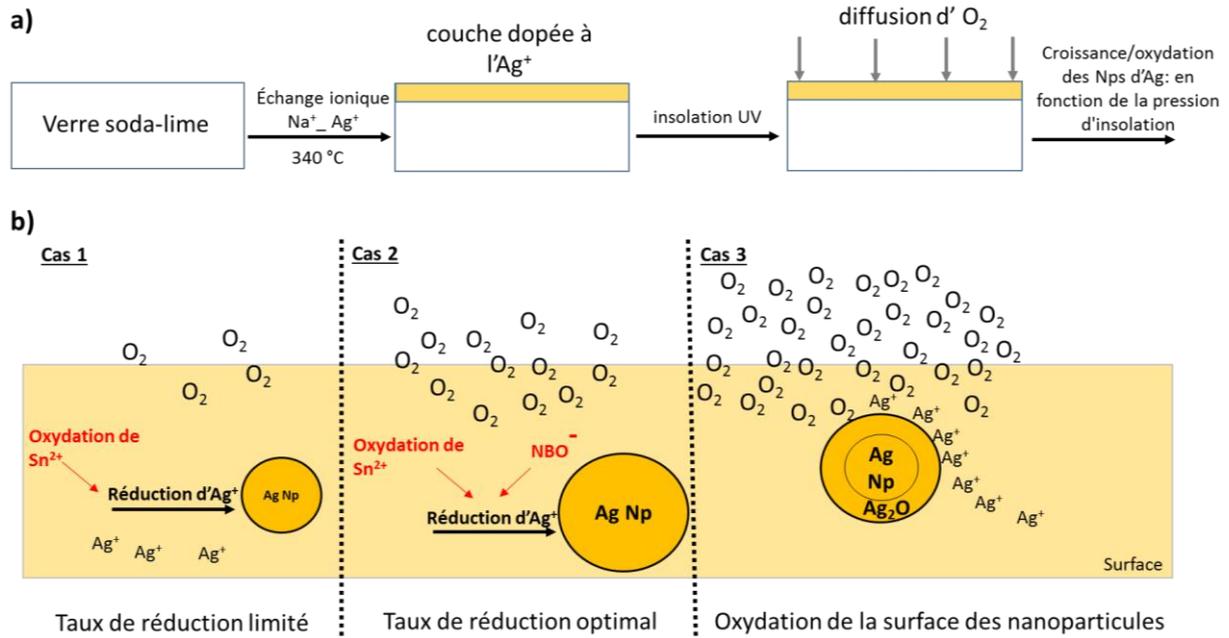


Figure 66 : processus de formation des nanoparticules d'argent en présence d'oxygène : a) Schéma de principe des différentes étapes, b) (cas 1) : peu d'oxygène disponible, efficacité limitée, (cas 2) : pression optimale, formation de nanoparticules de grande taille concentrées, (cas 3) : oxygène en excès dans le verre, réduction partielle dissociation des nanoparticules

La température atteinte pendant l'insolation, et sa distribution autour du spot, conditionne l'efficacité globale du processus, ce qui explique les variations observées avec la puissance laser. La pression optimale augmente quand la puissance laser diminue (Figure 65) : la diffusion de l'oxygène et l'efficacité des réactions mises en jeu diminuent quand la température diminue. La très faible efficacité du processus pour une puissance de 70 mW (Figure 61) va dans le sens de cette hypothèse.

Des calculs de température ont été réalisés afin de conforter cette hypothèse. La méthode de calcul ainsi que les profils de température obtenus à la surface du verre sont présentés dans le paragraphe qui suit.

On peut déterminer la température atteinte pendant l'insolation, ainsi que la distribution de température autour de la zone insolée, via une méthode inverse basée sur la mesure du profil de hauteur d'une zone insolée [12]. Cette méthode permet, à partir de la mesure du diamètre de la zone insolée à une puissance donnée (ici 100 mW), de déterminer le coefficient d'absorption de la matrice, paramètre-clé du calcul de température, non accessible expérimentalement du fait de la forte absorption de la matrice vitreuse à 244 nm (voir le paragraphe II.4.1 du chapitre 2). Une fois le coefficient d'absorption déterminé, on peut calculer la température induite par l'insolation pour différentes puissances. Le modèle utilisé pour calculer la température [13] implique qu'un régime stationnaire ait été atteint, ce qui requiert une durée d'insolation plutôt longue (> 100-500 ms) [12], condition largement satisfaite lors de cette étude, puisque les spots permettant de déterminer le coefficient d'absorption de la matrice ont été insolés pendant 5 s à pression atmosphérique. La Figure 67 montre les résultats de ces calculs pour différentes puissances laser.

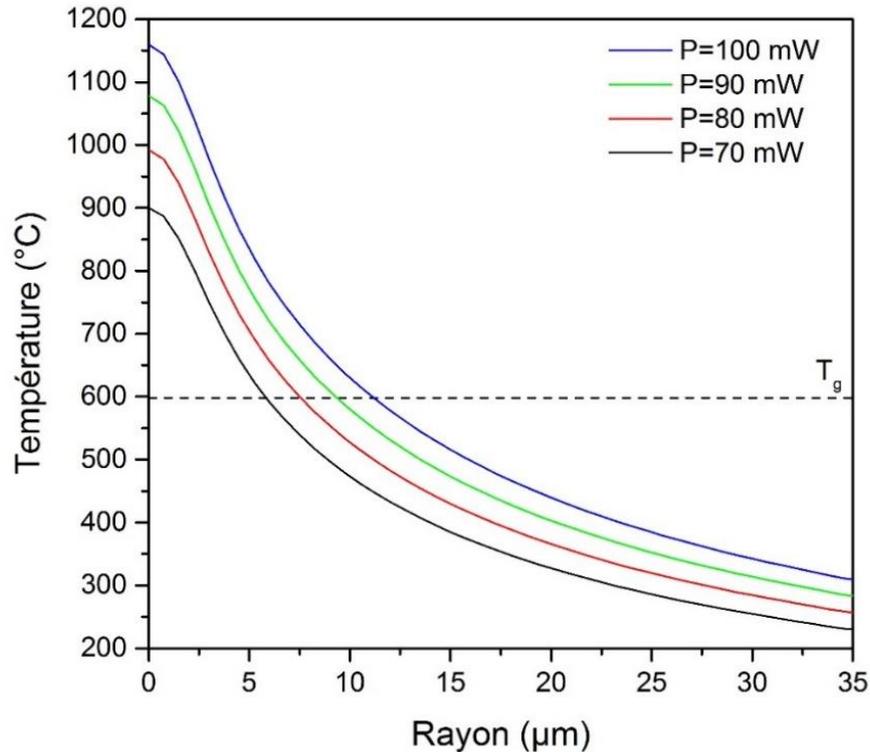


Figure 67 : distribution de température en régime stationnaire dans un spot laser, calculée pour trois puissances lasers différentes, dans un verre échangé à l'argent. L'axe des abscisses représente la distance depuis le centre du spot ; le trait en pointillés représente la température de transition vitreuse T_g de nos verres (598 °C)

Ces calculs confirment que la température atteinte au centre des spots laser excède largement la température de transition vitreuse du verre, pour les quatre puissances laser utilisées. L'hypothèse de la formation d'une phase de verre fondu se trouve donc étayée. Les spectres d'absorption de la figure 63, mesurés à environ 18 µm du centre du spot pour une puissance laser de 100 mW, montrent une forte dépendance à la pression d'air et donc d'oxygène environnante. En prenant en compte la résolution spatiale (5 µm) du dispositif expérimental utilisé pour mesurer les spectres, la température varie entre 450 et 550°C environ, alors que les réactions d'oxydo-réduction (11) et (15) impliquées dans la formation des nanoparticules d'argent concentrées, ont lieu dans un verre fondu [14] [7]. Cet écart de température ne remet pas en cause le processus détaillé auparavant mais indique que la réduction des ions Ag^+ , plus efficace en présence d'oxygène, a lieu dans la phase de verre fondu. Les atomes d'argent ainsi formés peuvent alors former de petites nanoparticules, qui se retrouvent sur les bords de la zone insolée pour coalescer et précipiter en nanoparticules de diamètre plus grand (cf. figure 62). La pression optimale, qui provoque un décalage de la résonance plasmon à 540 nm, est de 70 mbar pour une puissance de 100 mW et augmente jusqu'à 200 mbar avec une puissance de 90 mW : cet écart s'explique par la diffusion moins efficace de l'oxygène à plus basse température, comme confirmé par les calculs de la figure 66. La température de la phase de verre fondu diminue progressivement au fur et à mesure que la puissance laser diminue, et la diffusion de l'oxygène devient simultanément moins efficace : pour une puissance de 70 mW,

la température devient trop faible (900°C au centre du spot) pour que la diffusion de l'oxygène ait une influence notable sur la formation de nanoparticules.

Conclusion

Dans ce chapitre, dédié aux premiers résultats expérimentaux obtenus lors de cette thèse, nous avons pu en premier lieu, estimer l'énergie d'activation par insolation laser UV continue d'une surface de verre échangé thermiquement à l'argent et en deuxième lieu, estimer les caractéristiques optogéométriques du faisceau d'insolation et de son impact. Ces paramètres ont été déterminés en insolant nos lames de verre avec des temps d'insolation très courts (centaine de μ s), en se basant sur l'évolution gaussienne de l'intensité du laser.

La deuxième partie de ce chapitre a mis en évidence l'effet de l'atmosphère d'insolation sur l'efficacité de la croissance des Nps, dans le cas d'insolation « longues » (supérieures à 1 s). Nous avons montré expérimentalement que l'atmosphère gazeuse dans laquelle les insolations sont réalisées, affecte d'une manière considérable la croissance des Nps d'Ag. En particulier, nous avons démontré l'effet réducteur inattendu de l'oxygène sur les ions Ag^+ et par suite son effet positif pour l'agglomération des atomes d'argent en Nps. Les calculs de température, basés sur mes mesures des rayons des spots, ont permis de confirmer l'influence prépondérante de la température atteinte pendant l'insolation laser. Un excès d'oxygène lors d'insolation provoque par contre une dégradation des Nps d'argent. Ce résultat est plutôt contrintuitif puisque la littérature rapporte la dissociation des nanoparticules d'argent via leur oxydation [14].

Il faut noter que notre modèle semble pouvoir expliquer certains résultats de la littérature relatifs à la croissance de nanoparticules d'argent par insolation laser pulsée de verres sodocalciques échangés à l'argent [4-5]. S. Wackerow et A. Abdolvand ont montré la formation de nanoparticules d'argent de "grand" diamètre très concentrées sur le bord de la zone insolée, après insolation avec un laser picoseconde et nanoseconde à cadence élevée. Dans ce cas, les impulsions laser sont susceptibles de provoquer une augmentation de température comparable à celle que nous avons observée avec le laser continu à 244 nm. On peut donc supposer raisonnablement que la formation des nanoparticules concentrées obéit au mécanisme décrit dans le paragraphe IV.

Références

- [1] M. Sow, « Surfaces fonctionnalisées à base de nanoparticules métalliques pour l'optique et la photonique », *thèse de doctorat*, Université Jean Monnet, Saint-Etienne, **2013**.
- [2] F. Goutaland, J.-P. Colombier, M. C. Sow, N. Ollier, et F. Vocanson, « Laser-induced periodic alignment of Ag nanoparticles in soda-lime glass », *Opt. Express*, 21, (p. 31789), **2013**.
- [3] M. D. Niry, J. Mostafavi-Amjad, H. R. Khalesifard, A. Ahangary, et Y. Azizian-Kalandaragh, « Formation of silver nanoparticles inside a soda-lime glass matrix in the presence of a high intensity Ar + laser beam », *J. Appl. Phys.*, 111, (p. 033111), **2012**.
- [4] S. Wackerow et A. Abdolvand, « Laser-assisted one-step fabrication of homogeneous glass-silver composite », *Appl. Phys. A*, 109, (p. 45-49), **2012**.
- [5] J. M. Liu, « Simple technique for measurements of pulsed Gaussian-beam spot sizes », *Opt. Lett.*, 7, (p. 196-198), **1982**.
- [6] W. D. Johnston, « Oxidation-Reduction Equilibria in Iron-Containing Glass », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 47, no 4, p. 198-201, avr. 1964.
- [7] Y. Hayashi, K. Matsumoto, et M. Kudo, « The diffusion mechanism of tin into glass governed by redox reactions during the float process », *J. Non-Cryst. Solids*, 282, (p. 188-196), **2001**.
- [8] W. D. Johnston, « Oxidation-Reduction Equilibria in Molten Na₂O.2SiO₂ Glass », *J. Am. Ceram. Soc.*, 48, (p. 184-190), **1965**.
- [9] G. W. Toop et C. S. Somis, « Some New Ionic Concepts of Silicate Slags », *Can. Metall. Q.*, 1, (p. 129-152), **1962**.
- [10] P. A. Kilty et W. M. H. Sachtler, « THE MECHANISM OF THE SELECTIVE OXIDATION OF ETHYLENE TO ETHYLENE OXIDE », *Catal. Rev.*, 10, (p. 1-16), **1974**.
- [11] J. Hu, W. Cai, H. Zeng, C. Li, et F. Sun, « Substrate dependent surface plasmon resonance evolution of Ag nanoparticles treated in atmospheres », *J. Phys. Condens. Matter.*, 18, (p. 5415-5423), **2006**.
- [12] I. Antonov, F. Bass, Yu. Kaganovskii, M. Rosenbluh, et A. Lipovskii, « Fabrication of microlenses in Ag-doped glasses by a focused continuous wave laser beam », *J. Appl. Phys.*, 93, (p. 2343-2348), **2003**.
- [13] M. Lax, « Temperature rise induced by a laser beam », *J. Appl. Phys.*, 48, (p. 3919-3924), **1977**.
- [14] S. Mohapatra, « Tunable surface plasmon resonance of silver nanoclusters in ion exchanged soda lime glass », *J. Alloys Compd.*, 598, (p. 11-15), **2014**.

Chapitre 4 : Nanostructuration de verres sodocalciques dopés avec des ions d'or

Introduction

Les propriétés optiques des nanoparticules d'or peuvent être exploitées pour la détection par effet SERS, quand elles sont situées à la surface d'un verre sodocalcique [1-2]. Ces propriétés se caractérisent principalement par une transition intra-bande qui donne lieu à une bande d'absorption, due à la résonance plasmon, centrée autour de 500-530 nm [3]. La transparence élevée et la grande stabilité chimique comme mécanique des verres sodocalciques permettent de les utiliser comme matrice hôte pour les nanoparticules d'or. Pour les applications de détection d'espèces chimiques peu concentrées en phase liquide, il est essentiel que ces nanoparticules soient localisées au voisinage de la surface de la lame de verre, qui constitue alors un substrat SERS. L'or et l'argent sont les deux métaux les plus utilisés pour ce type d'application [1-2], l'un comme l'autre pouvant facilement être excité de façon résonnante avec leur bande d'absorption située dans le domaine du visible. L'or présente l'avantage d'être insensible à l'oxydation et d'avoir une meilleure biocompatibilité intrinsèque avec de nombreuses espèces biologiques [4].

Le dopage des lames de verre sodocalcique par des nanoparticules d'or peut s'effectuer par différentes techniques expérimentales (chapitre 1, paragraphe IV). La technique que j'ai utilisée consiste à utiliser un laser ultraviolet à 244 nm pour insoler les lames de verre préalablement dopées avec des ions Au^{3+} par poling thermique. Elle est décrite en détail dans le paragraphe 1.3 du chapitre 2. La très forte absorption de la matrice vitreuse à 244 nm limite la pénétration du laser dans le volume des lames de verre à quelques μm , ce qui permet de restreindre la formation des nanoparticules d'or au voisinage immédiat de la surface des lames.

Je me suis attachée, pendant ces trois années de thèse, à optimiser le poling thermique et l'insolation laser pour obtenir le substrat SERS le plus efficace, sur la base de travaux antérieurs réalisés avec le même verre dopé à l'argent [5]. Les résultats obtenus en termes de détection SERS ont donné lieu à une conférence orale en juin 2018, suivie d'un article publié dans *Physica Status Solidi a*, qui contient l'ensemble des résultats obtenus et fait l'objet de la deuxième partie de ce chapitre. Dans la première partie, je détaillerai les différentes étapes du processus d'optimisation du substrat SERS, qui ne figurent pas dans cette publication. Je montrerai en particulier l'influence des paramètres du poling thermique, puis des paramètres d'insolation laser, sur la formation de nanoparticules d'or adaptées à la détection SERS.

I. Optimisation des paramètres de poling thermique

La technique du poling thermique est décrite dans le chapitre 2, paragraphe I.3. Après le dépôt d'une couche mince d'or d'épaisseur 50 nm par évaporation thermique sur les lames de verre sodocalcique commerciales, de nombreux essais ont été nécessaires pour déterminer les gammes de température et de tension appliquée nécessaires d'une part, et la durée du traitement d'autre part, pour incorporer les ions Au^{3+} dans le verre. Ces paramètres ont été déterminés à partir de la réponse électrique des substrats pendant le poling, en mesurant le courant débité en fonction du temps. J'ai cherché à obtenir un profil de courant sur lequel la diffusion des ions Au^{3+} est caractérisée par un pic secondaire. Je me suis basée notamment sur les résultats de la littérature [6], en cherchant à obtenir un profil semblable à ceux publiés.

I.1. Réponse électrique des substrats pendant le poling thermique

Comme mentionné dans le chapitre 2, relatif aux techniques expérimentales utilisées, le dispositif expérimental du poling thermique a dû, vu son efficacité, être amélioré en développant un nouveau circuit électrique pour obtenir des valeurs de courant de poling comparables à celles rapportées dans la littérature [6-10]. J'ai tout d'abord amélioré cette efficacité en remplaçant les électrodes de silicium par des électrodes d'aciers puis en améliorant le système mécanique permettant d'assurer un bon contact ohmique entre ces électrodes et la lame de verre. Il faut noter que j'ai bénéficié des précieux conseils d'Eli Cattaruzza de l'Université Ca'Foscari de Venise pour réaliser le nouveau dispositif. La Figure 68 reporte l'évolution du courant de poling obtenu. De façon très générale, le premier pic observé est dû à la diffusion des ions Na^+ vers la cathode, alors que le second pic traduit la diffusion plus lente des ions Au^{3+} dans le verre. L'interprétation de cette courbe est disponible dans la publication fournie en fin de ce chapitre.

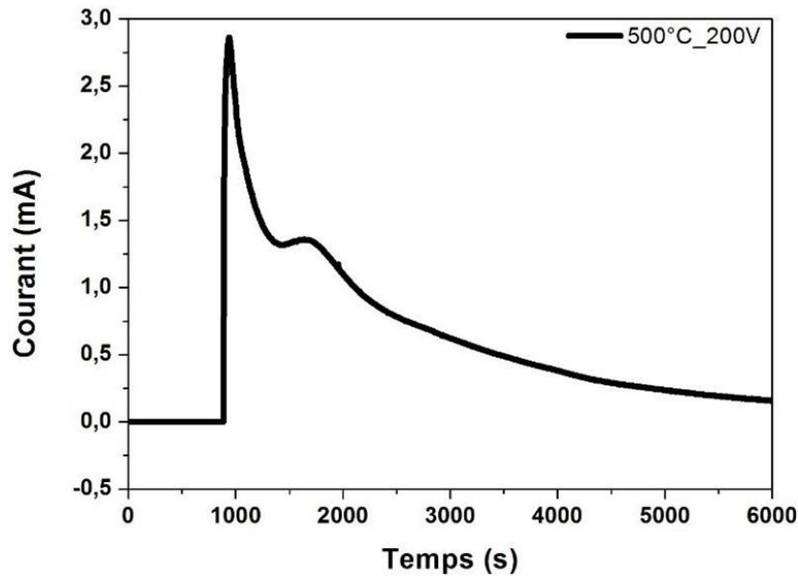


Figure 68 : profil du courant de poling (500 °C, 200V) en fonction de la durée du traitement

L'enregistrement de la réponse électrique des substrats revêtus d'or pendant le poling thermique permet donc de s'assurer de la diffusion des ion d'or de la couche déposée dans le verre mais le profil de concentration des ions Au^{3+} et la profondeur de diffusion ne sont pas accessibles. Des analyses supplémentaires ont donc été nécessaires.

1.2. Profils SIMS

La spectroscopie SIMS (chapitre 2, paragraphe II.2) permet d'accéder au profil et à la profondeur de pénétration des ions dopants dans le verre avec une résolution de quelques nm. Cette profondeur nous intéresse en particulier pour savoir si la pénétration du laser (estimée à quelques μm) couvre la zone de diffusion des ions d' Au^{3+} et pour s'assurer de la localisation des ions d' Au^{3+} au voisinage de la surface ; condition nécessaire pour l'application capteur à effet SERS visée. Les résultats n'étaient pas disponibles au moment de la rédaction de l'article présenté en fin de ce chapitre, je résume dans ce paragraphe les principaux résultats obtenus par Cinzia Sada, de l'Université de Padoue et Elti Cattaruzza de l'Université Ca'Foscari de Venise.

La Figure 69 montre les profils de concentration des différentes espèces chimiques obtenus avec un échantillon traité par poling thermique (400°C, 200 V).

Une région fortement appauvrie en ions Na^+ se forme pendant le poling au voisinage de la surface du verre, entre 50 et 250 nm approximativement. Les ions Au^{3+} se localisent essentiellement dans cette zone, ce qui confirme que le poling thermique consiste en un échange ionique entre ces deux espèces. La profondeur maximale de pénétration des ions Au^{3+} est de l'ordre de 300 nm et varie peu avec les paramètres de poling, si ces derniers sont correctement choisis pour que la diffusion se produise, c'est-à-dire une température et une tension supérieures à 400°C et 200 V respectivement. Cette invariance de la profondeur de pénétration avec les paramètres du poling thermique traduit la limitation du coefficient de

diffusion des ions Au^{3+} , lui-même limité par la gamme de température et de champ électrique appliqués.

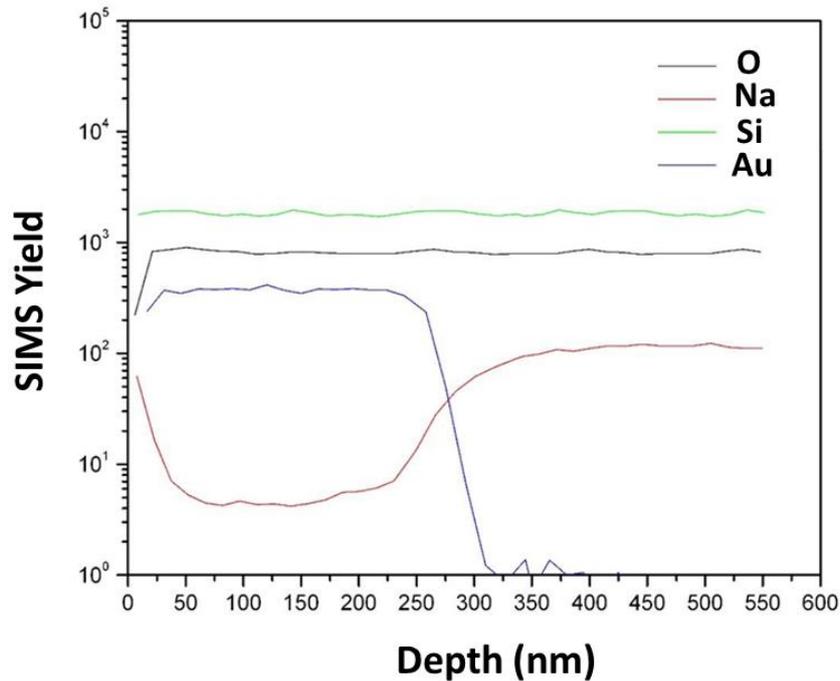


Figure 69: profils de concentration mesurés par SIMS de l'oxygène (O), du silicium (Si), de l'or (Au), et du sodium (Na) pour un verre traité par poling thermique (400°C, 200 V)

L'étude menée par Cinzia Sada a également montré des variations dans les profils de concentration des ions Au^{3+} mesurés en différents points de la surface du verre traité par poling thermique. Plusieurs causes contribuent à ces inhomogénéités : un mauvais contact ohmique entre les électrodes et les deux faces de la lame de verre traitée, la faible adhérence et des variations d'épaisseur de la couche d'or déposée par évaporation thermique. J'ai choisi de polir avec soin des électrodes en acier inox pour améliorer le contact ohmique et limiter l'influence de ce paramètre sur le profil de concentration des ions Au^{3+} . En revanche, l'inhomogénéité de l'épaisseur de la couche d'or et sa faible adhérence sont liées à la technique de dépôt utilisée, de sorte que ces deux paramètres sont très probablement responsables des inhomogénéités observées.

Bien que peu approfondie, cette étude SIMS a permis de montrer que la profondeur de pénétration des ions Au^{3+} dans le verre est du même ordre de grandeur que celle du laser à 244 nm, utilisé a posteriori pour faire croître les nanoparticules d'or. Les inhomogénéités observées sur la surface de la lame de verre traitée imposeront néanmoins de "bien choisir" la zone d'insolation pour que la croissance des nanoparticules d'or soit efficace.

I.3. Mesures d'absorption optique des lames traitées par poling thermique

L'incorporation des ions Au^{3+} par poling thermique s'accompagne nécessairement d'une réorganisation structurale du verre, due à la diffusion des différentes espèces chimiques

(Figure 69). Si la température de poling est trop élevée, la précipitation des ions Au^{3+} en nanoparticules de quelques nanomètres de diamètre peut se produire et se caractérise par une couleur rosâtre due à la résonance plasmon de ces nanoparticules [3]. La formation de telles nanoparticules pendant le poling thermique n'est pas adaptée à la détection par effet SERS, qui est l'application visée dans le cadre de ce travail. Nous souhaitons que la précipitation des ions Au^{3+} en nanoparticules de grande taille, c'est-à-dire de diamètres de plusieurs dizaines de nanomètres, soit obtenue par insolation laser à 244 nm du verre traité par poling thermique. J'ai donc effectué des mesures par spectroscopie d'absorption pour m'assurer que des nanoparticules d'or ne se sont pas formées pendant le poling thermique, même si les différents échantillons semblaient transparents, suggérant l'absence de phénomènes d'agrégation importants. Les spectres d'absorption mesurés pour différentes conditions de poling thermique sont présentés sur la Figure 70.

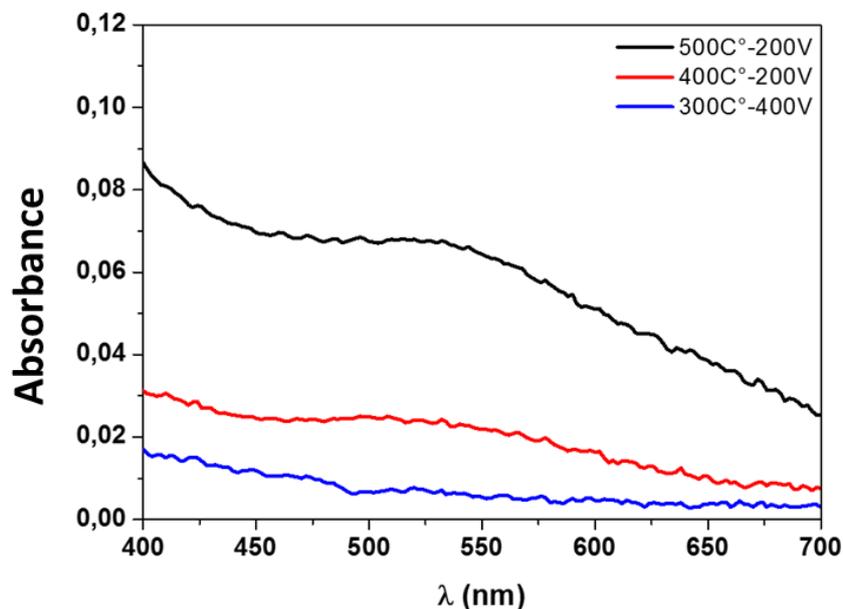


Figure 70 : absorbances mesurées à travers des lames de verres dopées par des ions Au^{3+} pour différentes conditions de poling thermique. La référence des spectres est mesurée sur une zone vierge de la lame de verre

Il apparaît clairement qu'une température de poling modérée (300°C) n'induit aucune bande d'absorption due à la résonance plasmon des nanoparticules d'or, malgré une tension appliquée élevée (400 V). Quand la température de poling thermique augmente, une bande d'absorption apparaît, centrée autour de 530 nm, attribuée à la résonance plasmon de nanoparticules d'or [3], dont l'intensité augmente avec la température. Il faut signaler que j'ai dû diminuer la tension appliquée pour les températures de 400°C et 500°C, afin d'éviter le "claquage électrique" (court-circuit) de la lame de verre. La formation de nanoparticules d'or pendant le poling thermique n'apparaît que pour les plus fortes températures de poling et reste très limitée. Les nanoparticules d'or, dont nous exploitons les propriétés pour la détection via l'effet SERS, sont donc formées quasi-uniquement pendant l'insolation laser.

Les mécanismes de croissance des nanoparticules sont décrits en détails dans la publication de fin de chapitre.

II. Influence des différents paramètres de l'insolation laser sur la croissance des nanoparticules d'or

II.1. Effet de la puissance laser

La Figure 71 montre des clichés de microscopie optique en réflexion d'un trait laser inscrit avec différentes puissances laser et une très faible vitesse de déplacement de l'échantillon sous le spot laser (400 $\mu\text{m/s}$). La coloration rose observée confirme la formation de nanoparticules d'or pendant l'insolation laser [3], quelle que soit la puissance utilisée. L'inhomogénéité des traits s'explique par l'inhomogénéité de la répartition des ions Au^{3+} , comme indiqué dans le paragraphe précédent. La largeur de la zone colorée en rose, dans laquelle se forment essentiellement les nanoparticules d'or, augmente sensiblement avec la puissance laser, alors que la taille du faisceau laser reste évidemment inchangé. Le diamètre de ce dernier est estimé à (6 ± 1) μm . Si l'élargissement des traits avec la puissance peut sembler intuitivement logique, son origine physique reste à déterminer.

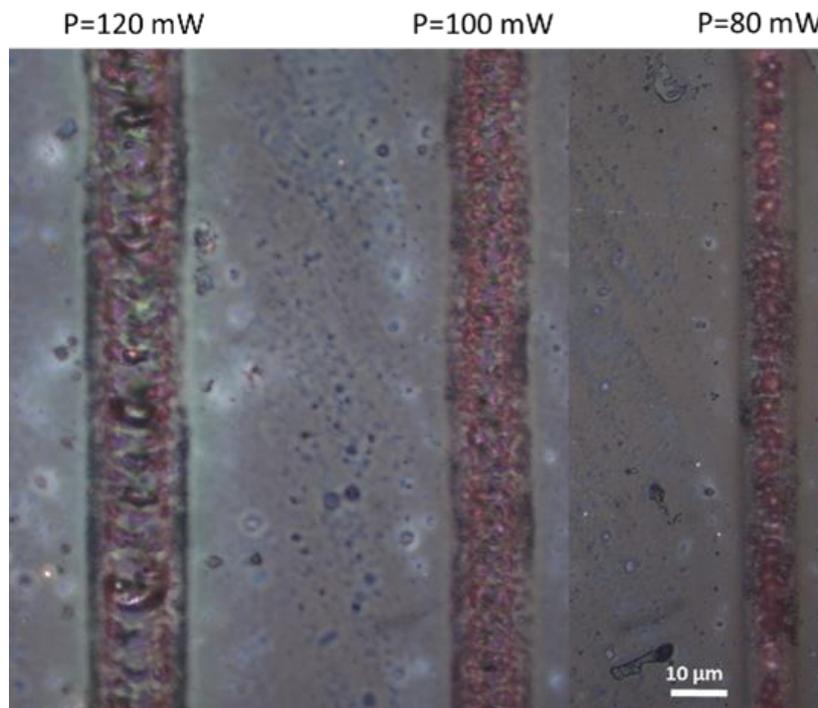


Figure 71 : clichés de microscopie optique de traits inscrits pour trois puissances laser sur une lame de verre. La vitesse de déplacement de la lame sous le spot laser est constante (400 $\mu\text{m/s}$)

Les travaux antérieurs sur l'argent ont permis de montrer que la forte absorption du laser à 244 nm conduit à la formation d'une phase de verre fondu, dans les mêmes lames de verres échangées à l'argent [11]. Les calculs de température présentés dans le chapitre 3 (paragraphe IV.4) ont révélé que la température du verre pendant l'insolation excède largement sa

température de transition vitreuse T_G pour des puissances allant de 70 mW à 100 mW, de sorte que le profil de hauteur d'un spot laser est celui d'une gouttelette de verre fondu. La Figure 72 montre ces mêmes calculs de température pour des puissances laser correspondant à celles utilisées dans le cas de l'or (de 80 à 120 mW).

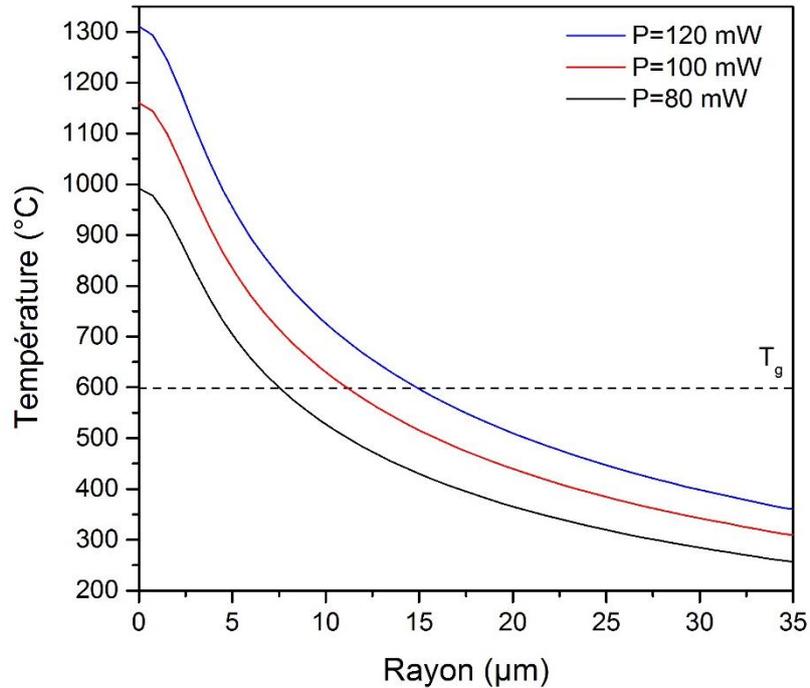


Figure 72 : distribution de température en régime stationnaire dans un spot laser, calculée pour trois puissances lasers différentes, dans un verre échangé à l'argent. L'axe des abscisses représente la distance depuis le centre du spot ; le trait en pointillés représente la température de transition vitreuse T_g de nos verres (598 °C)

Les résultats de la Figure 71 concernent des spots lasers dans un verre échangé à l'argent alors que ceux de la Figure 71 sont relatifs à des traits inscrits dans un verre dopé avec des ions Au^{3+} par poling thermique. La correspondance entre les observations au microscope et les calculs de température n'est donc pas directe mais plusieurs observations permettent d'établir une bonne corrélation entre les deux : (i) les puissances lasers utilisées sont identiques; (ii) la très faible vitesse de déplacement (400 $\mu\text{m/s}$) utilisée pour inscrire les traits laser permet de se rapprocher des conditions de régime stationnaire nécessaire au calcul de la température ; (iii) le dopage du verre sodocalcique par des ions Ag^+ ou Au^{3+} ne modifie pas l'absorption de la matrice vitreuse à 244 nm, puisqu'aucun de ces ions ne possède de transition correspondant à cette longueur d'onde. Il apparaît donc légitime de comparer directement les figures 70 et 71. Les calculs de température montrent une forte augmentation de la température maximale atteinte au centre des spots, et donc au centre des traits, ainsi qu'un élargissement de la zone de verre fondu avec la puissance laser. Si l'on définit cette zone comme étant celle où règne une température supérieure à la température de transition vitreuse T_G , la largeur de la zone fondue est estimée à 8, 11 et 15 μm pour une puissance laser de 80, 100 et 120 mW respectivement. Ces largeurs sont en très bon accord avec les valeurs mesurées sur le cliché de la Figure 71. La forte augmentation de température pendant l'insolation est donc

responsable de l'élargissement des traits laser avec la puissance d'insolation. La coloration rose due aux Nps d'or [3] est localisée dans la zone de verre fondu, dans laquelle la viscosité réduite, par rapport à celle du verre "solide", permet aux atomes d'or de diffuser pour précipiter en Nps. Le mécanisme de réduction des ions Au^{3+} en atomes est discuté dans la publication de fin de chapitre

Bien que très qualitatif, l'examen des clichés de la Figure 71 ne montre pas de réelle évolution de la coloration rose avec la puissance laser utilisée, ce qui semble indiquer que la concentration des nanoparticules d'or n'évolue pas. Une approche plus quantitative est cependant nécessaire pour le confirmer. La Figure 73 montre les clichés MEB des traits lasers étudiés précédemment, sur lesquels l'élargissement avec la puissance laser est clairement visible (Figure 73 a), b) et c)). La surface du centre des traits est couverte d'aspérités dans lesquels les nanoparticules d'or apparaissent (Figure 73 d), e) et f)). Leur formation est due à des projections de verre fondu pendant le déplacement du laser. De très petites fluctuations du pointé du laser pendant l'insolation contribuent également à leur formation. La taille de ces aspérités est de l'ordre du micromètre pour 80 mW et augmente avec la puissance du laser. À 120 mW, des cratères sont ouverts et atteignent 2 μm . Un zoom à l'intérieur des cratères (traits insolés à 100 mW et à 120 mW) montre des nanoparticules d'or de diamètre de l'ordre de 40 nm, avec une distribution de taille assez large (Figure 73 g) et h)). Nous pouvons également apercevoir de nombreuses particules de taille inférieure à 10 nm, non résolues sur les clichés. Les nanoparticules d'or se forment donc au voisinage très proche de la surface du verre et la formation des cratères pendant l'insolation laser permet de les révéler. Comme la formation et l'aspect des cratères sont aléatoires, l'examen systématique des clichés MEB pour les différentes puissances laser n'est pas aisé. La seule tendance générale que l'on peut dégager est une concentration des nanoparticules d'or plus faible pour la plus faible puissance laser. En revanche, la taille et la distribution de taille sont sensiblement les mêmes pour les deux puissances les plus élevées (100 mW et 120 mW).

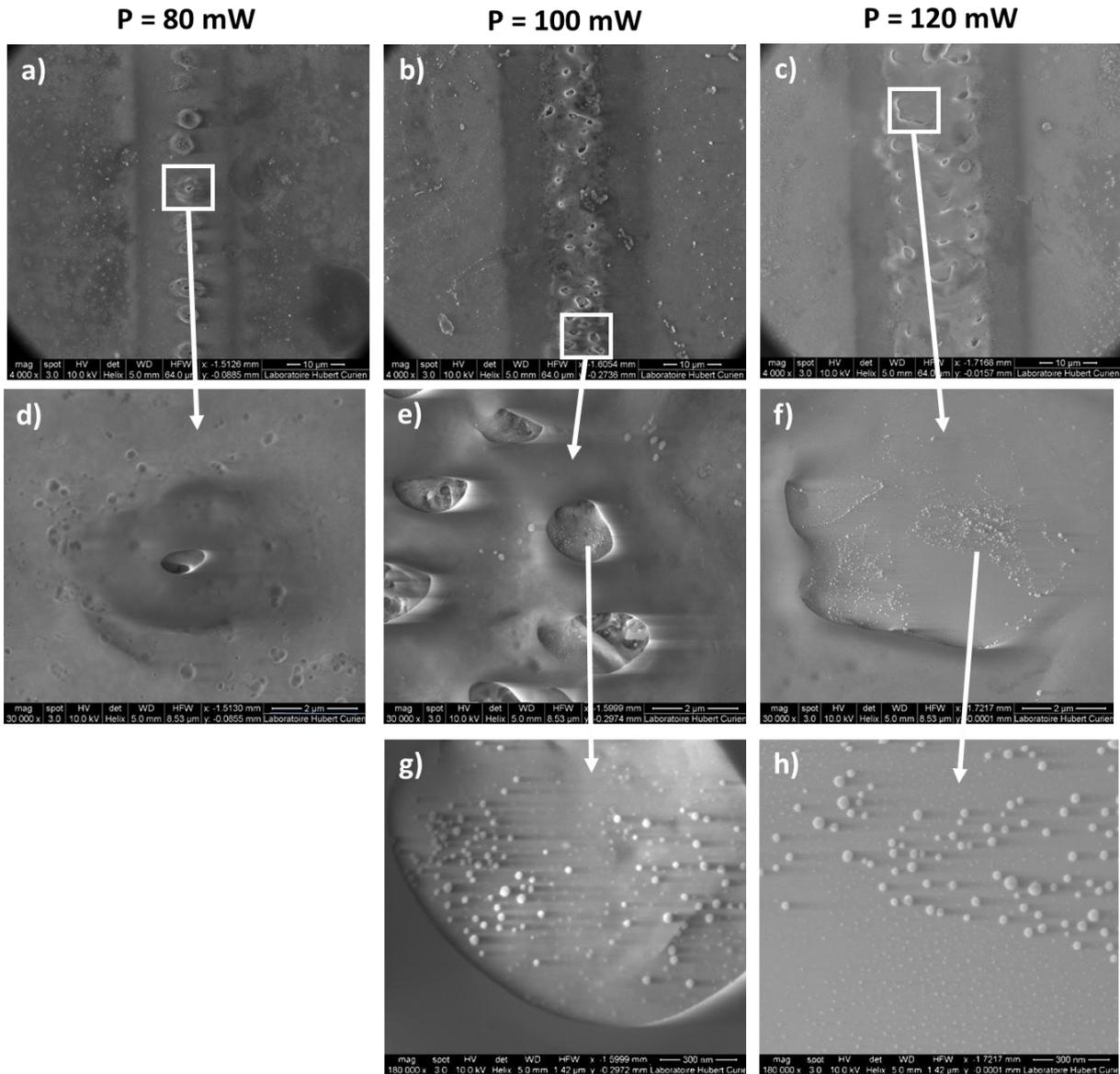


Figure 73 : images MEB des traits lasers présentés sur la Figure 71 : a), b) et c) : vue globale des traits ; d), e) et f) : zoom sur la partie centrale des traits ; g) : zoom dans l'un des cratères (100 mW) ; h) : zoom dans l'un des cratères (120 mW) qui montrent les nanoparticules d'or..

La spectroscopie d'absorption a permis de confirmer cette évolution : la Figure 74 montre les spectres d'absorption mesurés au centre des traits laser (a) et sur les bords (b) avec une résolution latérale de 5 μm . La large bande d'absorption centrée autour de 530 nm est attribuée à la résonance plasmon des nanoparticules d'or [3]. L'amplitude de l'absorbance au centre des traits augmente quand la puissance laser varie de 80 à 100 mW puis sature, alors que sa largeur reste presque constante. La réduction plus efficace des ions Au^{3+} en atomes explique cette évolution. Cette évolution confirme les observations faites sur les clichés MEB de la Figure 73. Sur les bords des traits (Figure 74 b), la même bande d'absorption centrée autour de 530 nm est mesurée, son amplitude et sa largeur restent constantes, quelle que soit la puissance laser utilisée. Des nanoparticules d'or se forment donc également sur les bords des traits, en dehors de la zone de verre fondu, mais la très faible amplitude de la bande

d'absorption due à leur résonance plasmon indique une très faible concentration. Leur taille n'a pas pu être déterminée via des observations MEB car elles ne sont pas visibles sur les clichés, indiquant qu'elles sont localisées sous la surface du verre. La température atteinte sur les bords des traits est trop faible pour augmenter sensiblement la mobilité des atomes d'or réduits par le laser, ce qui explique l'effet limité de la puissance laser sur la croissance de ces nanoparticules.

Il faut noter que, au-delà de 600 nm, dans le cas de certaines conditions d'insolation, les signaux enregistrés par le μ -spectromètre étaient très faibles, rendant l'analyse de l'absorbance non significative.

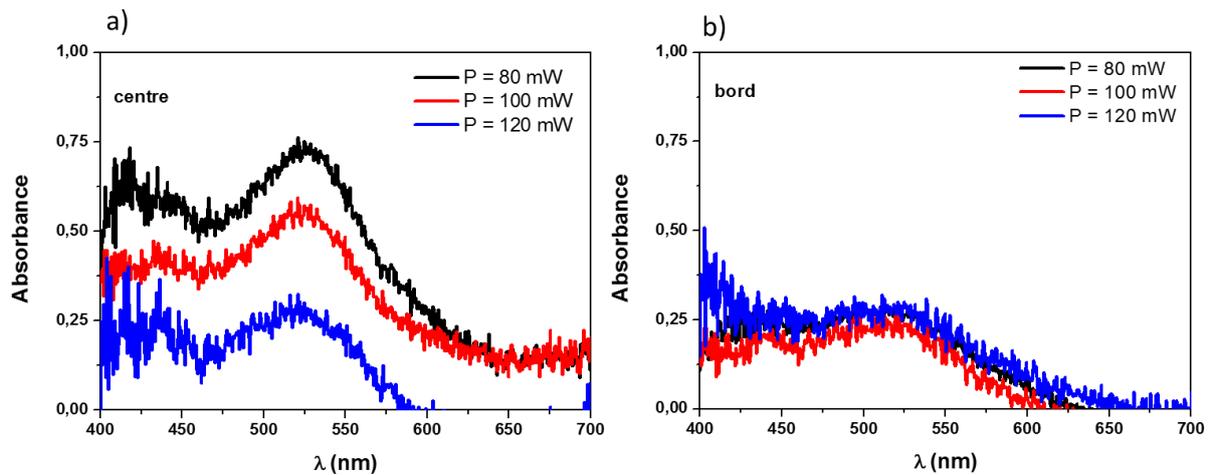


Figure 74 : absorbances mesurées à travers des traits insolé avec différentes puissances laser dans un verre dopé or par poling thermique : (a) dans la zone centrale , (b) sur le bord des traits. La vitesse d'insolation est constante ($v=400 \mu\text{m/s}$)

II.2. Influence de la vitesse d'insolation laser

La Figure 75 montre l'influence de la vitesse d'insolation laser sur l'aspect des traits, observés par microscopie optique en réflexion.

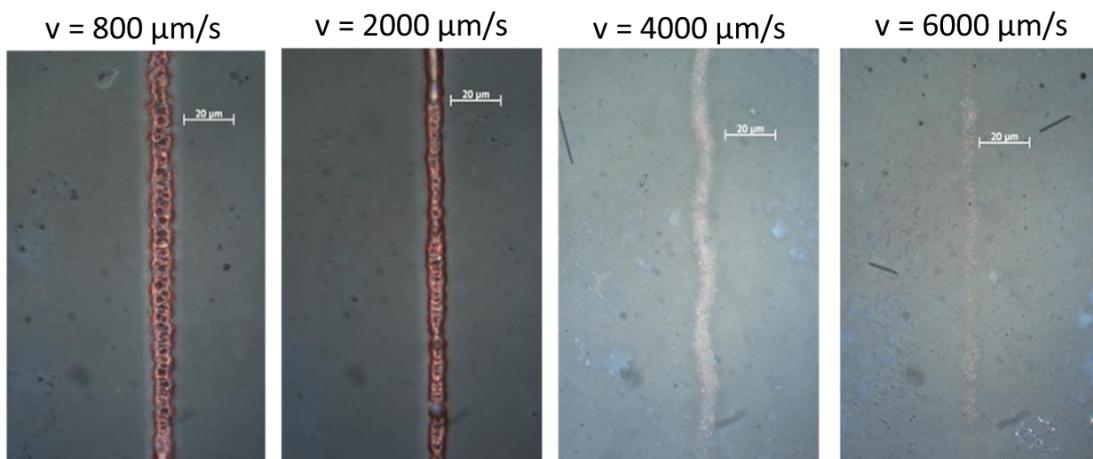


Figure 75 : clichés de microscopie optique de traits inscrits pour quatre vitesses d'insolation différentes. La puissance laser est constante ($P=80 \text{ mW}$)

Il apparaît nettement que la vitesse d'insolation affecte fortement à la fois la largeur et la coloration des traits : quand la vitesse augmente de 800 à 2000 $\mu\text{m/s}$, la largeur de la zone affectée se réduit de moitié. Quand la vitesse d'insolation atteint 6000 $\mu\text{m/s}$, la surface de verre n'est quasiment pas modifiée. Simultanément, la coloration de la zone insolée varie du rose foncé au rose très clair, que l'on distingue à peine. La spectroscopie d'absorption confirme quantitativement ces observations (Figure 76) : l'absorption dans la zone centrale (a) due à la résonance plasmon des nanoparticules d'or augmente très nettement quand la vitesse d'insolation diminue. Pour la vitesse la plus élevée, la bande d'absorption due à la résonance plasmon disparaît pratiquement. Sur les bords du trait (b), le comportement est similaire à celui reporté sur la Figure 74 : les spectres d'absorption sont identiques, avec une bande d'absorption due à la résonance plasmon peu intense, quelle que soit la puissance utilisée. Seule la vitesse la plus élevée ne permet pas de créer des nanoparticules d'or dans cette région du trait.

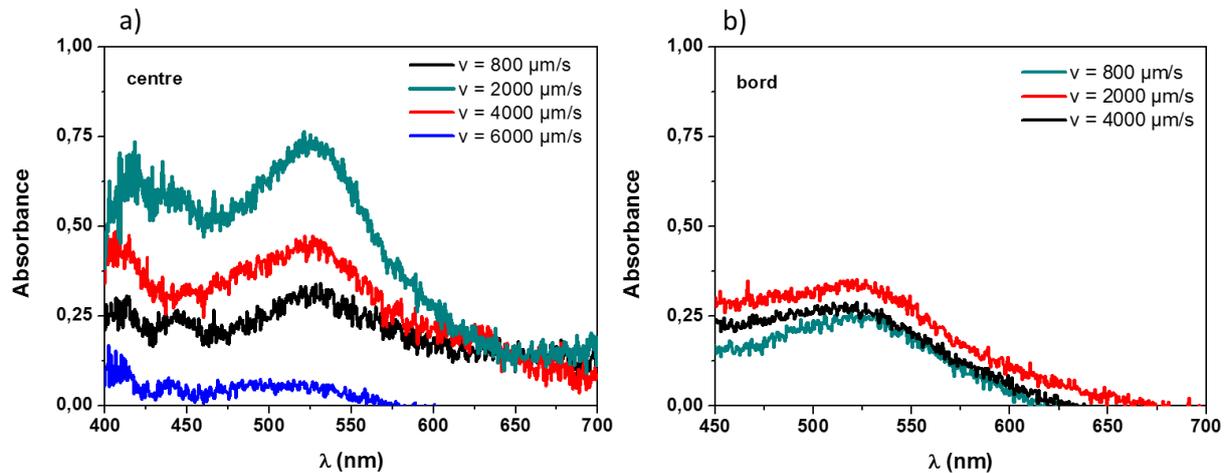


Figure 76 : absorbances mesurées à travers des traits insolés avec différentes vitesses d'insolation laser dans un verre dopé or par poling thermique : (a) dans la zone centrale ; (b) sur le bord des trait. La puissance d'insolation est constante (80 mW).

Cette étude sur l'influence des paramètres d'insolation laser sur la croissance des nanoparticules d'or m'a permis de déterminer les paramètres optimaux pour que ces nanoparticules soient adaptées à la détection par effet SERS. Une vitesse d'insolation lente et une puissance laser relativement élevée permettent de faire croître des nanoparticules concentrées, caractérisées par une résonance plasmon intense. J'ai pu montrer qu'il n'est cependant pas nécessaire d'utiliser une puissance trop élevée car l'intensité de la résonance plasmon sature assez rapidement avec la puissance, ce qui permet de ne pas trop endommager la surface du futur substrat SERS. Au-delà de cet aspect sur la préparation d'un substrat efficace, cette étude a permis de montrer que l'énergie laser déposée conditionne la formation des nanoparticules d'or dans les échantillons traités par poling thermique. Cette dépendance en fonction de l'énergie laser nécessiterait une étude plus approfondie, qui sort du cadre de la publication de fin de chapitre. Ces résultats se rapprochent de ceux obtenus avec des verres échangés à l'argent (chapitre 3, paragraphe IV).

Pour conclure ces paragraphes I et II, la préparation de substrats SERS efficaces pour la détection d'espèces très peu concentrées requiert tout d'abord de doper le verre par poling thermique. L'étude sur l'influence des paramètres du poling thermique (tension et température) a montré que ces paramètres n'influencent que très peu la concentration en ions Au^{3+} au voisinage de la surface. Il "suffit" donc de 'poler' le verre puis de l'insoler dans des conditions raisonnables de puissance laser et vitesse de déplacement pour obtenir un substrat SERS efficace. Les résultats obtenus sont détaillés et situés dans le contexte de la littérature dans la publication de fin de chapitre. Ils sont très encourageants, en terme de sensibilité et de seuil limite de détection.

III. Cas particulier du co-dopage des ions d'or et d'argent dans nos verres

J'ai également tenté de co-doper un verre avec des ions Ag^+ , par échange ionique, puis avec des ions Au^{3+} , par poling thermique. Une couche d'or a été déposée par évaporation thermique après l'échange à l'argent. Par manque de temps, l'étude a été beaucoup moins approfondie que pour le dopage simple, mais des résultats probants ont été obtenus et publiés [15]. Je présente dans ce paragraphe les mesures SIMS qui ont permis de confirmer l'efficacité du co-dopage. Il faut noter que les mesures du courant de poling ne sont pas exploitables dans ce cas car la mobilité des ions Ag^+ pendant le poling thermique complique fortement l'interprétation des profils de courant. La Figure 77 montre le profil de concentration des différentes espèces présentes dans le verre co-dopé.

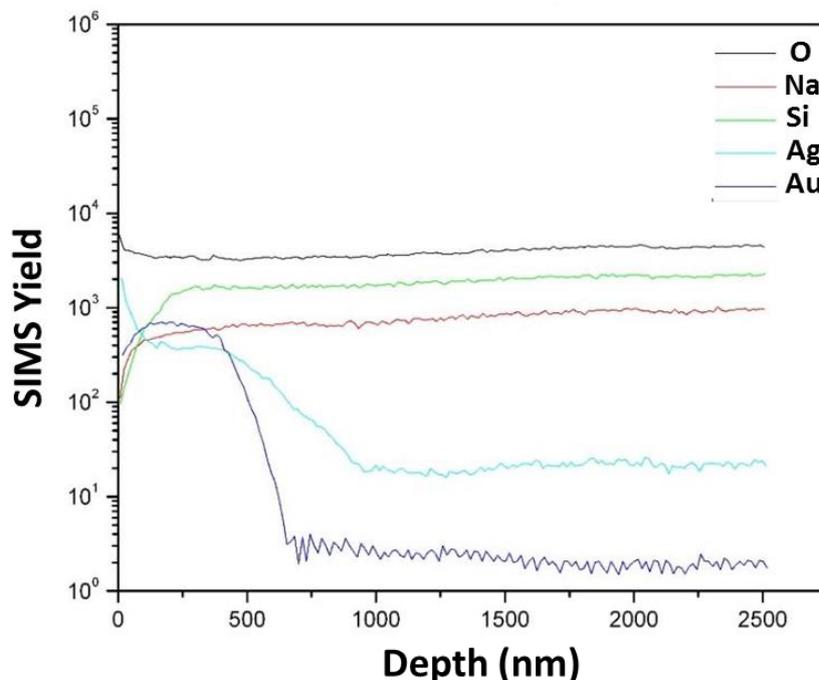


Figure 77 : profils de concentration mesurés par SIMS de l'oxygène (O), du silicium (Si), de l'or (Au), de l'argent (Ag) et du sodium (Na) pour un verre traité échangé à l'argent puis traité par poling thermique (400 °C, 300 V)

Les profils de concentration des deux ions dopants sont assez similaires en termes de localisation sous la surface du verre, même si les ions Ag^+ sont beaucoup plus présents à la surface du verre que les ions Au^{3+} . Les profondeurs de pénétration respectives de ces deux types d'ions sont du même ordre de grandeur, une nouvelle fois, que la profondeur de pénétration du laser. Ce résultat laisse augurer la possibilité de former des nanoparticules des deux types ou/et des nanoparticules alliées par insolation laser.

L'ensemble des résultats obtenus est présenté dans la publication qui suit. Ce travail mérite une étude beaucoup plus détaillée, qui sera entreprise dans les mois qui viennent.

Growth of Gold Nanoparticles in a Glass Matrix by Continuous Laser Irradiation for Efficient Surface Enhanced Raman Scattering

Rim Faraj,* François Goutaland, Nadège Ollier, Elti Cattaruzza, and Francis Vocanson

The synthesis of a soda-lime glass doped by gold nanoparticles (Nps) is achieved using successively thermal poling and continuous wave (cw) ultraviolet (UV) laser exposure. The formation of gold Nps is undoubtedly proved by an absorption band characteristic of their surface plasmon resonance (SPR), and by scanning electron microscopy, which reveals Nps of about 40 nm in diameter, located in the very near surface region of the glass. Absorption spectroscopy also suggests the formation of bimetallic silver-gold Nps in systems prepared by using thermal poling and laser exposure of a glass previously doped by silver ions using ion exchange. Finally, the low detection limit of Rhodamine 6G (R6G) measured by surface-enhanced Raman spectroscopy proves the potential of our gold-doped glass as an efficient Raman substrate, which offers an alternative to silver Nps doped glass.

and affordable. Another key property is the periodic arrangement of the scattering centers, and it is reasonable to assume that the laser exposure leads to some kind of periodicity at the glass surface in our case, as previously observed for silver-doped glass.^[2] In this context, soda-lime glass containing metallic Nps has been highly appreciated as host matrix mainly for Ag Nps, since large amounts of silver ions can be incorporated within the soda-lime glass through the ion exchange technique.^[2] Appropriate thermal or laser annealing allow their precipitation into Nps, which can be utilized for SERS applications.^[1] However, Ag Nps suffer from oxidation, which can affect the SERS response^[3] while Au Nps remain insensitive to oxidation and offer good biocom-

1. Introduction

Metallic nanoparticles (Nps) have drawn considerable attention mainly because of their strong and size-dependent surface plasmon resonances (SPR). Considering gold (Au) and silver (Ag) Nps dispersed in a transparent dielectric matrix, their resonance frequency falls into the visible range, leading to an absorption band due to their SPR. Among their various promising applications, both Au and Ag Nps are attractive toward sensitive detection through the surface enhanced Raman spectroscopy (SERS).^[1] The major requirements of the host matrix, in which the metallic Nps are embedded, demand good optical quality and mechanical stability, and should be portable

patibility.^[4] The ion exchange technique is ineffective when dealing with Au³⁺ ions, due to their trivalent character, which mainly explains that glass substrates doped by Au Nps have not been investigated toward SERS applications, despite their attractiveness. This problem can be resolved by use of the Field-Assisted Solid-State Ion Exchange (FASSIE) technique, which has shown its efficiency to dope soda-lime glasses by Au³⁺ ions.^[5]

In this work, we have used the FASSIE process as a first step to obtain a gold-doped nanocomposite soda-lime glass. Based on previous works with silver-doped similar glass,^[2] we have achieved the precipitation of the Au³⁺ ions by use of a continuous wave (cw) ultraviolet (UV) laser exposure emitting at 244 nm. The efficiency of the FASSIE technique is demonstrated by recording the evolution of the electrical current through the glass sample when processing the glass. Subsequent laser exposure leads to the formation of Au Nps, characterized by absorption measurements, optical microscopy and scanning electron microscopy (SEM). Au Nps of mean diameter around 40 nm are observed on the surface. A SPR band centered at around 530 nm qualitatively characterizes the presence of Au Nps.^[6] We then present some preliminary results concerning the co-doping of glass with both Au and Ag Nps. Classical silver-sodium exchange and FASSIE have been successively used to dope the glass by silver and gold ions, respectively, while subsequent laser exposure allowed their precipitation into Nps. Absorption spectroscopy shows that pure Ag Nps and Ag-Au alloy Nps have been formed inside the glass.

Dr. R. Faraj, Dr. F. Goutaland, Dr. N. Ollier, Prof. F. Vocanson
Hubert Curien Laboratory
University of Lyon
UJM-Saint-Etienne, CNRS, IOGS
18 Rue du Professeur Benoit Lauras, F-42023 Saint-Etienne, France
E-mail: rim.faraj@univ-st-etienne.fr

Prof. Cattaruzza
Dipartimento di Scienze Molecolari e Nanosistemi
Università Ca' Foscari Venezia
via Torino 155/b, I-30172 Venezia-Mestre, Italy

 The ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under <https://doi.org/10.1002/pssa.201800548>.

DOI: 10.1002/pssa.201800548

Finally, the SERS efficiency of our gold-doped glass substrates has been investigated, using Rhodamine 6G (R6G) as analyte, and a detection limit of 10^{-8} M has been obtained, typical of the best recent limits reported in the literature dealing with glass active SERS substrates containing Ag Nps^[7] for which oxidation remains disadvantageous.

2. Experimental Section

2.1. Thin Film Deposition

Commercial soda-lime glass slides of 1 mm thickness have been used as substrate to be doped by Au Nps, using a solid-state gold film deposited on the glass surface as the dopant source. Prior to the deposition of the dopant layer, the substrate is properly cleaned in a number of processes to obtain a good adhesion of the metallic layer and to prevent any contamination of the surface. In this way, the glass slides were cleaned for 10 min in two successive acetone and ethanol ultrasonic baths before being rinsed by flooding with distilled water. Gold films of 100 nm thickness have then been deposited onto the surface of the soda-lime glass slides by thermal evaporation.

2.2. Doping the Glass with Gold Ions

We have used the FASSIE technique to dope the glass slides by Au^{3+} ions. The experimental setup is depicted in **Figure 1**. This technique consists in applying an electric field to the glass on which a gold layer has been deposited, while heating in an electrical furnace. This allows the diffusion of Au^{3+} ions in the very near glass surface.^[8] The glass slide is sandwiched between two steel electrodes plates, with the face covered by the gold layer connected to the anode (positive pole). The experimental setup is thus rather simple but a particular attention has to be paid to the flatness of the steel electrodes to ensure good electrical contact between them and the glass surfaces. The steel electrodes have therefore been

carefully polished before being used. A hard iron plate of sufficient thickness and mass has also been placed on the side of the anode to increase this contact by applying an additional pressure. The whole setup was placed in an oven whose side was drilled to allow the electrical connection between the electrodes and the high voltage power supply. An ammeter was used to record the evolution of the current with the poling. Different sets of samples were prepared at temperatures ranging from 400 to 500 °C, with electric field values across the samples ranging from 200 to 300 V mm^{-1} , and the process duration time was 1h30.

The same process has been used with glass slides which have been previously submitted to silver ion exchange, by immersion of the soda-lime glass slides into molten salts of molar concentration 0.1% AgNO_3 in NaNO_3 , for 10 min at 340 °C. This technique allows the incorporation of silver ions in the glass, with a concentration profile which decreases from the glass surface over a width of 8 μm .^[9] Using successively these two techniques leads to a glass doped with both silver and Au^{3+} ions near the glass surface.

2.3. Growth of Nanoparticles

Once the glass doped with metallic ions, a cw UV laser at 244 nm has been used to grow metallic Nps. The laser was tightly focused on the surface with a $\times 5$ UV microscope objective, leading to laser power density ranging from 280 to 420 kW cm^{-2} . No damage on the glass surface has been observed using this range of laser power density. The glass samples were displaced with a controlled speed (ranging from 400 to 4000 $\mu\text{m s}^{-1}$) under the laser beam using a 3D-translation stage to write damaged planes which consist in parallel lines written with appropriate line spacing to get a quite large surface ($5 \times 5 \text{ mm}^2$) covered by metallic Nps over which absorption spectroscopy can be performed. Laser spots have also been inscribed at the glass surface with controlled exposure time to perform SEM measurements. More explanations on the Nps growth mechanisms are presented and analyzed in section 3.

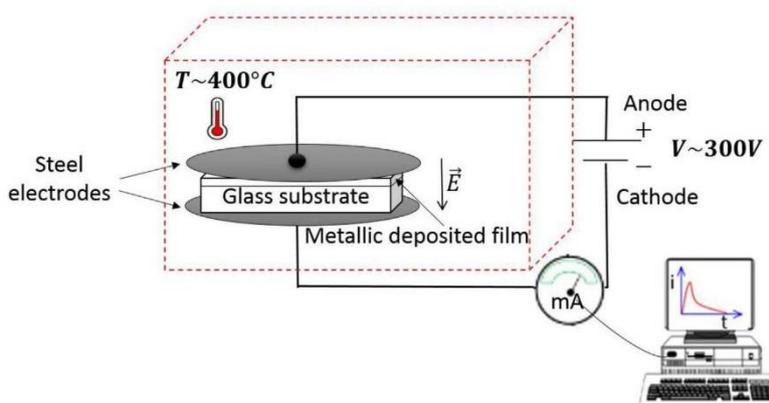


Figure 1. Simplified diagram of the experimental device of FASSIE technique.

2.4. Sample Characterizations

The FASSIE efficiency has been estimated by measuring the current through the glass sample, due to ionic displacements of different species within the glass. The evolution of the current with the FASSIE process duration time reflects the ionic transport of different species within the sample, which in turn asserts the diffusion phenomenon.^[10]

The metallic Nps have been characterized by several experimental ways. The irradiated surface was first observed with an optical microscope, which allows the observation of the characteristic coloration of the glass due to the SPR of the metallic Nps. This first analysis gives a rough indication about the efficiency of the laser exposure to grow Au NPs. SEM was used to much deeper investigation about the size and concentration of the metallic Nps. The resolution of the SEM allows to clearly observing Nps of minimum diameter of 10 nm.

Optical absorption spectra of the glass samples doped by metallic Nps have been measured with a Perkin Elmer lambda 900 UV-vis spectrophotometer across the damaged planes mentioned above, in the 380–800 nm spectral range. A non-exposed part of the glass was used to record the baseline so that differential absorption measurements have been performed to highlight the Au NPS contribution to the absorption spectrum. The effect of the FASSIE process only on the absorption spectrum has also been measured by using a virgin glass as a reference.

2.5. Gold SERS-Active Substrates

Laser spots of about 10 μm diameter have been inscribed at the surface of the glass slides previously submitted to the FASSIE process, with a laser power density of 350 kW cm^{-2} , to grow Au Nps. Glass samples embedded by Au Nps were immersed for 1 h in liquid solutions containing diluted R6G aqueous solutions of concentration lying between 10^{-6} and 10^{-8} M.

Unpolarized micro-Raman experiments were carried out in backscattering configuration at room temperature, using a confocal spectrometer (Labram Aramis) equipped with a 633 nm laser focused at the glass surface by a $\times 50$ microscope objective. The laser power density was set at 160 W cm^{-2} to avoid any deterioration of the molecules to be detected or of the Au Nps. The spectral resolution of the setup is of about 2 cm^{-1} .

3. Results and Discussion

After the FASSIE process, the traces of the gold layer remaining on the glass slide have been removed by mechanical rubbing. The processed samples looked transparent, suggesting that the penetrated gold-related species diffused into the glass did not undergo aggregation phenomena. The **Figure 2** displays the evolution of the current with the FASSIE duration time, for three different experimental conditions, varying both the voltage and the temperature. Similar curves have been already reported and fully explained in the literature^[5,10] so that we will only briefly summarize the main mechanisms which occur during the FASSIE process. Curves are characterized by two peaks whose

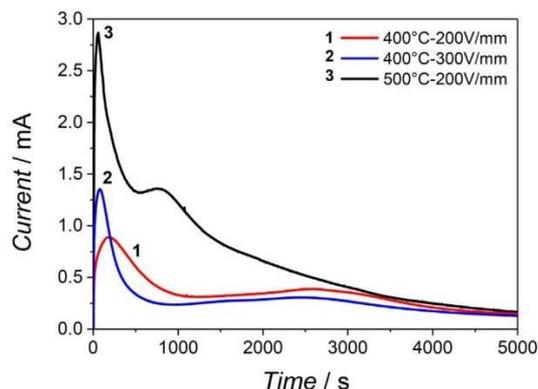


Figure 2. Current evolution with the FASSIE process duration for three different sets of high voltage and temperature parameters.

positions depend on the experimental conditions. The first sharp peak is attributed to the swift motion of the sodium ions in the glass toward the cathode (**Figure 3a**). The much broader and far less intense second peak is due to the oxidation of the gold dopant layer, which results in the diffusion of the Au^{3+} ions. The penetration of Au^{3+} ions is achieved through the oxidation of the gold layer (**Figure 3b**). The Na^+ ions, whose mobility in the glass is strongly enhanced by the high temperature, move toward the cathode, which leads to a space-charge distribution in the glass, compensated by the displacement of the non-bridging oxygen toward the anode. An Au_2O_3 oxide layer is thus formed at the interface between the metal and the glass.^[11] This layer acts as the source of Au^{3+} ions, which diffuse within the very near surface of the glass, over a width of a few hundred of nanometers.^[8,12–13]

The different curves in the **Figure 2** give evidence that these mechanisms depend on the applied voltage and on the temperature.

Let us first investigate the influence of the applied voltage on the Na^+ and Au^{3+} ions diffusion during the FASSIE process, by comparing curves 1 and 2 in **Figure 2**. Increasing the applied voltage for a fixed temperature results mainly in an enhanced efficiency of the Na^+ ions diffusion, as shown by the increased amplitude, by about 0.46 mA, of the corresponding peaks. The increased applied voltage leads also to the speed-up of the Na^+ ions diffusion across the glass, as shown by the 100 s delay between the two corresponding peaks. These results can be explained by the enhancement, with the applied voltage, of the attraction force, which drives the Na^+ ions toward the cathode. The diffusion efficiency of the Au^{3+} ions during the FASSIE process is much less affected by an increased applied voltage, as shown by the almost similar amplitudes of the two corresponding peaks. This indicates that the diffusion coefficient of the Au^{3+} ions does not change with the applied voltage. The only change which is observed between the two peaks due to the Au^{3+} ions diffusion is a 65 s delay, which gives evidence that an increased applied voltage results in a slight enhancement of the ionization efficiency of the metallic gold layer.

Comparing the curves 1 and 3 allows to highlight the effect of the FASSIE temperature on the Na^+ and Au^{3+} ions diffusion processes. For both species, the amplitudes of the corresponding

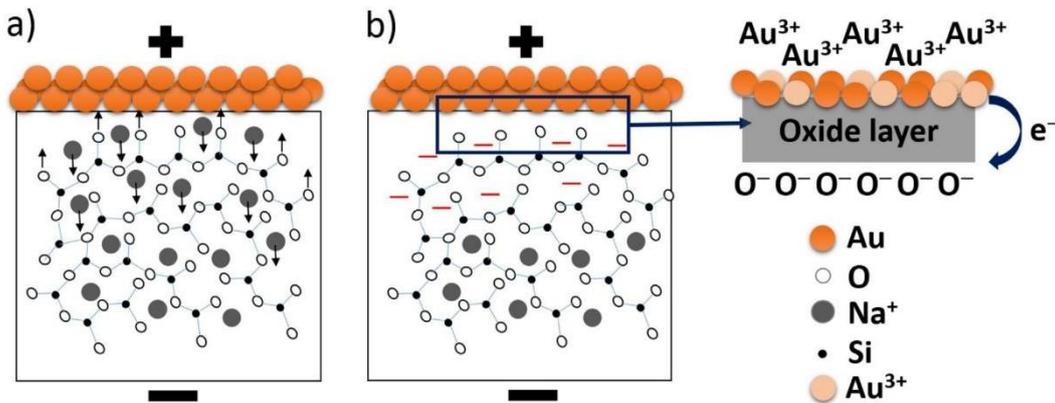


Figure 3. a) Schematic representation of the ion migration process. Na⁺ ions and non-bridging oxygen drift in opposite direction with the application of electric field. b) Non-bridging oxygen migration toward the surface oxidizes the gold thin film, and an oxide layer (Au₂O₃) is formed at the metal-glass interface. Oxygen adsorbs on the surface of this oxide layer and captures an electron that tunnels through the metal-oxide layer. This transfer causes the weakly bound metal cations (Au³⁺) to move through the metal-oxide and thus the diffusion instigates.

peaks are strongly enhanced by the temperature, while their respective diffusion occurs much more rapidly. Looking in details to curves 1) and 3 reveals that the amplitude increase, for a 100 °C temperature rise, is of about 2 and 1 mA for the Na⁺ and Au³⁺ ions diffusion peaks, respectively. The corresponding temporal shifts are estimated at around 140 and 1820 s. This is most likely due to the strong enhancement of the diffusion coefficients of the two ionic species with the FASSIE temperature.

We can roughly conclude that the FASSIE temperature influences the diffusion efficiencies of both Na⁺ and Au³⁺ ions, while the applied voltage affects mainly the diffusion process of the Na⁺ ions. It is obvious that a more detailed analysis is required to further investigate the influence of these two parameters. Since the main goal of this paper is to use the FASSIE technique as a first experimental step toward the formation of Au Nps inside the glass, such analysis is not described here.

We have chosen a cw UV laser emitting at 244 nm, based on previous works achieved with silver-exchanged soda-lime glasses.^[2] This wavelength is strongly absorbed by the glassy matrix, and thus high photosensitivity of the glass is expected, through both photo and thermal processes, as previously demonstrated in case of silver exchanged soda-lime glasses, without any damages on the glass surface with the range of laser power density which has been used.

The Figure 4a shows an optical microscope picture of an area irradiated by the laser, which exhibits a pinkish coloration characteristic of the SPR of Au Nps.^[6] It is worth to notice that we have chosen the glass sample, which exhibited the highest FASSIE current and is thus expected to have the highest Au³⁺ concentration, which should favor the growth of Au NPs by UV laser exposure. The SEM picture depicted in Figure 4b reveals that Au NPs of mean diameter estimated at around 40 nm in have been formed in the very near glass surface. Looking carefully at the SEM picture reveals that these Nps are apparent in some very small areas, of about 500 nm long, of the laser-written lines. We have

previously demonstrated that the 244 nm laser exposure leads to the formation of a molten glass phase in which the Nps precipitate, so that the lines exhibit a surface profile characteristic of semi-cylinder. Due to slight fluctuations in the sample displacement speed, the liquid glass phase blows up in some regions, rendering apparent the Nps.^[2]

Curve 0 in Figure 5 shows the differential optical density measured through a glass area treated by the FASSIE process only. The absence of any absorption band indicates that the Au³⁺ ions do not undergo any precipitation into Au NPs during the FASSIE process. To further investigate the mechanisms responsible for the formation of Au NPs, we have then measured the extinction spectra across UV-written damaged planes, for various FASSIE parameters (curves 1–3 in Figure 5). Considering the explanations given above, the Au³⁺ ions concentration is expected to increase from curve 1 to 3. The absorption band centered at around 530 nm, observed for all the samples, is attributed to the SPR of Au NPs^[6] partly or totally embedded in glass. It clearly appears from Figure 5 that the intensity of the absorption due to the SPR of the Au NPs increases with the initial Au³⁺ ions concentration. The first mandatory step required for the formation of Au NPs is the reduction of the trivalent Au³⁺ ions into neutral atoms during the laser exposure. Considering previous results obtained with silver,^[2] this reduction process is achieved through intense laser absorption by the glassy matrix, which leads to Si–O bond breaking and to the release of free electrons into the glass, available to be trapped by the Au³⁺ ions. Considering this mechanism, a higher Au³⁺ concentration leads to a larger number of reduced gold atoms. The strong laser absorption by the glassy matrix leads also to a very large temperature rise and to the formation a molten glass phase in the UV-exposed area, which allows the displacement of the gold atoms into the molten glass phase and their aggregation into Nps. A higher concentration of gold atoms implies a reduction in the diffusion length over which the gold atoms have to travel for aggregation, and thus the precipitation is more likely to occur. The evolution of the SPR band intensity depicted in

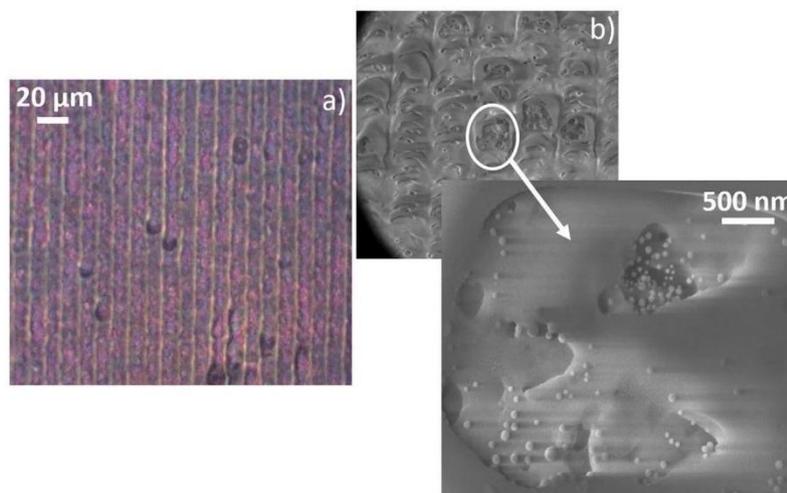


Figure 4. a) Optical microscope image of an irradiated area, which consists in parallel adjacent lines; the pinkish coloration is characteristic of Au NPs formation. b) SEM image of the irradiated area: nanoparticles of diameter ranging between 25 and 75 nm, with a mean value of about 40 nm, are observed within small pockets due to molten glass phase outburst.

Figure 5 is therefore fully explained by this whole Au NPs growth mechanism.

The evolution of the FWHM of the absorption band due to SPR of Au NPs gives further evidence of this mechanism. The FWHM has been estimated using Lorentzian-based curves fitting procedure and has been found to slightly decrease from 109 to 96 nm from curve 1 to 3. Such small variations are difficult to explain undoubtedly in the case of SPR curves, which are sensitive to a wide range of parameters (Size, concentration, periodic arrangement...), but we can tentatively ascribe this

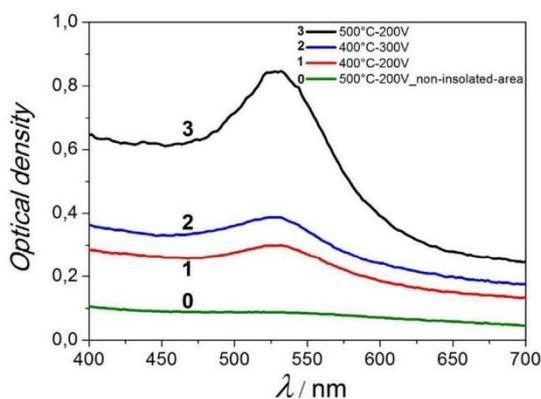


Figure 5. (0) optical absorption spectrum measured through a glass region submitted to FASSIE process only. (1–3): optical absorption spectra of the irradiated gold-doped samples, for three different FASSIE sets of parameters, the absorption band centered at around 530 nm is due to the SPR of Au NPs, the sample with the highest (Au³⁺) exhibits the strongest absorption (3).

evolution of the FWHM to the size distribution of the Au NPs, which changes with the Au NPs concentration inside the glass. The most likely explanation is the formation of rather “small” Au Nps, of a wide range of diameters, for the lowest Au³⁺ ions concentration. When increasing the gold concentration (curves 2 and 3 in Figure 5), larger Nps are formed with a reduced size distribution, which explains the reduced FWHM. More detailed analysis is however required to confirm this explanation.

At this point of the paper, the precipitation of Au Nps by laser exposure has thus been successfully achieved. We have then performed experiments to explore the possibility to dope the glass with both gold and silver Nps or alloyed bimetallic Nps. Toward this purpose, conventional silver-sodium ion exchange has been performed to incorporate Ag⁺ ions in the glass. A gold layer was then deposited on the glass surface and FASSIE process has been subsequently performed. The FASSIE temperature was chosen to ensure the diffusion of the Au³⁺ ions within the glass and, at the same time, to avoid the precipitation of the Ag⁺ ions, which could happen in silver-exchanged soda-lime glass in case of sufficient temperature.^[14] Therefore, the FASSIE temperature was set at 400 °C, with an electric field of 300 V mm⁻¹ and no brownish coloration of the processed glass, characteristic of the formation of Ag Nps, has been observed. It is obvious that the Ag⁺ ions depth profile within the glass is modified by the FASSIE process, but the detailed analysis of the FASSIE current evolution has not been yet achieved. As previously mentioned, the aim of this work is to demonstrate the feasibility of our experimental techniques to grow metallic Nps.

Once the two successive doping techniques performed, the sample has been irradiated at 244 nm and the result is depicted in Figure 6a, through an optical microscope picture. The appearance of the irradiated area is quite different from the one shown previously in Figure 3a, due to the strong influence of the

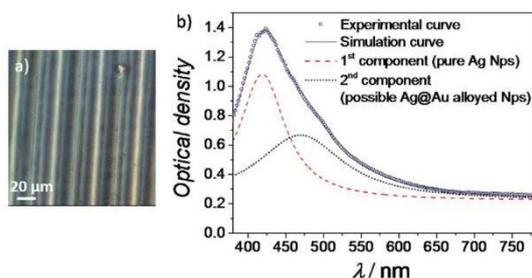


Figure 6. a) Optical microscope image of a sample irradiated ($\nu = 400 \mu\text{m s}^{-1}$ and $p = 100 \text{ mW}$) after silver thermal exchange (10 min, 340°C) and gold exchange with the conditions 400°C and 300 V mm^{-1} . b) Optical absorption spectra of this irradiated co-doped sample showing two SPR bands at 420 and 470 nm, the second is attributed to the formation of possible Ag@Au alloyed Nps.

Ag Nps. We have previously demonstrated that the Ag Nps are mainly formed on the edges of the irradiates lines^[2] due to the high mobility of silver in the molten glass phase. Therefore, the line spacing is larger than the one used in Figure 3a. The Ag^+ ions concentration is expected to be much higher than its Au^{3+} ions counterpart, which should likely lead to more concentrated Ag Nps. This explains that the pinkish coloration due to Au Nps is totally hidden by the rather shiny appearance of the Ag Nps but a detailed spectrum analysis (using Lorentzian bands) of the absorption spectrum depicted in Figure 6b reveals their presence: one main band can be observed, centered at around 420 nm, with a shoulder located at around 470 nm.

The intense band at 420 nm is attributed to the formation of metallic Ag Nps.^[15] The attribution of the 470 nm band can be tentatively assigned to an Ag–Au alloy, known to give raise to one absorption band, located between 450 and 550 nm, depending on the alloy composition.^[16–17] Anyways, we are well aware that this second component could be due to different mechanisms too, such as a local increase of the refractive index for an Ag-rich matrix (thus tuning the SPR position of pure Ag Nps at higher wavelength) and/or the presence structure bimetallic Nps (Ag–Au). Further investigations, such as structural analysis, are needed to shed light on this point.

Let us now investigate whether the Au Nps, located in the very near glass surface, are suitable for SERS applications. R6G was used as SERS probe because it is widely used in the literature, due to its well-known vibrational properties and rather high Raman scattering cross-section,^[18] which makes possible to compare the performance of our SERS glass substrate with other SERS-active platforms. As shown by curves 1 and 2 in Figure 7, no visible Raman signal of R6G is observed on the virgin glass nor on the exchanged glass slide (without laser irradiation) on which droplets of R6G-based solution (10^{-6} M) have been deposited. When exciting the irradiated spot, peaks at 607, 771, 1178, 1307, 1360, 1506, and 1643 cm^{-1} are observed for the three different R6G concentrations (curves 3–5 in Figure 7), in good agreement with the vibrational signatures of the R6G molecule.^[19] Even if the sharpness of these Raman vibrations decreases with the R6G concentration, these modes are undoubtedly detectable for the

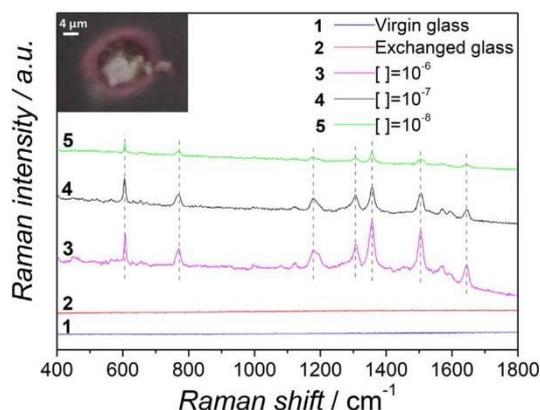


Figure 7. R6G Raman spectra ($\lambda_{\text{exc}} = 633 \text{ nm}$): (1) virgin glass (10^{-6} M), (2) glass exchanged by Au^{3+} ions (10^{-6} M), (3–5) inside the laser spot (shown in the inset) at 10^{-6} , 10^{-7} and 10^{-8} M , respectively. The Raman spectra have been vertically shifted for better comparison.

lowest R6G concentration of 10^{-8} M . It is worth to notice that a rather short integration time (2 s) of the Raman set-up has been used, which gives further evidence of the high SERS efficiency of our processed glass substrate. The Raman signal has been observed to remain unchanged when scanning different regions of the laser spot, which shows the good homogeneity of the Au NPs spatial distribution inside the laser spot. The excellent performance of our SERS substrate is typical of those reported in the literature for other glasses doped by Ag Nps.^[7] The main advantage of our device is that it remains insensitive to oxidation, contrary to silver doped glass-based SERS substrates.

4. Conclusion

In summary, we have developed an original method, which combines the FASSIE process and cw UV laser exposure, to achieve the space-selective precipitation of Au NPs in the very surface region of a soda-lime glass. By monitoring the current during the FASSIE process, which reflects the ionic transport into the glass, we have given evidence of the effective incorporation of Au^{3+} ions into the glass. The laser exposure allows the precipitation of these ions into Nps, of roughly 40 nm in diameter, whose optical properties have been investigated by absorption spectroscopy: the absorption band centered at around 530 nm, which is characteristic of the SPR of Au NPs, confirms their efficient formation during the laser exposure. The same method has been applied to a glass slide before hand doped with silver ions with the aim to form bimetallic Au–Ag Nps in the glass. Optical measurements are consistent with their formation, through an absorption band at around 470 nm. Further structural characterizations are clearly required to investigate the chemical composition of the Nps responsible for this optical absorption band. If confirmed, the formation of such alloyed Nps is promising to broaden the potential of nanocomposite glasses toward SERS-based applications.

We have also demonstrated the potential of the glass doped by Au NPs toward SERS applications: the very low detection limit of 10^{-8} M, measured using R6G as analyte, proves its efficiency.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Keywords

field-assisted solid-state ion exchange, glass, gold nanoparticles, surface enhanced Raman scattering, surface plasmon resonance

Received: July 12, 2018

Revised: October 26, 2018

Published online:

-
- [1] J. Prakash, R. A. Harris, H. C. Swart, *Int. Rev. Phys. Chem.* **2016**, *35*, 353.
- [2] F. Goutaland, M. Sow, N. Ollier, F. Vocanson, *Opt. Mater. Express* **2012**, *2*, 350.
- [3] M. Erol, Y. Han, S. K. Stanley, C. M. Stafford, H. Du, S. Sukhishvili, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7480.
- [4] E. Boisselier, D. Astruc, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1759.
- [5] E. Cattaruzza, F. Gonella, S. Ali, C. Sada, A. Quaranta, *J. Non-Cryst. Solids* **2009**, *355*, 1136.
- [6] J. Gu, W. Fan, A. Shimojima, T. Okubo, *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 957.
- [7] J. Zhao, J. Lin, W. Zhang, H. Wei, Y. Chen, *Opt. Mater.* **2015**, *39*, 97.
- [8] F. Gonella, E. Cattaruzza, A. Quaranta, S. Ali, N. Argiolas, C. Sada, *Solid State Ionics.* **2006**, *177*, 3151.
- [9] F. Goutaland, M. Sow, N. Ollier, F. Vocanson, *Opt. Mater. Express* **2012**, *2*, 4.
- [10] S. Ali, Y. Iqbal, M. Ajmal, F. Gonella, E. Cattaruzza, A. Quaranta, *J. Non-Cryst. Solids* **2014**, *405*, 39.
- [11] D. Kapila, J. L. Plawsky, *AIChE J.* **1993**, *39*, 7.
- [12] E. Cattaruzza, F. Gonella, G. Peruzzo, A. Quaranta, C. Sada, E. Trave, *Mater. Sci. Eng. B* **2008**, *146*, 163.
- [13] F. Gonella, P. Canton, E. Cattaruzza, A. Quaranta, C. Sada, A. Vomiero, *Mater. Sci. Eng. C* **2006**, *26*, 1087.
- [14] D. Manikandan, S. Mohan, P. Magudapathy, K. G. Nair, *Phys. B: Condens. Matter.* **2003**, *325*, 86.
- [15] M. V. Roldán, N. S. Pellegrini, O. A. de Sanctis, *Procedia Mater. Sci.* **2012**, *1*, 594.
- [16] S. Pal, G. De, J. *Nanosci. Nanotechnol.* **2007**, *7*, 1994.
- [17] U. Sanyal, D. T. Davis, B. R. Jagirdar, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 7147.
- [18] H. Watanabe, N. Hayazawa, Y. Inouye, S. Kawata, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 5012.
- [19] T. Tite, N. Ollier, M. C. Sow, F. Vocanson, F. Goutaland, *Sens. Actuators B* **2017**, *242*, 127.

Références

- [1] J. Zhao, J. Lin, W. Zhang, H. Wei, et Y. Chen, « SERS-active Ag nanoparticles embedded in glass prepared by a two-step electric field-assisted diffusion », *Opt. Mater.*, 39, (p. 97-102), **2015**.
- [2] P. A. Mosier-Boss, « Review of SERS Substrates for Chemical Sensing », *Nanomaterials*, 7, (p.142), **2017**.
- [3] J. Gu, W. Fan, A. Shimojima, et T. Okubo, « Microwave-induced synthesis of highly dispersed gold nanoparticles within the pore channels of mesoporous silica », *J. Solid State Chem.*, 181, (p. 957-963), **2008**.
- [4] J. H. Fan, W. I. Hung, W. T. Li, et J. M. Yeh, « Biocompatibility Study of Gold Nanoparticles to Human Cells », chapter from book *13th International Conference on Biomedical Engineering*, 23, (p. 870-873), **2009**.
- [5] T. Tite, N. Ollier, M. C. Sow, F. Vocanson, et F. Goutaland, « Ag nanoparticles in soda-lime glass grown by continuous wave laser irradiation as an efficient SERS platform for pesticides detection », *Sens. Actuators B Chem.*, 242, (p. 127-131), **2017**.
- [6] S. Ali, Y. Iqbal, M. Ajmal, F. Gonella, E. Cattaruzza, et A. Quaranta, « Field-driven diffusion of transition metal and rare-earth ions in silicate glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, 405, (p. 39-44), **2014**.
- [7] E. Cattaruzza, F. Gonella, S. Ali, C. Sada, et A. Quaranta, « Silver and gold doping of SiO₂ glass by solid-state field-assisted diffusion », *J. Non-Cryst. Solids*, 355, (p. 1136-1139), **2009**.
- [8] D. Kapila et J. L. Plawsky, « Diffusion processes for integrated waveguide fabrication in glasses: A solid-state electrochemical approach », *Chem. Eng. Sci.*, 50, (p. 2589-2600), **1995**.
- [9] D. Kapila et J. L. Plawsky, « Solid-State film diffusion for the production of integrated optical waveguides », *AIChE J.*, 39, (p. 1186-1195), **1993**.
- [10] E. Cattaruzza, F. Gonella, S. Ali, C. Sada, et A. Quaranta, « Silver and gold doping of SiO₂ glass by solid-state field-assisted diffusion », *J. Non-Cryst. Solids*, 355, (p. 1136-1139), **2009**.
- [11] F. Goutaland, J.-P. Colombier, M. C. Sow, N. Ollier, et F. Vocanson, « Laser-induced periodic alignment of Ag nanoparticles in soda-lime glass », *Opt. Express*, 21, (p. 31789), **2013**.
- [12] I. Antonov, F. Bass, Yu. Kaganovskii, M. Rosenbluh, A. Lipovskii, « Fabrication of microlenses in Ag-doped glasses by a focused continuous wave laser beam », *Appl. Phys.*, 93, (p. 2343-2348), **2003**.
- [13] M. Lax, « Temperature rise induced by a laser beam », *Appl. Phys.*, 48, (p. 3919-3924), **1977**.
- [14] M. Lax, « Temperature rise induced by a laser beam II. The nonlinear case », *Appl. Phys. Lett.*, 33, (p.786-788), **1978**.

[15] E.Cattaruzza, G.Battaglin, P.Calvelli, F.Gonella, G.Mattei, C.Maurizio, P.Mazzoldi, S.Padovani, R.Polloni, C.Sada, B.F.Scremin, F.D'Acapito, « Fast nonlinear refractive index of pure and alloy metallic nanoclusters in silica glass », *Compos. Sci. Technol.*, 63, (p. 1203-1208), **2003**.

Chapitre 5 : Nanostructuration de verres sodocalciques dopés avec des nanoparticules d'oxyde de cobalt

Introduction

Dans les chapitres 3 et 4, j'ai montré l'efficacité de l'échange ionique pour obtenir un verre dopé par des nanoparticules métalliques. Le terme échange ionique doit s'entendre ici comme une technique de diffusion des ions métalliques, qu'elle soit assistée thermiquement (échange ionique à l'argent, chapitre 3) ou sous chauffage et champ électrique (poling thermique dans le cas de l'or, chapitre 4).

Dans ce dernier chapitre, j'aborde le cas de la croissance de nanoparticules de cobalt dans les mêmes lames de verre. Il s'agit de la partie la plus originale de mon travail de thèse. En effet, des études relatives à l'argent et à l'or avaient déjà été développées au laboratoire Hubert Curie alors que le cobalt n'avait pas été abordé avant mon arrivée. Les problèmes techniques rencontrés, avec l'indisponibilité du bâti de PVD pendant plusieurs mois, ont décalé le démarrage de cette partie de mon travail, que je n'ai commencée qu'après ma première année de thèse. L'ambition première était de parvenir à faire croître des nanoparticules de cobalt au voisinage de la surface des lames de verre sodocalcique, en combinant poling thermique et insolation laser à 244 nm. L'idée sous-jacente était d'exploiter les éventuelles propriétés magnétiques de ces nanoparticules, voire de les coupler avec les propriétés plasmoniques de l'argent ; on parle alors de magnéto-plasmonique.

Je décris tout d'abord les effets du poling thermique sur les échantillons, à travers notamment une étude par spectroscopie Raman, pour identifier notamment les différentes phases cristallines faisant intervenir le cobalt et leur stabilité sous excitation laser.

Dans une deuxième partie, je traite de l'effet de l'insolation laser à 244 nm sur les échantillons traités par poling thermique, en analysant l'influence de la puissance laser par MEB, spectroscopie Raman et spectrophotométrie d'absorption. Comme pour le cas de l'argent et de l'or, cette étude vise à déterminer les conditions optimales de précipitation de nanoparticules de cobalt et notamment le rôle de la température du poling.

La dernière partie du chapitre est consacrée au co-dopage argent-cobalt : les lames de verre ont tout d'abord été échangées à l'argent puis une couche de cobalt a été déposée sur la surface ; le poling thermique permet alors de doper l'échantillon par des ions cobalt. La coexistence de nanoparticules de cobalt et d'argent est ensuite démontrée expérimentalement.

I. Préparation et structure des lames traitées par poling thermique

Afin de réaliser le poling thermique, une couche de cobalt de 60 nm a été déposée sur la face non floatée des lames de verre sodocalcique, par pulvérisation cathodique magnétron, au sein

de l'entreprise HEF IREIS (chapitre 2, paragraphe I.3.2.b). J'ai ensuite traité ces lames par poling thermique, en faisant varier la température de poling, les autres paramètres expérimentaux (haute tension appliquée et durée du poling) étant fixés. Comme le poling "au cobalt" n'avait jamais été réalisé au laboratoire, je me suis inspirée des articles de la littérature [1-4] pour fixer la gamme de variation de la température, comprise entre 300 et 500°C, pour une haute tension de 400 V et une durée de poling de 3 h. La quantité limitée d'échantillons disponibles (la couche de cobalt n'a été déposée par pulvérisation magnétron que sur une seule série de 4 lames) ne m'a pas permis de faire varier ces deux derniers paramètres. L'évolution du courant pendant le poling thermique renseigne sur les processus de diffusion, comme je l'ai montré dans le chapitre 4. Dans le cas du cobalt, la valeur maximale du courant est de l'ordre de quelques μA . Le courant augmente jusqu'à sa valeur maximale, atteinte quelques centaines de secondes après l'application du champ électrique, puis décroît de façon monotone jusqu'à la fin du traitement [1]. L'apparition de la valeur maximale du courant « pic » est donc retardée par rapport au cas de l'or, ce décalage temporel indique que les vitesses des processus de diffusion ne sont pas les mêmes. Plus de détails sont disponibles dans la publication qui constitue une partie du chapitre 4 [5]. Les ions Na^+ se déplacent en direction de la cathode, du fait de leur coefficient de diffusion élevé dans le verre porté à haute température. L'accumulation d'oxygène non pontants au voisinage de l'anode provoque l'oxydation partielle du film de cobalt déposé sur la face du verre ; l'oxygène est adsorbé à la surface de cette couche de cobalt oxydé via la capture d'électrons qui traversent la couche d'oxyde (Figure 78). Un champ électrique V_m s'établit alors à travers la couche d'oxyde, entre les ions O^- et le métal, ce qui provoque le déplacement des cations métalliques faiblement liés ($\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$) à travers l'oxyde métallique. A ce stade, nous supposons la présence de ces deux types d'ions cobalt imposant ainsi la structure du cobalt oxydé sous la forme Co_3O_4 (Figure 78), hypothèse qui sera vérifiée lors des caractérisations des échantillons : les ions Co^{2+} occupent des sites tétraédriques alors que les ions Co^{3+} occupent des sites octaédriques (voir chapitre 1, paragraphe V.I) ; les anions O^{2-} sont quant à eux organisés en structure cubique faces centrées [6]. La structure globale est une structure spinelle de type AB_2X_4 dans laquelle A représente les ions Co^{2+} , B les ions Co^{3+} et X l'oxygène. L'origine des anions d'oxygène O^{2-} reste à analyser : on suppose que la présence des modificateurs dans nos verres (Ca^{2+} , Na^+ ...) contribue à la mobilité de l'oxygène et à la formation des ions O^{2-} .

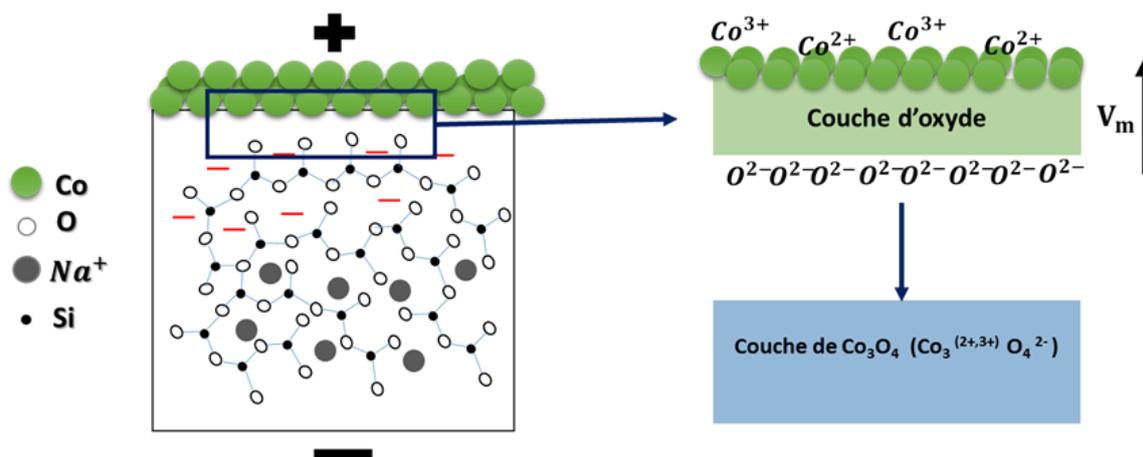


Figure 78 : représentation schématique hypothétique du processus de croissance de la couche de Co_3O_4 lors de processus du poling .

II. Caractérisations du verre traité par poling thermique

II.1. Caractérisation par spectroscopie Raman : propriétés vibrationnelles

La spectroscopie Raman est adaptée pour caractériser les propriétés vibrationnelles du verre après poling thermique (voir chapitre 2, paragraphe II.7), et, au-delà, confirmer la forme cristalline Co_3O_4 proposée dans le paragraphe précédent. J'ai utilisé un laser à 633 nm comme source excitatrice pour obtenir les spectres Raman des lames de verre traitées par poling thermique. L'acquisition des spectres Raman est réalisée entre 100 et 800 cm^{-1} , zone spectrale d'intérêt selon la littérature (voir chapitre 1, paragraphe V.2). Même si la quantité de cobalt incorporée dans le verre excède largement sa limite de solubilité [1], l'acquisition de spectres exploitables en termes d'intensité mesurée nécessite un temps d'intégration minimum de 10 s. Le faisceau laser est focalisé sur la surface de la lame de verre avec un objectif x100, ce qui donne un diamètre du spot laser de l'ordre de 1 à 2 μm . La densité de puissance est réglable, via des filtres de densité, entre 0,34 et 282 kW/cm^2 . Les densités de puissance les plus élevées provoquent un échauffement local de l'échantillon, responsable du changement de phase du cobalt : ce point sera abordé dans le paragraphe II.1.2.

II.1.1. Détermination de la structure cristalline du cobalt après poling thermique

La Figure 79 montre le spectre Raman mesuré sur un échantillon traité par poling thermique (300°C-400 V).

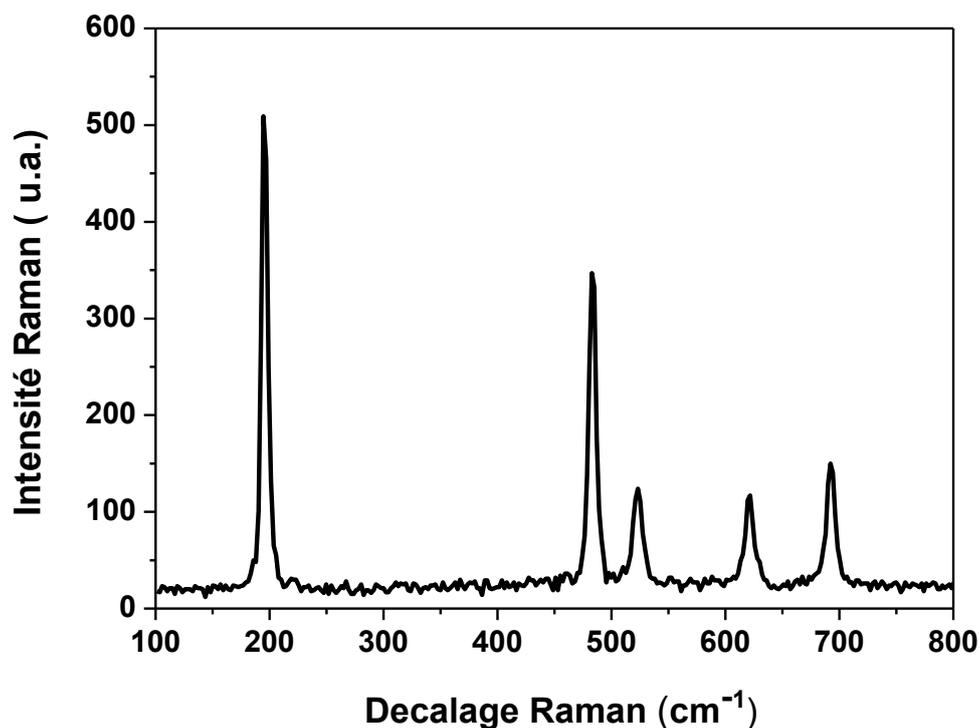


Figure 79 : spectre Raman mesuré sur une lame de verre traitée par poling thermique (300°C-400 V) ; la faible densité de puissance utilisée (0,56 kW/cm²) limite l'échauffement de l'échantillon

Le spectre a été enregistré avec un temps d'acquisition de 10 s et une densité de puissance d'illumination de 0,56 kW/cm². Il faut noter que la contribution de la matrice vitreuse au spectre Raman n'est pas visible, ce qui semble indiquer que la couche de cobalt à la surface du verre empêche la pénétration du laser d'excitation dans le volume du verre. Ce spectre présente clairement cinq pics Raman bien définis à 195, 484, 530, 624, et 689 cm⁻¹, attribués aux différentes vibrations de la maille cristalline Co₃O₄ bien identifiées dans la littérature [7-8]. La spectroscopie Raman permet donc de confirmer l'hypothèse faite lors de l'analyse du poling thermique, à savoir l'oxydation de la couche de cobalt selon la structure cristalline Co₃O₄. Le spectre Raman ne montre pas les vibrations caractéristiques de la matrice vitreuse, habituellement observées entre 300 et 1500 cm⁻¹ environ.

J'ai ensuite analysé l'influence de la température du poling thermique sur la structure du cobalt incorporé dans le verre par spectroscopie Raman. La Figure 80 montre les spectres Raman pour trois échantillons de verre traités à des températures de poling différentes sous la même tension appliquée (400 V). Les spectres sont identiques avec la présence des cinq bandes Raman caractéristiques de la structure cristalline Co₃O₄. La température de poling semble donc n'avoir aucune influence sur la structure du cobalt, dans la gamme 300-500°C. L'invariance des spectres Raman peut cependant être due à un manque de sensibilité de la spectroscopie Raman pour mettre en évidence des différences structurales entre les lames traitées par poling thermique.

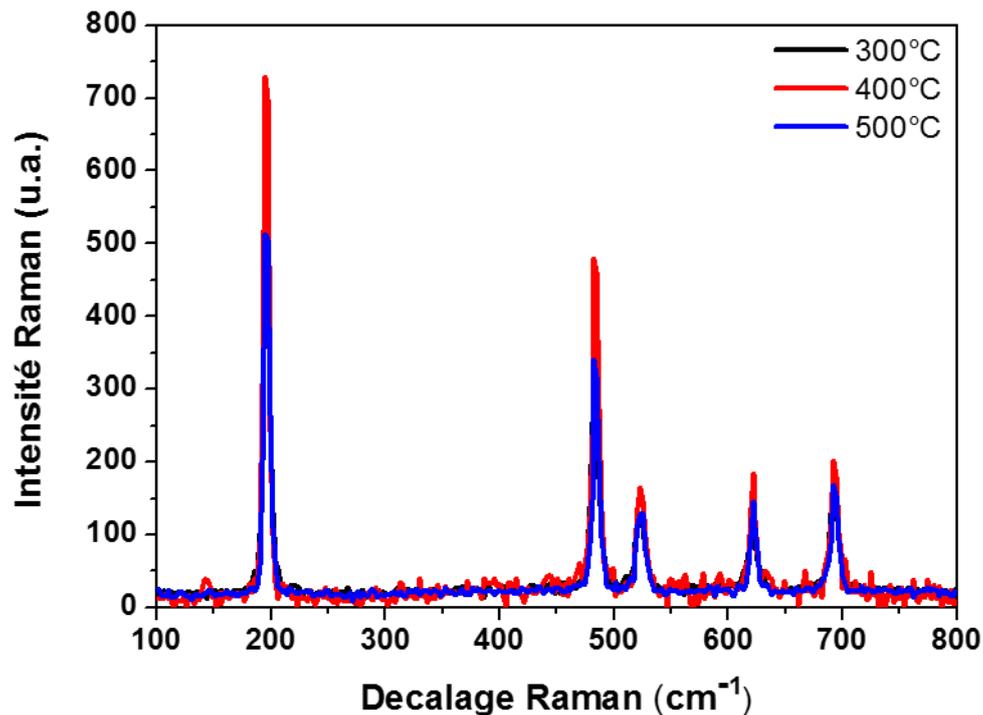


Figure 80 : influence de la température du poling thermique sur le spectre Raman, la tension appliquée étant la même pour les 3 échantillons (400 V) ; la faible densité de puissance utilisée (0,56 kW/cm²) limite l'échauffement des échantillons

II.1.2. Stabilité thermique de la structure cristalline de l'oxyde de cobalt

L'échauffement, sous excitation laser intense, de l'oxyde de cobalt de forme Co_3O_4 peut conduire à un changement de phase [9-11]. J'ai donc choisi de faire varier la puissance laser excitatrice à 633 nm pour étudier la stabilité thermique des trois échantillons précédemment étudiés (Figure 80). Les spectres présentés sur la Figure 81 ont été enregistrés en utilisant 2 densités de puissance d'excitation (0,56 et 35 kW/cm²). Les bandes Raman observées précédemment subissent un décalage vers les énergies plus grandes, de l'ordre de 20 cm⁻¹, sous excitation intense. Ce décalage s'accompagne d'un fort élargissement spectral observé systématiquement expérimentales avec les trois échantillons étudiés. Le décalage spectral est dû au chauffage local du Co_3O_4 , comme reporté dans la littérature pour différents oxydes métalliques [9-11].

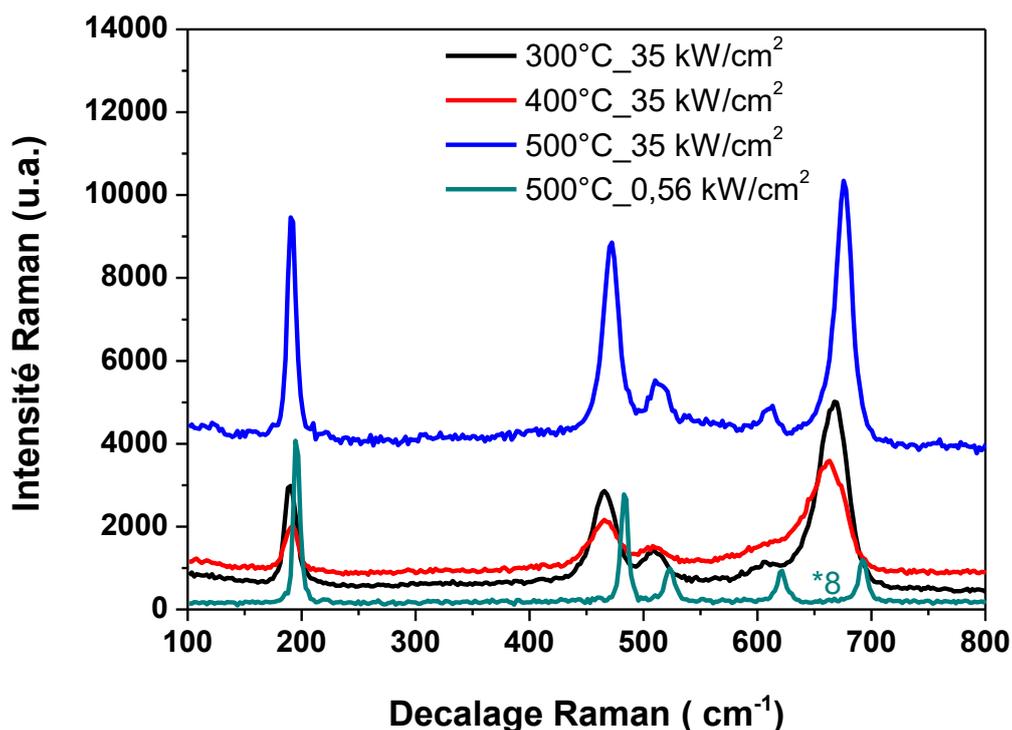


Figure 81 : spectres Raman mesurés avec deux densités de puissance laser excitatrices (0,56 et 35 kW/cm²), pour trois échantillons traités à différentes températures de poling, la tension appliquée étant la même pour les 3 échantillons (400 V)

Les spectres Raman mesurés avec une forte densité de puissance excitatrice sur les 3 échantillons polés à des températures différentes ne sont pas identiques entre eux alors qu'ils le sont sur la Figure 80 (à faible densité de puissance excitatrice). La stabilité thermique de l'oxyde de cobalt Co_3O_4 n'est donc pas la même selon la température de poling utilisée. La largeur des deux bandes Raman centrées autour de 624 et 689 cm^{-1} augmente avec la densité de puissance mais dans des proportions différentes selon la température de poling : l'élargissement le plus important est observé pour une température de poling de 400°C, il est un peu plus faible pour une température de 300°C et nettement moins marqué pour une température de 500°C. Simultanément, la bande Raman centrée à 624 cm^{-1} est très atténuée et très peu résolue pour les échantillons traités à 300 et 400°C, alors qu'elle apparaît beaucoup plus clairement pour l'échantillon traité à 500°C. L'atténuation de cette bande est due au changement de phase progressif de l'oxyde de cobalt, qui passe de la structure spinelle Co_3O_4 à la structure cubique faces centrées CoO [12]. Ce changement de phase a lieu à "haute" température : Mocala et *al.* ont reporté une température de 730°C [13] alors que d'autres auteurs ont reporté une température de 800°C [14]. Le spectre Raman de l'échantillon traité à 500°C par poling thermique évolue moins que ceux des échantillons traités à 300 et 400°C, ce qui indique que la transformation de la structure spinelle Co_3O_4 est moins avancée. L'oxyde de cobalt obtenu après poling thermique à 500°C est donc plus stable que celui des échantillons traités à plus basse température.

Pour compléter cette étude de spectroscopie Raman, j'ai étudié la réversibilité de la transformation de l'oxyde de cobalt. La réaction de transformation de l'oxyde de spinelle Co_3O_4 en cubique faces centrées CoO s'écrit selon l'équation de réaction (17) :



Il s'agit d'un équilibre réversible et le sens de la réaction est imposé par la température, la Figure 82 a) illustre la transition de phase. Elle présente trois spectres Raman mesurés successivement dans la même zone d'un même échantillon avec différentes conditions d'excitation : Le premier spectre (noir), mesuré avec une densité de puissance laser relativement faible, est caractéristique de la phase Co_3O_4 , le second (rouge), obtenu avec une densité environ six fois plus grande, montre la transformation en monoxyde de cobalt CoO , et le dernier (bleu) est à nouveau caractéristique de la phase Co_3O_4 . Cette évolution montre la réversibilité du changement de phase et, donc, de la réaction (17). La Figure 82 b) montre que la surface de la zone excitée par le laser est fortement altérée.

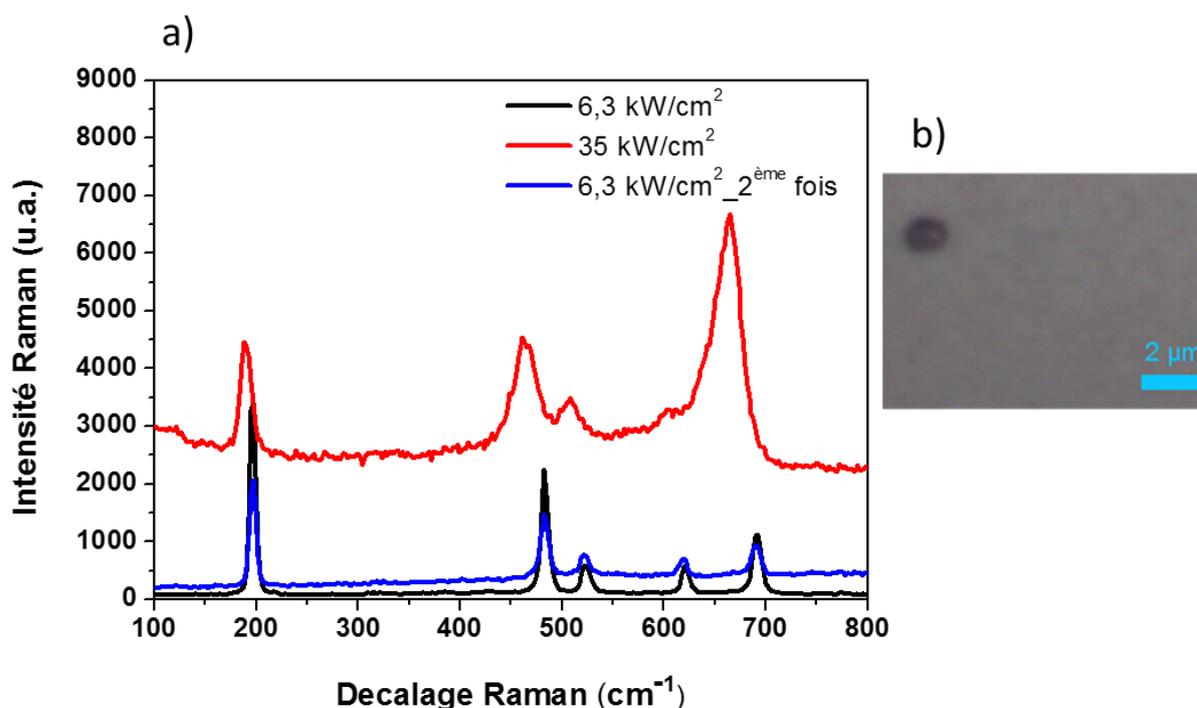


Figure 82 : spectres Raman mesurés successivement avec des densités de puissance laser différentes, dans la même zone de l'échantillon traité par poling thermique (500°C -400 V) : courbe noire : 6,3 kW/cm^2 , courbe rouge : 35 kW/cm^2 , courbe bleue : 6,3 kW/cm^2 . L'évolution des spectres montre la réversibilité du changement de phase de l'oxyde de cobalt

II.2. Analyse MEB des échantillons traités par poling thermique

La Figure 83 montre la surface de lames de verres dopées cobalt pour différentes températures de poling. Pour une température de poling de 300°C , on observe des bâtonnets allongés d'une longueur moyenne de 200 nm qui couvrent la quasi-totalité de la surface. A une température de 400°C , on observe des nano-grains, avec une existence de bâtonnets fins

(de 100 nm environ) moins concentrés. A une température de 500°C, il n'y a quasiment plus de bâtonnets et on observe des nano-grains ayant une taille autour de 100 nm, avec une concentration très dense.

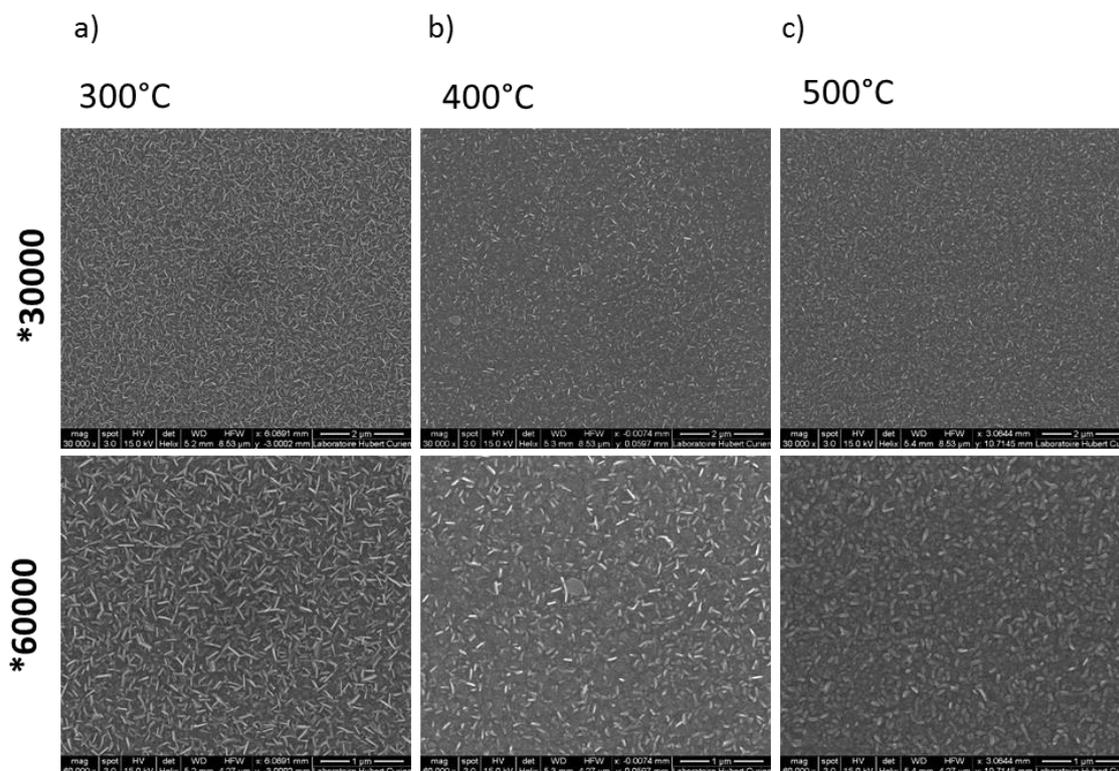


Figure 83 : images MEB de trois lames de verre dopées cobalt par poling thermique effectué à différentes températures sous champ électrique constant (400 V): (a) 300°C, (b) 400°C et (c) 500°C

Il apparaît donc clairement que le poling thermique permet de former des nanostructures de Co_3O_4 à la surface du verre ; ces nanostructures, qui se présentent sous forme de bâtonnets étirés pour les plus faibles températures de poling, alors que des nano-grains se forment pour la température de poling la plus élevée.

II.3. Spectroscopie d'absorption

L'analyse Raman m'a permis de révéler la présence d'oxyde de cobalt à la surface des lames de verre traitées par poling thermique. L'oxyde de cobalt Co_3O_4 est un semi-conducteur que la spectrophotométrie d'absorption dans le domaine spectral UV-visible permet de caractériser [15].

La Figure 84 présente les spectres d'absorbance des échantillons précédemment étudiés par spectroscopie Raman et MEB. Les spectres sont très similaires entre eux et donc, insensibles à la température de poling et présentent une bande d'absorption centrée à 730 nm. La position spectrale de la bande d'absorption de plus haute énergie n'a pas pu être déterminée avec précision puisque les spectres n'ont été mesurés que pour des longueurs d'onde supérieures à 400 nm, car le verre sodocalcique n'est plus transparent pour des longueurs inférieures à 380 nm environ [16-17].

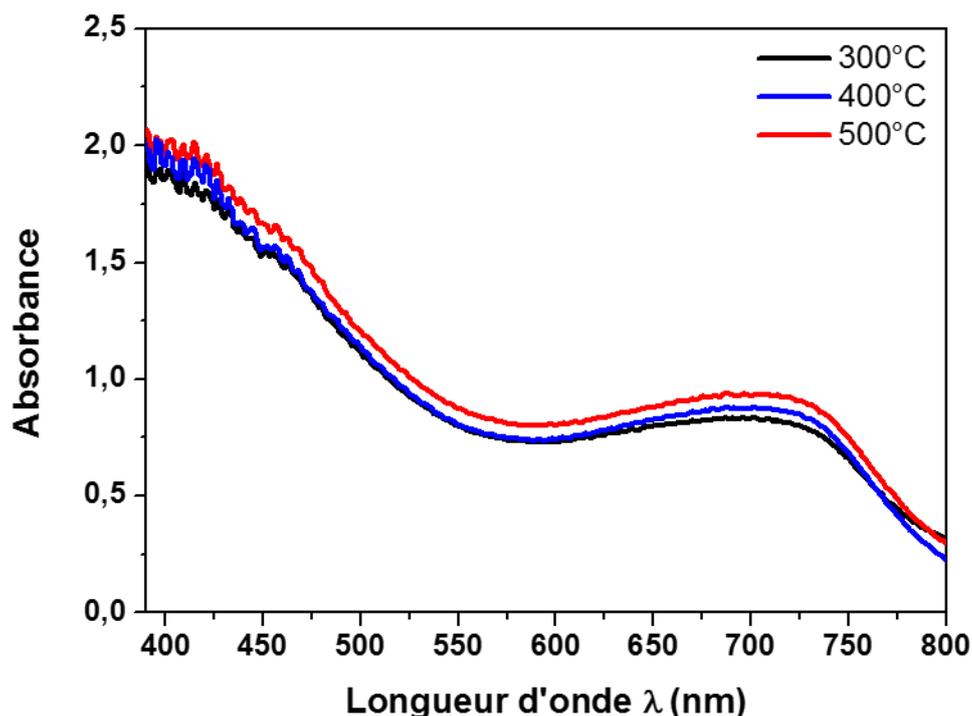


Figure 84 : spectres d'absorption des échantillons dopés au cobalt par poling thermique (champ électrique constant 400 V) pour différentes températures de poling : 300, 400 et 500°C

La mesure des spectres d'absorption permet de déterminer la valeur de la bande interdite en utilisant la relation de Tauc (18):

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad 18$$

dans laquelle α est le coefficient d'absorption, A une constante, E_g l'énergie de bande interdite et n une constante dont la valeur dépend du type de transition considérée : $n = 1/2$ pour une transition autorisée et $n = 3/2$ pour une transition interdite. En traçant $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$, on peut alors déterminer les valeurs de l'énergie de bande interdite (Figure 85), en exploitant les deux parties linéaires des courbes. Il est important de noter que la bande interdite optique de Co_3O_4 peut être influencée par la taille, la forme et les dimensions des nanostructures [18-20]. La Figure 85 montre deux transitions autorisées autour de 1,58 et 2,34 eV. La transition de plus faible énergie est attribuée à un transfert de charge $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ et sa position spectrale est en bon accord avec les spectres d'absorption de la figure 82. La transition de haute énergie est attribuée, dans la littérature, à un transfert de charges $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ [21]. La valeur du gap de faible énergie est en très bon accord avec les valeurs de la littérature ; celle du gap de plus grande énergie est comprise entre les valeurs faible et forte reportées dans la littérature [21-22]. Les trois courbes de la Figure 85 sont quasi-identiques, ce qui indique que la structure du cobalt oxydé Co_3O_4 est la même, quelle que soit la température du poling thermique.

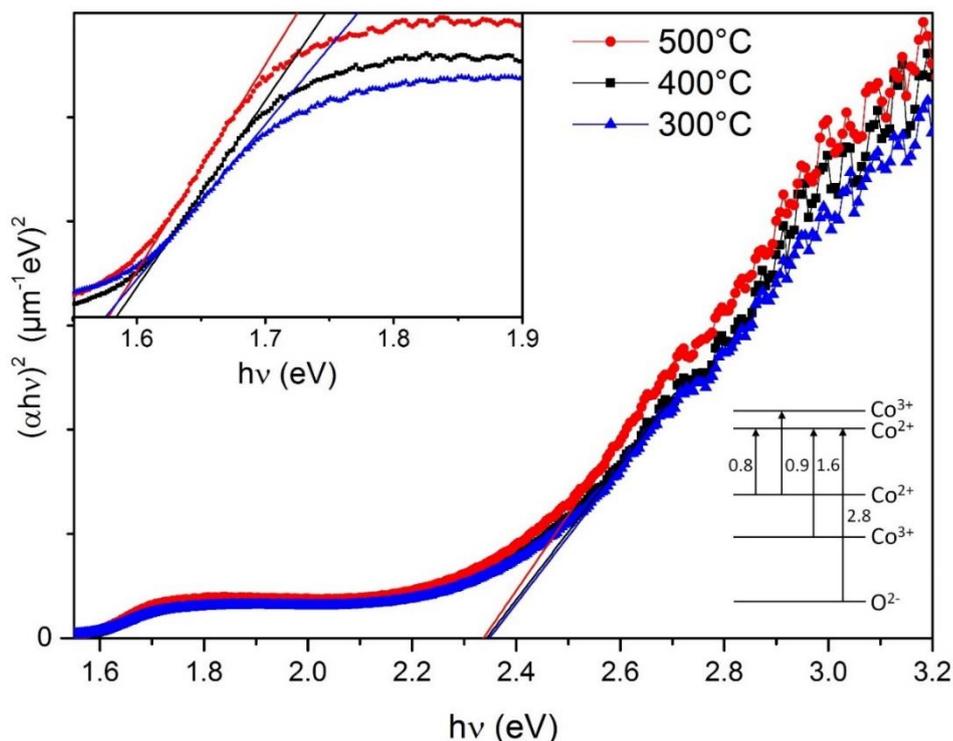


Figure 85 : courbes représentatives de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie ($h\nu$), les valeurs du coefficient d'absorption α sont déduites des spectres de la Figure 84. L'extrapolation des deux parties linéaires permet de déterminer l'énergie des transitions permises. L'insert "du haut" montre cette extrapolation sur la zone des basses énergies. L'insert "du bas" montre une représentation schématique des niveaux d'énergie de Co_3O_4 (d'après [21])

III. Croissance de Nps d'oxyde de cobalt par insolation laser UV (244 nm)

Le paragraphe II m'a permis de montrer que le cobalt est incorporé dans la matrice vitreuse sous la forme oxydée Co_3O_4 . L'analyse MEB a révélé la formation de nanostructures à la surface du verre, dont la forme et les dimensions dépendent de la température du poling. Ce résultat n'était pas attendu quand j'ai débuté ce travail, nous pensions plutôt que l'insolation laser à 244 nm était indispensable pour faire croître des nanostructures, comme dans le cas de l'argent et de l'or (chapitre 3 et 4 respectivement). J'ai néanmoins décidé d'effectuer ces insolutions pour, d'une part, modifier la morphologie des nanostructures et, d'autre part, contrôler spatialement leur précipitation. Les résultats obtenus sont détaillés dans ce paragraphe.

III.1. Analyse par microscopie optique

La Figure 86 présente les images obtenues par microscope optique en mode réflexion et transmission, pour des séries de lignes adjacentes insolées à différentes puissances avec une vitesse constante sur une lame de verre traitée par poling thermique. J'ai choisi d'insoler des traits périodiquement espacés de manière à ce que la zone insolée occupe une surface de

3*3 mm². Je n'ai pas pu insoler des spots laser, comme dans les chapitres précédents, car ils sont trop peu visibles à la surface du verre et je ne parvenais à les localiser pour mesurer l'absorbance au travers.

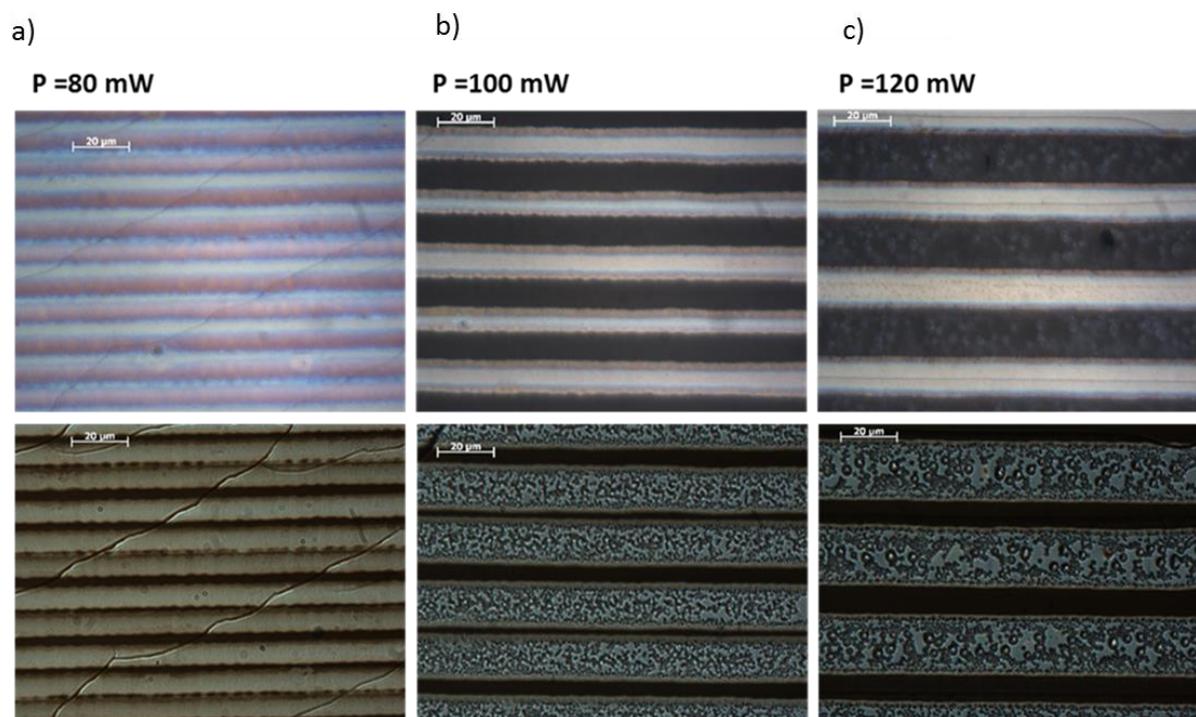


Figure 86 : images de microscopie optique en mode réflexion (série du haut) et mode transmission (série du bas) d'un verre dopé au cobalt et traité par poling thermique (400 V-500 °C) puis insolé à vitesse constante (400 μm/s) à différentes puissances : a) 80 mW, b) 100 mW et c) 120 mW

Toutes les images de la Figure 86 ont été enregistrées avec un éclairage constant du microscope de sorte qu'elles peuvent être comparées qualitativement. Bien qu'insolés dans les mêmes conditions de focalisation, les traits s'élargissent très nettement avec la puissance laser utilisée et leur coloration varie simultanément. Pour la plus faible puissance laser utilisée (80 mW), la largeur des traits est de 8 μm et la coloration de la zone insolée (en réflexion) est plutôt rose, les bords présentant un aspect bleuté. Cette coloration est attribuée à la présence de nanoparticules de cobalt [23]. Quand la puissance laser atteint 100 mW, la largeur du trait est de 25 μm et la zone de passage de laser présente une coloration foncée en réflexion ; les traits ne sont donc plus contiguës. Les mêmes traits observés en transmission semblent montrer la présence d'îlots de taille micrométrique au centre du trait. Il faut noter que les bords du trait présentent systématiquement un aspect différent du centre, cette différence s'expliquant par l'énergie laser plus faible déposée sur les bords. Pour la série insolée avec une puissance de 120 mW, la largeur des traits augmente jusqu'à 35 μm. La coloration est proche de celle observée précédemment, et les îlots contenus dans le centre des traits atteignent des dimensions de plusieurs μm, répartis aléatoirement.

Cette analyse qualitative met en évidence l'influence de la puissance laser utilisée : l'élargissement des traits s'explique par l'augmentation de la température du verre avec la puissance, comme observé dans les chapitres 3 et 4, dans le cas de l'argent et de l'or. La haute température atteinte modifie très nettement les nanostructures de cobalt formées pendant

le poling, si la puissance laser est suffisante. Il est probable que la formation des îlots au centre des traits se fasse dans la phase de verre fondu et nécessite donc une température bien supérieure à la température de transition vitreuse du verre. Une analyse MEB est indispensable, à ce stade, pour mieux caractériser l'évolution morphologique des nanostructures de cobalt pendant l'insolation laser.

III.2. Analyse MEB

La Figure 87 montre la surface du centre des traits insolés avec différentes puissances laser. La morphologie des traits insolés avec la plus faible puissance (80 mW), est très proche de celle observée après poling thermique (voir Figure 83) : des nano-grains couvrent la majeure partie de la surface observée. Les traits inscrits avec une puissance de 100 mW montrent une toute autre morphologie : des nanoparticules de diamètre entre 200 et 400 nm sont visibles, le reste de la surface contenant des structures sous forme de grains. Certaines nanoparticules sont bien sphériques alors que d'autres semblent présenter des facettes. Une puissance laser de 120 mW induit des nanoparticules de plus grande taille, comprise entre 300 nm et 700 nm. La surface du verre est couverte là encore de grains dont la concentration a fortement augmenté. Les clichés MEB corroborent l'analyse par microscopie optique et confirment qu'une puissance seuil, autour de 100 mW, est nécessaire pour modifier la surface du verre traité par poling thermique.

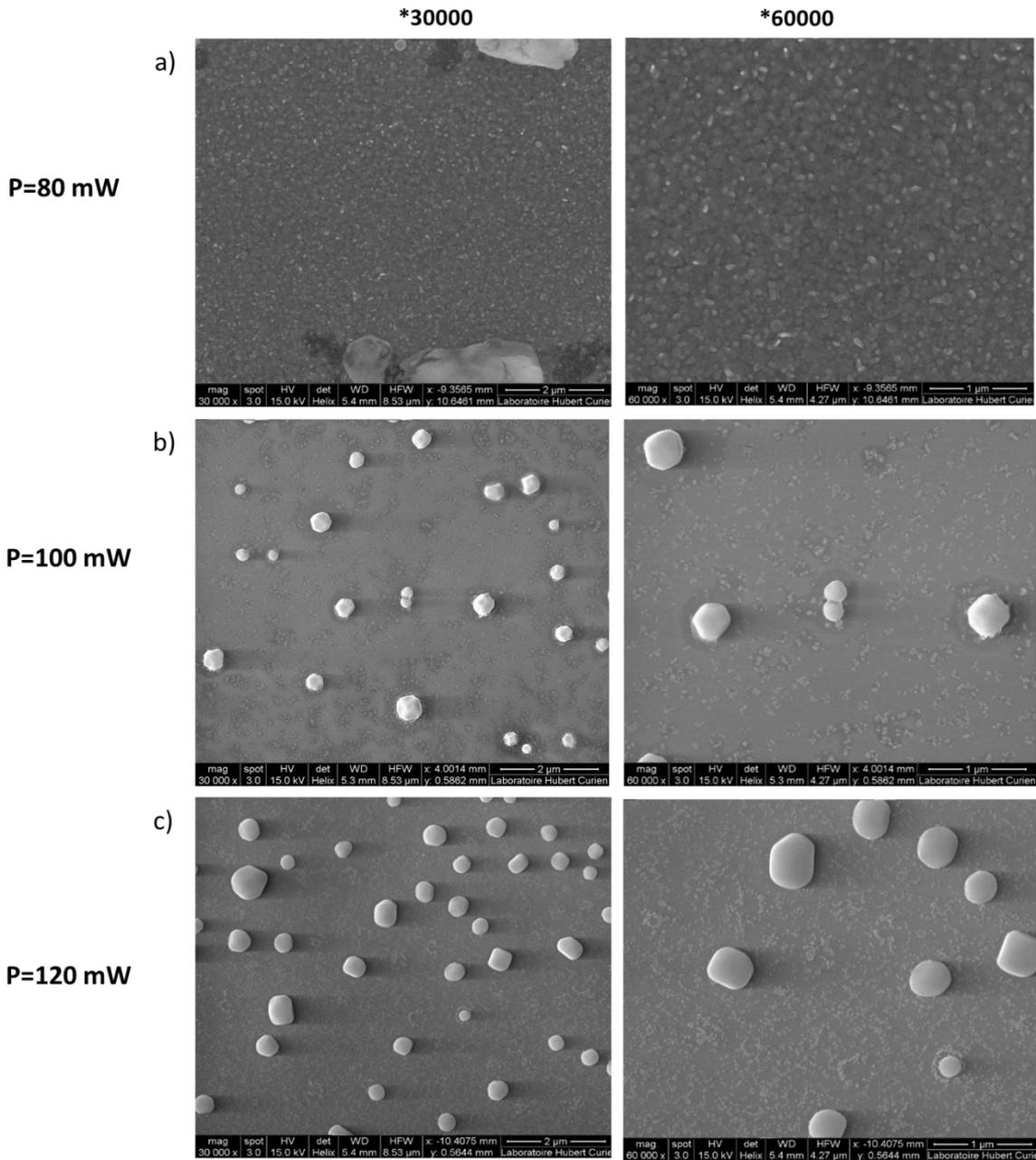


Figure 87 : images MEB de la zone centrale de traits traités par poling thermique (400 V-500°C) puis insolés à vitesse constante (400 $\mu\text{m/s}$) à différentes puissances : a) 80 mW, b) 100 mW et c) 120 mW. Ces échantillons sont les mêmes que ceux utilisés pour la figure 85.

Le cliché de la Figure 88 d'un trait insolé à 400 $\mu\text{m/s}$ et 120 mW révèle la présence, sous la surface de l'échantillon, de nombreuses nanoparticules sphériques de diamètre voisin de 100 nm.

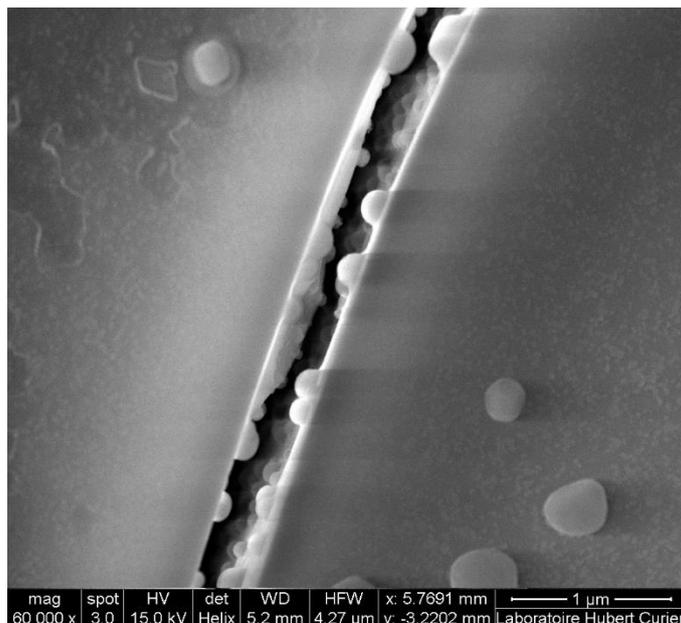


Figure 88 : image MEB d'une fissure à la surface d'un trait laser insolé à 400 µm/s et à 120 mW révélant la présence de nombreuses nanoparticules sphériques de diamètre voisin de 100 nm

III.3. Analyse Raman : stabilité d'une zone insolée

Les paragraphes III.1 et III.2 ont montré l'influence de la puissance laser d'insolation, liée à l'augmentation de température. J'ai montré dans le paragraphe II.1 que la température contrôle la phase oxydée du cobalt dans le verre : une température modérée, c'est-à-dire inférieure à 700°C environ, favorise la phase de spinelle Co_3O_4 alors qu'une température élevée permet la formation, au moins partielle, de CoO . Du fait de la haute température atteinte pendant l'insolation laser à 244 nm, la formation de CoO est donc attendue dans la zone insolée, qui a donc été étudiée par spectroscopie Raman pour confirmer cette hypothèse.

La Figure 89 a) montre une image d'un trait insolé : les bords contiennent des structures de taille micrométrique alors que le centre du trait semble vierge de toute structure. Le cliché MEB de la Figure 87 a) a cependant montré que la surface du centre est couverte de nano-grains. La Figure 89 b) montre les spectres Raman de chacune de ces zones et celui du verre non insolé. Les spectres ont été obtenus avec la plus faible densité de puissance laser excitatrice (à 633 nm) pour ne pas induire de changement de phase de l'oxyde de cobalt (cf. paragraphe II.1). Le spectre Raman de la zone centrale montre deux bandes assez larges, peu résolues et de faible intensité. La large bande centrée autour de 680 cm^{-1} est attribuée à la vibration de la liaison Co-O dans la structure de cristalline CoO [24]. La petite taille du faisceau du laser d'excitation à 633 nm permet de scanner le trait sur sa largeur : le spectre Raman se modifie au fur et à mesure que l'on se rapproche du bord du trait et devient progressivement caractéristique du cobalt oxydé Co_3O_4 . Les bandes Raman sont cependant décalées de 20 cm^{-1} par rapport au spectre du verre non insolé mais traité par poling thermique. Ce décalage peut être attribué à des effets de taille des nanostructures [9-11].

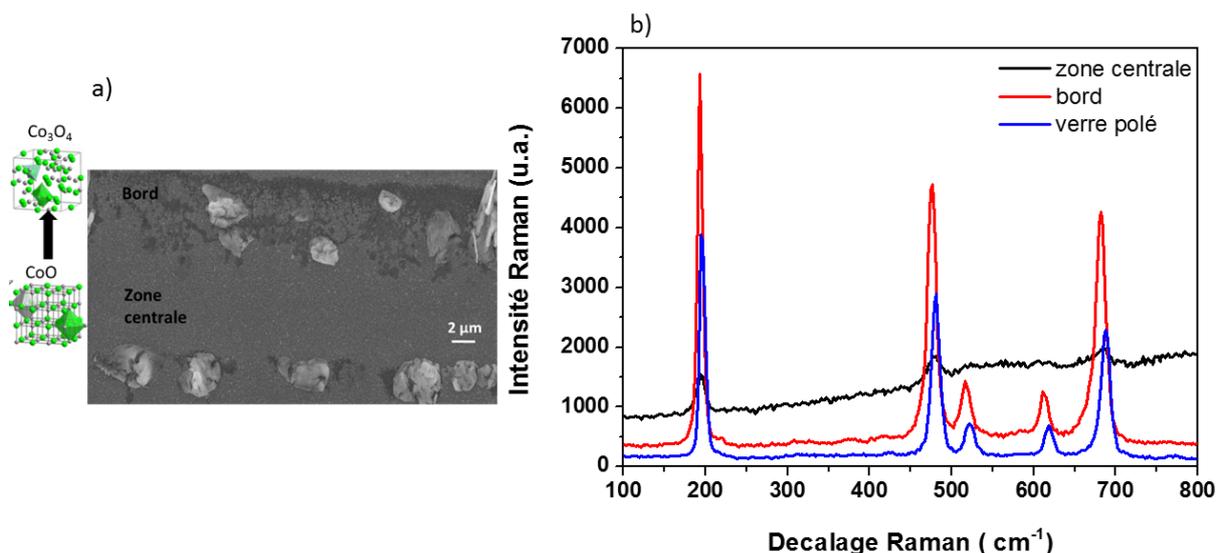


Figure 89 : a) cliché MEB montrant un trait laser insolé avec une puissance laser de 80 mW ($v = 400 \mu\text{m/s}$) ; b) spectres Raman enregistrés au centre et sur les bords du trait laser et dans une zone non insolée mais traitée par poling thermique.

Il apparaît donc que le centre du trait insolé est caractéristique de la forme oxydée CoO, même si la faible intensité des bandes Raman rend cette attribution certaine. Les bords du trait sont, quant à eux, indubitablement caractéristiques de la forme oxydée Co_3O_4 . Ces résultats confirment l'hypothèse faite au début de ce paragraphe : la forte augmentation de température rend possible le changement de phase $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO}$ selon la réaction (17). Une nouvelle fois dans ce manuscrit, la température photo-induite est le paramètre clé qui contrôle la formation de nanostructures. La température diminue progressivement quand on se rapproche des bords du trait, ce qui explique que la réaction devient de moins en moins efficace. Les grains observés sur le cliché MEB du centre du trait (Figure 87) sont donc attribués à la forme oxydée CoO. La formation de CoO pendant l'insolation des traits est favorisée par la température et donc devrait être encore plus marquée pour des puissances laser de 100 et 120 mW (la Figure 89 correspond à une puissance de 80 mW) [14;25]. Les spectres Raman mesurés au centre des traits laser devraient, par conséquent, faire "ressortir" plus nettement les bandes liées à la forme oxydée CoO. Cependant, je n'ai pas pu obtenir de spectres Raman exploitables pour ces deux puissances élevées car une large bande de fluorescence masque complètement le signal Raman.

III.4. Spectroscopie d'absorption

La Figure 90 montre les spectres d'absorption mesurés à travers les trois "réseaux" présentés dans la Figure 86, c'est-à-dire des traits parallèles et contigus. Avec une puissance d'insolation de 80 mW, le spectre d'absorption est quasiment identique à celui du verre dopé non insolé (Figure 84) et, donc, caractéristique de la structure de spinelle Co_3O_4 [16;17 ;22]. L'insolation avec une puissance plus élevée (100 et 120 mW) modifie considérablement le spectre d'absorption dans le domaine du visible. Trois bandes apparaissent, centrées à 507, 590 et 650 nm, attribuées dans la littérature à différentes transitions des ions Co^{2+} dans une

configuration octaédrique [23;27]. La structure cristalline qui permet cette configuration octaédrique est le cubique faces centrées, type CoO, alors que les ions Co^{2+} dans la structure de spinelle Co_3O_4 sont dans une configuration tétraédriques. L'analyse par spectroscopie d'absorption confirme l'hypothèse du paragraphe précédent, à savoir la formation majoritaire de la phase CoO quand la puissance d'insolation laser est suffisamment élevée pour permettre à la réaction (17) de se produire.

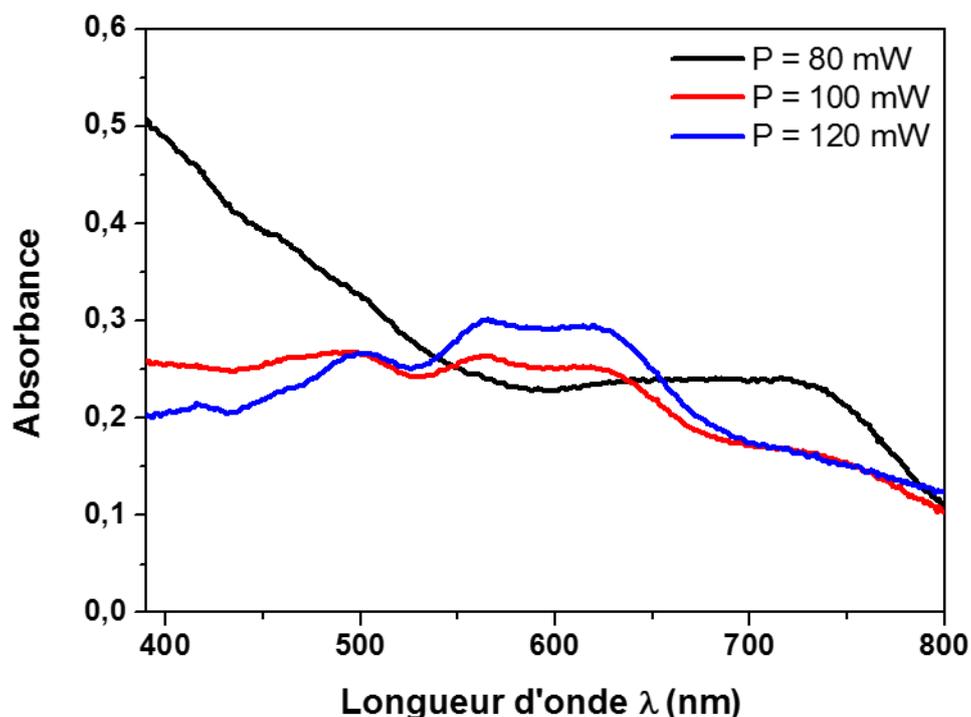


Figure 90 : spectres d'absorption des échantillons dopés au cobalt par poling thermique (400 V-500°C) insolés à différentes puissances : 80, 100 et 120 mW

III.5. Influence de la température de poling

Les résultats des paragraphes III.1 à III.4 ont tous été obtenus avec la même lame de verre, traitée par poling thermique à 500°C sous 400 V. Le faible nombre de lames de verre dopées au cobalt ne m'a, en effet, pas autorisée un grand nombre d'essais. J'ai néanmoins pu analyser l'influence de la température du poling thermique sur la réponse du verre à l'insolation laser à 244 nm. Les résultats sont présentés dans ce paragraphe.

III.5.1. Analyse par microscopie optique

La Figure 91 montre les images de microscopie optique en réflexion des réseaux de traits insolés sur trois échantillons traités par poling thermique pour trois températures différentes 300, 400 et 500°C (à 400 V). Les conditions d'insolation laser sont identiques pour les trois images : vitesse de déplacement 400 $\mu\text{m/s}$, puissance 80 mW et décalage entre 2 traits consécutifs 10 μm .

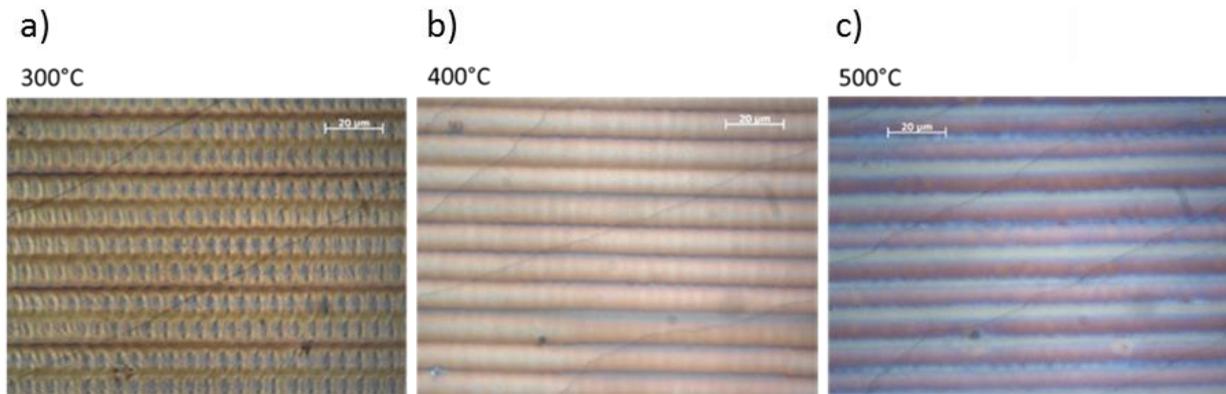


Figure 91 : images optiques en réflexion de séries de traits insolés (80 mW, décalage 10 µm et $v = 400 \mu\text{m/s}$) sur un verre traité par poling thermique (400 V) à différentes températures : a) 300°C, b) 400°C et c) 500°C

La coloration des zones insolées dépend fortement de la température de poling : la coloration évolue depuis le marron jusqu'au bleu au fur et à mesure que la température de poling augmente : la coloration bleue est due à la formation de CoO alors que la dégradation de cette teinte provient de la formation progressive d'une phase Co_3O_4 [23]. La largeur des traits insolés diminue nettement avec l'augmentation de la température de recuit, puisqu'elle passe de 18 à 8 µm. Comme les conditions d'insolation laser sont identiques pour les trois lames, la température photo-induite ne joue cette fois aucun rôle dans ce rétrécissement de la largeur des traits laser. Par conséquent, il est possible que le rétrécissement témoigne d'une plus grande stabilité du verre traité par poling thermique à 500°C, par rapport à ceux traités à plus faible température, la zone affectée par le laser à 244 nm se réduisant à la zone centrale du laser. Cette analyse est cependant uniquement qualitative et d'autres caractérisations sont requises pour la confirmer.

III.5.2. Analyse MEB

La Figure 92 présente les images MEB du centre des traits insolés pour les trois températures de poling (les traits correspondent à ceux de la Figure 91). La puissance d'insolation (80 mW) permet une insolation "modérée" du verre, de façon à observer l'évolution progressive de la surface insolée. Les clichés sont très voisins pour des températures de 300 et 400°C, avec une structure du verre qui montre des "micro-îlots" non homogènes, caractéristiques d'un phénomène de ségrégation (séparation de phase) à la surface du verre. La séparation de phase semble moins avancée pour l'échantillon traité à 400°C, les "micro-îlots" étant de dimensions plus petites. Quand la température de poling atteint 500°C, la séparation de phase est encore plus avancée et la surface du verre est très voisine de celle observée dans une zone non insolée (Figure 83 b)), elle présente des nano-grains denses à la surface. Signalons que le phénomène de séparation de phase a déjà été observé dans des verres de silice traités par poling thermique [28]. Une analyse détaillée de ce phénomène est cependant en dehors des objectifs de ce chapitre. La principale conclusion de cette analyse MEB est que la lame de verre traitée par poling thermique à 500°C est moins sensible à une insolation laser modérée (80 mW) que les deux échantillons traités à plus basse température.

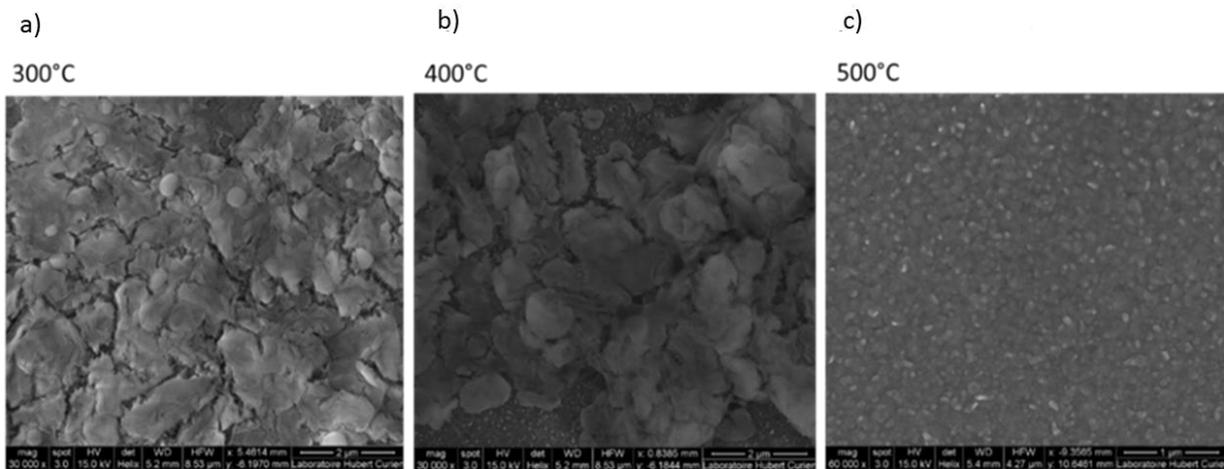


Figure 92 : images MEB de la zone centrale des traits insolés (80 mW, décalage 10 μm et $v = 400 \mu\text{m/s}$) sur un verre traité par poling thermique (400 V) à différentes températures : a) 300°C, b) 400°C et c) 500°C

La Figure 93 présente les images MEB du centre des traits insolés à 100 mW, pour les trois températures de poling. Les trois images MEB sont quasi-identiques entre elles et montrent des nanoparticules de diamètre variant entre 100 et 400 nm environ. La puissance d'insolation est donc suffisamment élevée pour permettre la nucléation des nanoparticules, quelle que soit la température de poling utilisée au préalable.

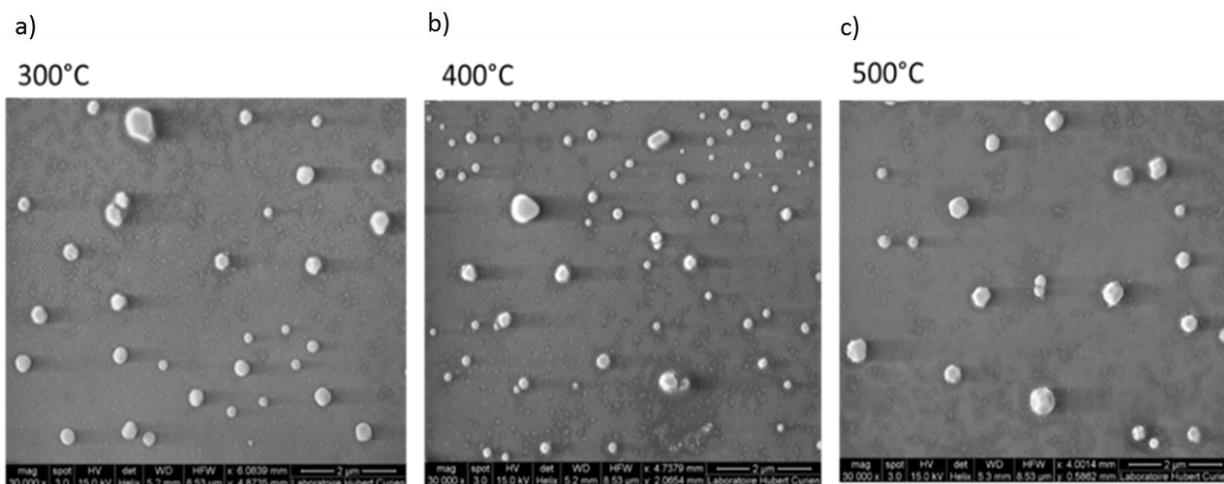


Figure 93 : images MEB de la zone centrale des traits insolés (100 mW, décalage 10 μm et $v = 400 \mu\text{m/s}$) sur un verre traité par poling thermique (400 V) à différentes températures : a) 300°C, b) 400°C et c) 500°C

L'influence de la température de poling sur la zone insolée est manifeste tant que la puissance d'insolation reste faible, la séparation de phase observée à la surface du verre n'est que partielle. Elle devient complète quand cette puissance augmente, avec la formation de nanoparticules, et l'influence de la température de poling devient alors négligeable.

III.5.3. Spectroscopie d'absorption

Comme indiqué précédemment, j'ai inscrit des réseaux de traits parallèles (Figure 91) et contigus avec deux puissances d'insolation (80 et 100 mW), dans des lames de verre traitées à différentes températures de poling. J'ai ensuite mesuré l'absorption à travers ces réseaux, les Figure 94 et 94 montrent les spectres obtenus.

La Figure 94 présente les spectres d'absorption à travers les trois "réseaux" insolés avec la plus faible puissance (80 mW). Les spectres obtenus avec les températures de poling les plus élevées (400 et 500°C) sont identiques à ceux mesurés dans un verre non insolé et typiques de la formation de l'oxyde de spinelle Co_3O_4 (Figure 84) : l'insolation laser n'affecte donc quasiment pas le verre. Le cliché MEB de la Figure 91 b) (température de poling de 400°C) montre cependant une altération de la surface après insolation, ce qui semble contradictoire avec l'invariance du spectre d'absorption. Il est probable que la zone traitée par poling thermique ne soit pas modifiée en profondeur, les effets de l'insolation sont donc limités à la surface du verre, ce qui ne permet pas de modifier le spectre d'absorption. Pour la température de poling de 300°C, le spectre d'absorption est caractéristique de la formation de l'oxyde de cobalt CoO (Figure 90). Ces résultats confirment ceux des paragraphes III.5.1 et III.5.2, la stabilité du verre traité par poling thermique à 300°C est plus petite que celle des verres traités à plus haute température.

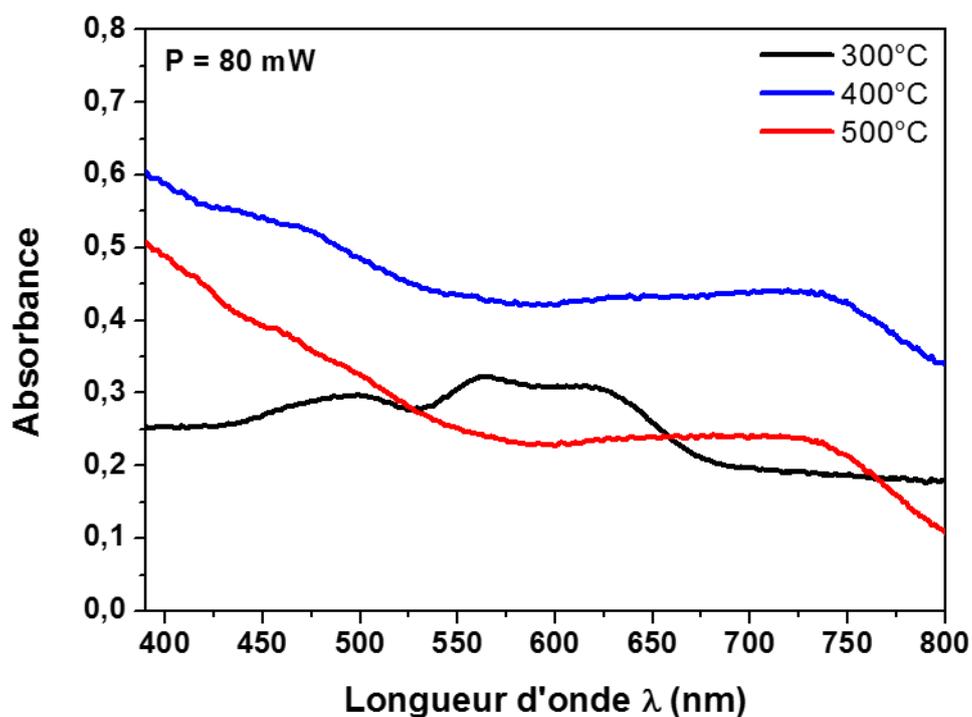


Figure 94 : spectres d'absorption mesurés à travers un "réseau" de traits parallèles insolés à une puissance de 80 mW pour des échantillons traités par poling thermique (400 V) à différentes températures (300, 400 et 500°C)

La Figure 95 présente les spectres d'absorption à travers les trois "réseaux" insolés avec la plus forte puissance (100 mW). Les bandes d'absorption sont identiques pour les trois spectres, ce qui confirme que la température de poling n'exerce plus d'influence quand la puissance d'insolation est suffisante. Les spectres sont caractéristiques de la formation de la phase oxydée CoO , favorisée par la haute température atteinte. Des résultats similaires ont été obtenus à une puissance de 120 mW.

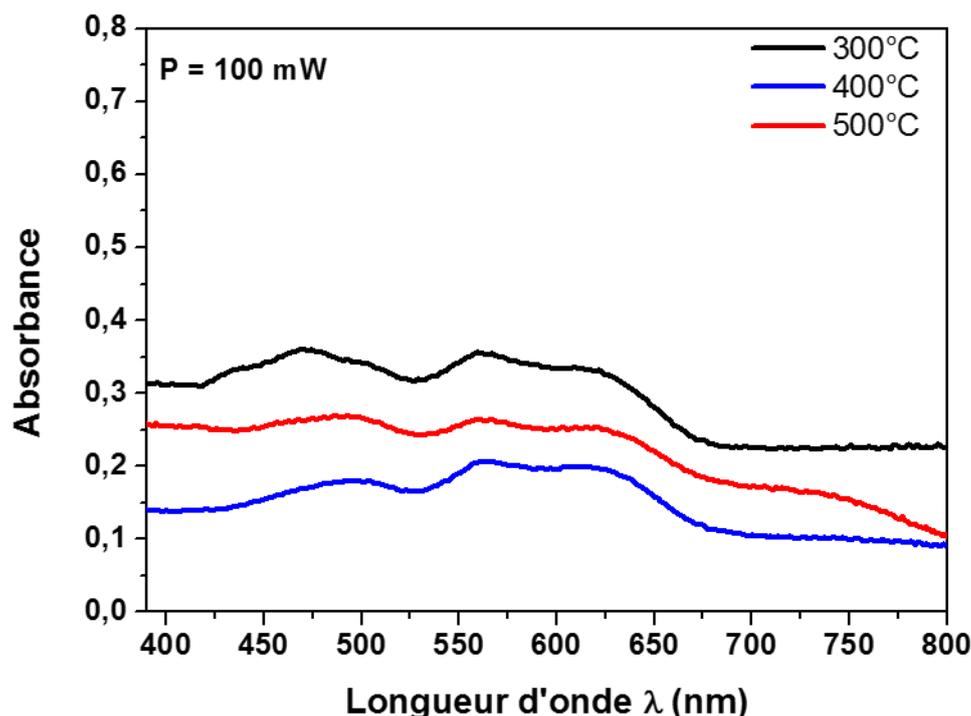


Figure 95 : spectres d'absorption mesurés à travers un "réseau" de traits parallèles insolés avec une puissance de 100 mW pour des échantillons traités par poling thermique (400 V) à différentes températures (300, 400 et 500°C)

Les paragraphes I, II et III m'ont permis de montrer l'efficacité du couplage du poling thermique et de l'insolation laser à 244 nm pour faire croître des nanoparticules d'oxyde de cobalt à la surface des lames de verre. A travers les différentes caractérisations effectuées, j'ai mis en évidence que deux phases oxydées du cobalt peuvent exister : la structure de spinelle Co_3O_4 et la structure CoO . La formation de l'une ou de l'autre de ces phases dépend essentiellement de la température atteinte pendant l'insolation, une température élevée favorisant la forme CoO . Le manque d'échantillons et de temps consacrés à cette étude ne m'a pas permis d'aborder de possibles applications de ces verres, en particulier d'étudier leurs propriétés magnétiques. Il est bien établi que l'oxyde Co_3O_4 possède des propriétés anti-ferromagnétiques plus importantes que celles de la phase oxydée CoO [29]. Mon travail constitue une première étape vers le développement d'applications basées sur l'effet magnétique puisqu'il a permis de définir les conditions expérimentales favorables à la formation de Co_3O_4 .

IV. Co-dopage : Argent-cobalt

Le couplage de l'argent et du cobalt, sous forme de nanostructures, a d'ores et déjà été étudié dans la littérature ; les applications potentielles de ces nanoparticules sont larges et incluent la photocatalyse [30], des propriétés antibactériennes [31] ou le stockage d'énergie [32]. Dans l'ensemble de ces études, les nanoparticules sont des alliages cobalt-argent.

J'ai donc décidé d'essayer de faire croître des nanoparticules cobalt-argent dans des lames de verre échangées à l'argent et couvertes d'une couche mince de cobalt déposée par pulvérisation cathodique magnétron. Ces lames ont ensuite subi un recuit thermique puis une insolation laser. Une des idées sous-jacentes est de pouvoir limiter voire bloquer l'oxydation des nanoparticules d'argent, mise en évidence dans le chapitre 3, au profit de l'oxydation de celles de cobalt. L'oxydation du cobalt se produit en effet très rapidement dès qu'un film de cobalt métallique est exposé à l'air à température ambiante [33-35]. R. E. Carter and F. D. Richardson [36] ont montré que le cobalt métallique s'oxyde par diffusion externe d'atomes de cobalt à travers l'oxyde.

Je n'ai pas utilisé le poling thermique pour traiter les lames de verre car les courbes de courant ne montraient pas de phénomène clair de diffusion du cobalt ; le fort dopage en argent, par rapport au cobalt, et la grande mobilité de l'argent, masquent en effet la diffusion du cobalt dans le verre. N'ayant pas obtenu de résultats probants avec le poling thermique, j'ai choisi de traiter les lames par recuit thermique modéré (300°C), pour permettre l'oxydation du cobalt et son éventuelle diffusion dans le verre, sans pour autant que les ions argent ne précipitent en nanoparticules, avant de les insoler à 244 nm, pour faire croître les nanoparticules. Les résultats expérimentaux sont présentés dans ce dernier paragraphe.

IV.1. Recuit des lames

Les lames de verre échangées à l'argent et couvertes par une couche de cobalt ont été recuites à 300°C pendant deux et trois heures.

La Figure 96 présente la caractérisation de ces lames par spectroscopie d'absorption. L'allure des spectres est caractéristique de la formation de cobalt oxydé sous la forme Co_3O_4 (cf. paragraphe II.3, Figure 84). Les spectres ne montrent pas de bande d'absorption liée à la résonance plasmon des nanoparticules d'argent, la température de recuit n'étant pas suffisante pour permettre la précipitation des ions Ag^+ . La diminution de l'absorbance pour le recuit le plus long peut être attribuée à la diffusion partielle du cobalt dans le verre.

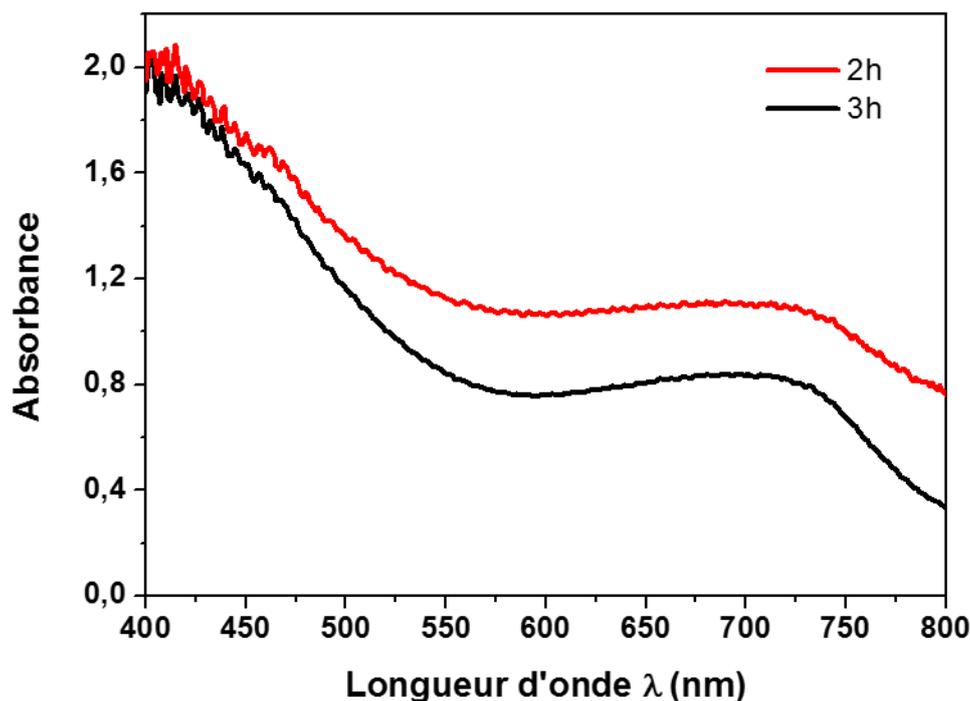


Figure 96 : spectres d'absorption des lames de verre "argent-cobalt" après recuit thermique à 300 °C pendant 2 et 3 heures.

IV.2. Insolation des lames recuites

La Figure 97 montre les images de séries de traits contigus insolés à 244 nm sur les deux lames de verres recuites (300°C, 2 et 3 h), observées par microscopie optique en réflexion. Les distributions de couleurs et la largeur des traits sont très différentes pour les deux "réseaux".

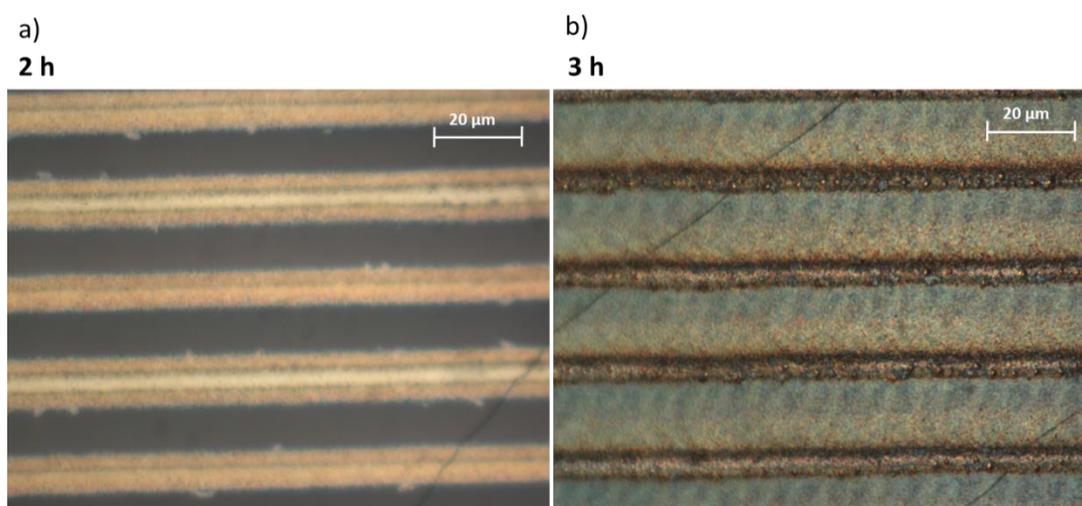


Figure 97 : images de microscopie optique en réflexion des séries de traits insolés sur deux lames de verre "argent-cobalt" recuites à 300°C pendant a) 2h et b) 3h. Les conditions d'insolation sont identiques ($P = 100\text{mW}$, $V = 400\ \mu\text{m/s}$ et espacement entre les lignes $20\ \mu\text{m}$)

La lame de verre traitée à 300°C pendant 2 h montre une coloration jaune clair uniquement sur les bords des traits, la zone centrale ne semble pas être modifiée par l'insolation à 244 nm.

Pour un recuit de 3 h, nous observons une coloration bleutée au centre de trait, qui peut être liée à la formation d'oxyde de cobalt CoO (cf. paragraphe III.5.1). Les bords des traits présentent un aspect réfléchissant caractéristique de la formation de nanoparticules d'argent concentrées (voir Chapitre 3, paragraphe II). L'insolation laser permet donc de faire croître des nanoparticules de cobalt, au centre, et d'argent, sur les bords, dans la lame recuite à 300°C pendant 3 h. La Figure 98 montre les images MEB correspondant aux traits de la Figure 97.

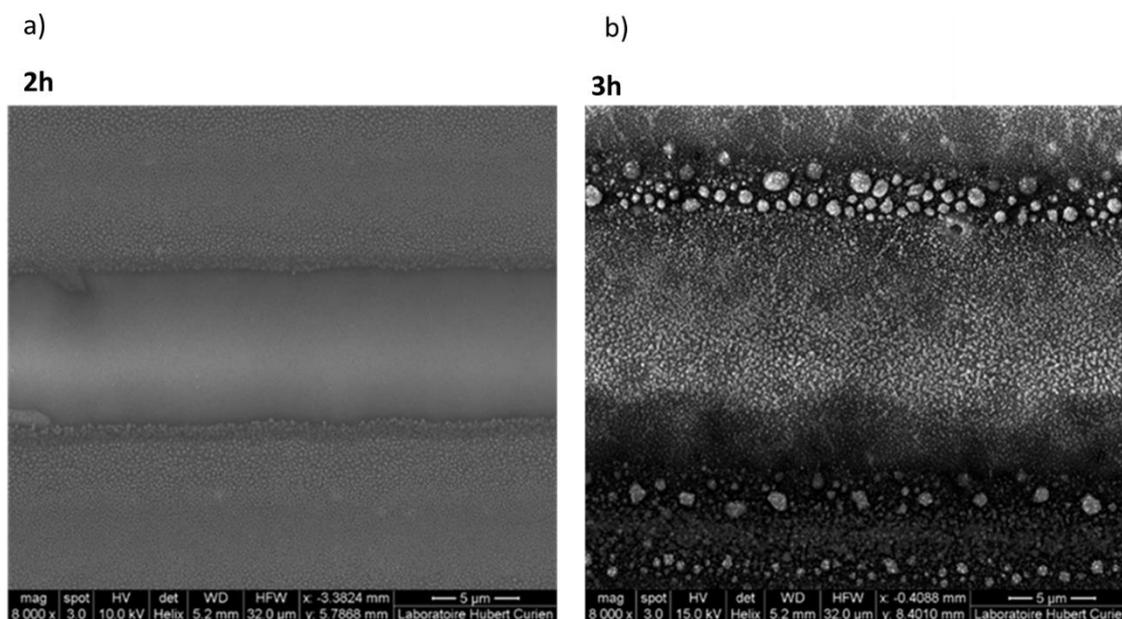


Figure 98 : images MEB obtenues pour les deux "réseaux" présentés sur la Figure 97. (grandissement *8000)

La Figure 98 confirme les observations de la Figure 97 : le recuit de 2 h induit la formation de nanoparticules sur les bords du trait seulement ; pour le recuit de 3 h, les deux zones (centre et bords) contiennent des nanoparticules. La largeur du trait augmente de 10 à 20 µm quand le temps de recuit passe de 2 à 3 h. Ces images MEB confirment l'idée que le comportement de la zone insolée dépend fortement du temps de recuit appliqué.

Les figures 98 a) et b) montrent un zoom sur chacune des deux zones, pour les deux lames recuites. Pour la lame recuite 2 h, la zone centrale est couverte de nanoparticules de diamètre inférieur à 10 nm, alors que des nanoparticules plus concentrées, de diamètre moyen voisin de 50 nm, occupent les bords du trait. Pour la lame recuite 3 h, les nanoparticules apparaissent beaucoup plus visiblement au centre du trait, leurs formes sont assez aléatoires et leur taille varie entre 200 et 300 nm. Augmenter la durée du recuit permet donc de faire précipiter des nanoparticules de plus grande taille. Pour le bord du trait, on observe des nanoparticules de "grande" taille (500 nm environ, voire plus) entre lesquelles et sur lesquelles des nanoparticules de plus petite taille (~ 50 nm) se forment. Le MEB ne permet pas de connaître la nature de ces différentes nanoparticules mais les observations MEB précédentes (chapitre 3, paragraphe II.4 et ce chapitre, paragraphe III.5.2), les différentes colorations observées par microscopie optique (Figure 97) et la spectroscopie d'absorption nous renseignent utilement.

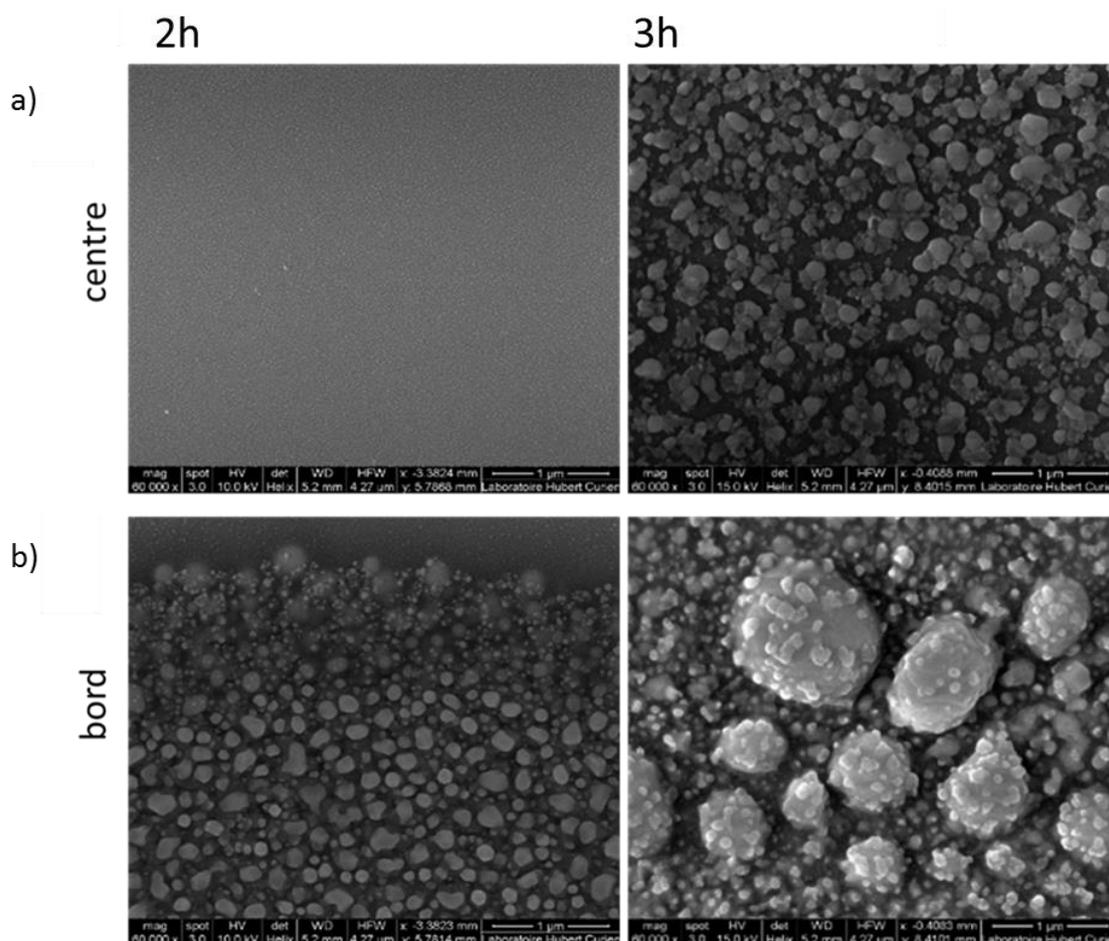


Figure 99 : images MEB des réseaux présentés sur la Figure 97 obtenues a) au centre des traits et b) au bord des traits (grandissement * 60000)

Les figures 99 a) et 99 b) présentent les spectres d'absorption mesurés au centre et sur les bords des traits insolés dans l'échantillon recuit pendant 2 et 3 h. Les spectres ont été mesurés avec le dispositif de spectroscopie résolue spatialement, pour pouvoir différencier la contribution de ces deux régions.

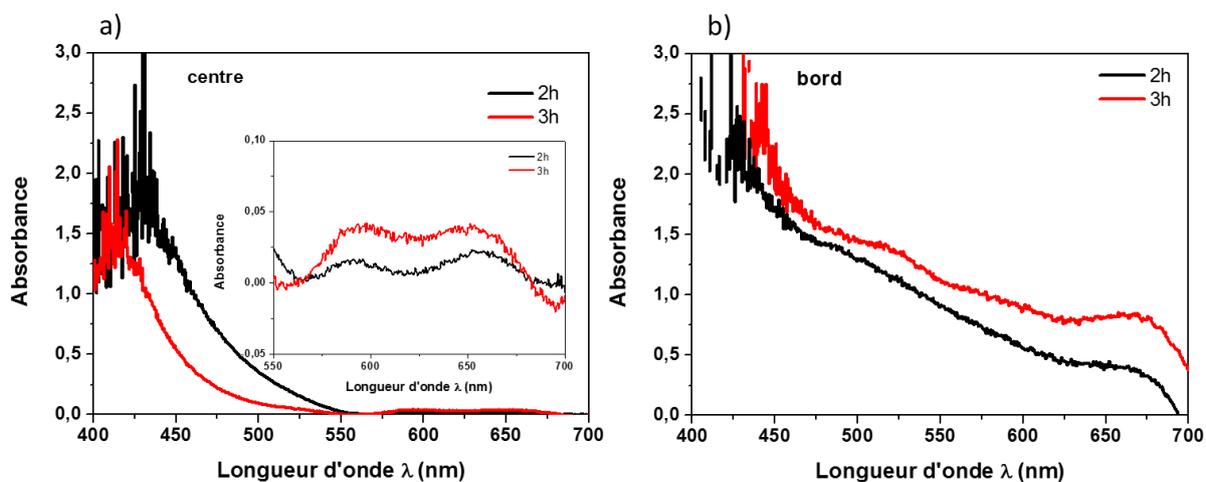


Figure 100 : spectres d'absorption mesurés au centre a) et sur les bords b) des traits insolés dans les lames de verre dopées cobalt-argent recuites pendant 2 et 3 h à 300°C.

Dans la zone centrale des traits, les deux spectres d'absorption révèlent une bande centrée autour de 445 et 420 nm pour les lames recuites 2 et 3 h respectivement. Le spectre est par conséquent fortement décalé vers les courtes longueurs d'onde par rapport au cas de l'argent seul insolé dans les mêmes conditions (nanoparticules d'argent oxydé [37]). La largeur de la bande d'absorption est également sensiblement réduite par rapport à l'argent seul, la bande s'étalant beaucoup moins vers le rouge : dans le cas de l'argent seul, la largeur de la bande plasmon est voisine de 150 nm alors que celles mesurées sur la Figure 100 a) sont estimées, via un fit gaussien pour prolonger le spectre vers les basses longueurs d'onde, à 70 et 65 nm pour les lames recuites 2 et 3 h respectivement. La réponse du microspectrophotomètre utilisé est cependant faible autour de 400 nm, tout comme la transmission du verre dans cette région spectrale. Les longueurs d'onde des maxima d'absorption et les largeurs des bandes sont donc déterminées avec une incertitude importante. Néanmoins, la comparaison entre les spectres enregistrés avec le même dispositif reste valable. Le décalage vers le bleu et la réduction de la largeur de la bande plasmon sont attribuées, dans la littérature, à la formation de nanoparticules d'argent métallique [38]. Dans notre cas, cette tendance est nettement plus marquée pour la lame de verre recuite 3 h : le décalage vers le bleu et la réduction de la largeur de bande sont plus importants que pour la lame recuite 2 h. L'insert de la Figure 100 a) montre deux autres bandes d'absorption beaucoup moins intenses, centrées à 590 et 650 nm environ, attribuées à l'oxyde de cobalt CoO, comme précédemment. Il faut noter que la troisième bande d'absorption répertoriée dans le visible (507 nm) pour l'oxyde de cobalt CoO est très probablement masquée par la bande plasmon des nanoparticules d'argent. Les deux bandes dues aux nanoparticules de CoO sont, là encore, plus marquées pour la lame recuite 3 h, ce qui confirme les observations de microscopie optique (figures 96 a) et b)) : la coloration bleutée de la zone, attribuée aux nanoparticules de cobalt à la surface du verre, n'est pas visible avec la lame recuite pendant 2 h, très probablement car la concentration en nanoparticules de cobalt n'est pas assez élevée pour modifier le coefficient de réflexion du verre de façon significative. L'ensemble de ces observations confirme que l'activation du cobalt, via la formation de nanoparticules, est plus efficace avec la lame recuite 3 h. La formation de nanoparticules d'argent métallique s'explique par l'oxydation plus rapide du cobalt par rapport à l'argent : le cobalt consomme l'oxygène diffusé dans le verre pendant l'insolation, ce qui limite l'oxydation de l'argent. Dans le cas de la lame recuite 2 h, ce phénomène n'intervient que partiellement puisque la faible activation du cobalt ne permet pas de consommer tout l'oxygène diffusé dans le verre, qui contribue à oxyder partiellement les nanoparticules d'argent : le spectre d'absorption mesuré est "mixte", caractéristique à la fois de nanoparticules d'argent purement métalliques et totalement oxydées. Les nanoparticules de cobalt responsables de la coloration bleutée de la lame recuite 3 h (Figure 97 b)) sont situées à la surface du verre (et son voisinage très proche). Les nanoparticules d'argent métallique sont, quant à elles, enterrées sous la surface du verre et ne participent donc pas à cette coloration. Je n'ai pas observé de nanoparticules d'argent au centre des spots dans une lame échangée à l'argent uniquement, pour des conditions d'insolation laser identiques, ce qui confirme cette idée. Les images MEB montrent elles aussi

la surface du verre et son voisinage proche, de sorte que les nanoparticules observées sur les figures 98 a) et 98 b) (centre des traits) sont des nanoparticules de cobalt oxydées.

Concernant les spectres mesurés sur le bord du trait, on observe une saturation de l'absorption dans la zone spectrale de la résonance plasmon des nanoparticules d'argent (Figure 100 b)). Cette coupure du spectre, déjà observée pour des lames de verre échangées à l'argent uniquement, est due à la formation de nanoparticules d'argent oxydé très concentrées au voisinage de la surface du verre (voir chapitre 3, paragraphe II.4). La saturation du spectre est observée quelle que soit la durée du recuit, donc les nanoparticules d'argent oxydé concentrées se forment dans les deux lames. Les petites nanoparticules communes aux images MEB des deux lames (figures 98 a) et 98 b)) sont donc attribuées aux nanoparticules d'argent oxydé. Les deux épaulements autour de 500 et 700 nm, observés sur les spectres d'absorption, sont attribués à l'oxyde de cobalt Co_3O_4 , leur intensité est plus faible pour la lame recuite 2 h. Là encore, l'activation du cobalt, via la formation de nanoparticules, est plus efficace avec la lame recuite 3 h. Par conséquent, les grosses nanoparticules, qui n'apparaissent sur les images MEB que pour le recuit le plus long (Figure 99 b)), sont attribuées à des nanoparticules de Co_3O_4 identiques à celles observées sur la Figure 89.

L'ensemble de cette étude sur le co-dopage cobalt-argent m'a permis de démontrer la formation de nanoparticules de cobalt et de nanoparticules d'argent. L'insolation laser ne permet pas, dans la limite des conditions expérimentales utilisées, de former des nanoparticules alliées. J'ai essayé de démontrer que la présence du cobalt bloque l'oxydation des nanoparticules d'argent, en combinant les mesures de microscopie optique, MEB et spectroscopie d'absorption. Cette étude reste cependant à confirmer via d'autres techniques de caractérisation des nanoparticules car de nombreuses hypothèses subsistent dans ma démonstration.

Conclusion

Quand j'ai commencé ma thèse en octobre 2016, le sujet portant sur les nanoparticules de cobalt constituait une nouveauté au sein du laboratoire Hubert Curien. J'ai démontré dans l'ensemble de ce chapitre la faisabilité de la technique d'insolation laser à 244 nm pour faire croître des nanoparticules d'oxyde de cobalt dans les lames de verre. La spectroscopie Raman m'a permis de déterminer deux structures cristallines possibles pour les nanoparticules Co_3O_4 et CoO , la température atteinte pendant l'insolation gouvernant la formation de l'une ou l'autre. J'ai également démontré que le chauffage induit par le laser d'excitation Raman (633 nm) permet de transformer la phase CoO en Co_3O_4 et inversement. Ce résultat ouvre la voie à la possibilité de contrôler certaines propriétés des nanoparticules d'oxyde de cobalt sous flux laser modéré ; le contrôle des propriétés magnétiques en particulier, différentes selon l'oxyde de cobalt considéré, pourrait à terme être obtenu.

Une nouvelle fois, la température atteinte pendant l'insolation laser est le paramètre clé qui contrôle les processus de croissance des nanoparticules, comme dans le cas de l'argent et de l'or. Ce résultat était attendu puisque la température dépend quasi-linéairement de l'absorption à 244 nm (absorption à un photon), qui est essentiellement due à la matrice vitreuse et dépend très peu des ions dopants utilisés. Par conséquent, j'ai décidé ensuite de tester le co-dopage cobalt-argent, système porteur de nombreuses applications potentielles. La deuxième partie du chapitre y est consacrée.

Mon ambition n'était évidemment pas de développer une éventuelle application, mais plutôt de tester la faisabilité et de comprendre les mécanismes de croissance des nanoparticules d'argent et de cobalt, éventuellement alliées. Les résultats obtenus avec les différentes techniques de caractérisation (spectroscopie d'absorption et Raman, microscopie optique et MEB) m'ont permis de démontrer la croissance de nanoparticules d'argent et de cobalt oxydé, alors que la formation d'alliage n'a pas été observée. Il apparaît également que les nanoparticules d'argent sont protégées de l'oxydation (mise en évidence dans le chapitre 3) par l'oxydation prépondérante du cobalt. Ce résultat est potentiellement très intéressant, en particulier pour améliorer le potentiel de détection par effet SERS des lames de verres : l'exaltation de l'effet SERS est en effet bien supérieure avec des nanoparticules d'argent métallique qu'avec des nanoparticules d'argent oxydé [39]. Le rôle des nanoparticules de cobalt pour consommer l'oxygène au détriment de l'argent reste cependant à confirmer car de nombreuses hypothèses subsistent, malgré de nombreuses observations expérimentales concordantes. D'autres techniques de caractérisation sont donc nécessaires pour confirmer cette hypothèse. Ma volonté de terminer ma thèse dans les délais impartis, ne m'a pas permis de pousser plus loin l'analyse.

Références

- [1] F. Gonella, P. Canton, E. Cattaruzza, A. Quaranta, C. Sada, et A. Vomiero, « Field-assisted ion diffusion of transition metals for the synthesis of nanocomposite silicate glasses », *Mater. Sci. Eng. C*, 26, (p. 1087-1091), **2006**.
- [2] F. Gonella, E. Cattaruzza, A. Quaranta, S. Ali, N. Argiolas, et C. Sada, « Diffusion behavior of transition metals in field-assisted ion-exchanged glasses », *Solid State Ion.*, 177, (p. 3151-3155), 2006.
- [3] E. Cattaruzza, F. Gonella, S. Ali, C. Sada, et A. Quaranta, « Silver and gold doping of SiO₂ glass by solid-state field-assisted diffusion », *J. Non-Cryst. Solids*, (p. 1136-1139), **2009**.
- [4] E. Cattaruzza, G. Battaglin, F. Gonella, S. Ali, C. Sada, et A. Quaranta, « Characterization of silicate glasses doped with gold by solid-state field-assisted ion exchange », *Mater. Sci. Eng. B*, 149, (p. 195-199), **2008**.
- [5] R. Faraj, F. Goutaland, N. Ollier, E. Cattaruzza, et F. Vocanson, « Growth of Gold Nanoparticles in a Glass Matrix by Continuous Laser Irradiation for Efficient Surface Enhanced Raman Scattering », *Phys. Status Solidi A*, 216, (p. 1800548), **2019**.
- [6] W. L. Smith et A. D. Hobson, « The structure of cobalt oxide, Co₃O₄ », *Acta Crystallogr. B*, 29, (p. 362-363), **1973**.
- [7] G. A. de Wijs, C. M. Fang, G. Kresse, et G. With, « First-principles calculation of the phonon spectrum of MgAl₂O₄ spinel », *Phys. Rev. B*, 65, (p. 094305), **2002**.
- [8] V. G. Hadjiev, M. N. Iliev, et I. V. Vergilov, « The Raman spectra of Co₃O₄ », *J. Phys. C Solid State Phys.*, 21, (p. L199), **1988**.
- [9] H. Chou et H. Y. Fan, « Light scattering by magnons in CoO, MnO, and α - MnS », *Phys. Rev. B*, 13, (p. 3924-3938), **1976**.
- [10] D. L. A. de Faria, S. Venâncio Silva, et M. T. de Oliveira, « Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides », *J. Raman Spectrosc.*, 28, (p. 873-878), **1997**.
- [11] W. A. England, M. J. Bennett, D. A. Greenhalgh, S. N. Jenny, et C. F. Knights, « The characterization by raman spectroscopy of oxide scales formed on a 20Cr₂₅NiNb stabilized stainless steel », *Corros. Sci.*, 26, (p. 537-545), **1986**.
- [12] B. Rivas-Murias et V. Salgueiriño, « Thermodynamic CoO–Co₃O₄ crossover using Raman spectroscopy in magnetic octahedron-shaped nanocrystals », *J. Raman Spectrosc.*, 48, (p. 837-841), **2017**.
- [13] A. Navrotsky, *Physics and Chemistry of Earth Materials*, Cambridge University Press, (p. 434), **1994**.
- [14] G. M. Kale, S. S. Pandit, et K. T. Jacob, « Thermodynamics of Cobalt (II, III) Oxide (Co₃O₄): Evidence of Phase Transition », *Trans. Jpn. Inst. Met.*, 29, (p. 125-132), **1988**.

- [15] R. Drasovean et S. Condurache-Bota, « Structural Characterization and Optical Properties of Co_3O_4 and CoO Films », *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 11, (p. 2141-2144), **2009**.
- [16] F. Gu, C. Li, Y. Hu, et L. Zhang, « Synthesis and optical characterization of Co_3O_4 nanocrystals », *J. Cryst. Growth*, 304, (p. 369-373), **2007**.
- [17] S. Farhadi, M. Javanmard, et G. Nadri, « Characterization of Cobalt Oxide Nanoparticles Prepared by the Thermal Decomposition », *Acta Chim. Slov.*, 63, (p. 335-343), **2016**.
- [18] G. Wang, X. Shen, J. Horvat, B. Wang, H. Liu, D. Wexler, et J. Yao, « Hydrothermal Synthesis and Optical, Magnetic, and Supercapacitance Properties of Nanoporous Cobalt Oxide Nanorods », *J. Phys. Chem. C*, 113, (p. 4357-4361), **2009**.
- [19] R. Xu et H. C. Zeng, « Self-Generation of Tiered Surfactant Superstructures for One-Pot Synthesis of Co_3O_4 Nanocubes and Their Close- and Non-Close-Packed Organizations », *Langmuir*, 20, (p. 9780-9790), **2004**.
- [20] F. Gu, C. Li, Y. Hu, et L. Zhang, « Synthesis and optical characterization of Co_3O_4 nanocrystals », *J. Cryst. Growth*, 304, (p. 369-373), **2007**.
- [21] K. M. E. Miedzinska, B. R. Hollebone, et J. G. Cook, « An assignment of the optical absorption spectrum of mixed valence Co_3O_4 spinel films », *J. Phys. Chem. Solids*, 48, (p. 649-656), **1987**.
- [22] X. Zhu, J. Wang, D. Nguyen, J. Thomas, R. A. Norwood, et N. Peyghambarian, « Linear and nonlinear optical properties of Co_3O_4 nanoparticle-doped polyvinyl-alcohol thin films », *Opt. Mater. Express*, 2, (p. 103), **2012**.
- [23] A. Duran, J. M. Fernandez Navarro, P. Casariego, et A. Joglear, « Optical properties of glass coatings containing Fe and Co », *J. Non-Cryst. Solids*, 82, (p. 391-399), **1986**.
- [24] D. Gallant et S. Simard, « A study on the localized corrosion of cobalt in bicarbonate solutions containing halide ions », *Corros. Sci.*, 47, (p. 1810-1838), **2005**.
- [25] K. Mocala, A. Navrotsky, et D. M. Sherman, « High-temperature heat capacity of Co_3O_4 spinel: thermally induced spin unpairing transition », *Phys. Chem. Miner.*, 19, (p.88-95), **1992**.
- [26] C.-S. Cheng, M. Serizawa, H. Sakata, et T. Hirayama, « Electrical conductivity of Co_3O_4 films prepared by chemical vapour deposition », *Mater. Chem. Phys.*, 53, (p. 225-230), **1998**.
- [27] D. Barreca, C. Massignan, S. Daolio, M. Fabrizio, C. Piccirillo, L. Armelao, et E. Tondello « Composition and Microstructure of Cobalt Oxide Thin Films Obtained from a Novel Cobalt(II) Precursor by Chemical Vapor Deposition », *Chem. Mater.*, 13, (p. 588-593), **2001**.
- [28] E. C. Ziemath, V. D. Araújo, et C. A. Escanhoela, « Compositional and structural changes at the anodic surface of thermally poled soda-lime float glass », *J. Appl. Phys.*, 104, (p. 054912), **2008**.
- [29] D. Zhang, J. Zhu, N. Zhang, T. Liu, L. Chen, X. Liu, R. Ma, et G. Qiu, « Controllable fabrication and magnetic properties of double-shell cobalt oxides hollow particles », *Sci. Rep.*, 5, (p. 8737), **2015**.

- [30] Q. Wang, C. Xu, M. Ming, Y. Yang, B. Xu, Y. Wang, Y. Zhang, J. Wu, et G. Fan, « In Situ Formation of AgCo Stabilized on Graphitic Carbon Nitride and Concomitant Hydrolysis of Ammonia Borane to Hydrogen », *Nanomaterials*, 8, (p. 280), **2018**.
- [31] A. S. Dimitrov et K. Nagayama, « Continuous Convective Assembling of Fine Particles into Two-Dimensional Arrays on Solid Surfaces », *Langmuir*, 12, (p. 1303-1311), **1996**.
- [32] A. Holewinski, J.-C. Idrobo, et S. Linic, « High-performance Ag–Co alloy catalysts for electrochemical oxygen reduction », *Nat. Chem.*, 6, (p. 828), **2014**.
- [33] R. Moyes, « Interaction of cobalt with oxygen, water vapor, and carbon monoxide *1X-Ray and ultraviolet photoemission studies », *J. Catal.*, 49, (p. 216-224), **1977**.
- [34] C. R. Brundle, T. J. Chuang, et D. W. Rice, « X- ray photoemission study of the interaction of oxygen and air with clean cobalt surfaces », *Surf. Sci.*, 60, (p. 286-300), **1976**.
- [35] D. W. Rice, P. B. P. Phipps, et R. Tremoureux, « Atmospheric Corrosion of Cobalt », *J. Electrochem. Soc.*, 126, (p. 1459-1466), **1979**.
- [36] R. E. Carter, F. D. Richardson, et C. Wagner, « Oxidation of Cobalt Metal », *JOM*, 7, (p. 336-343), **1955**.
- [37] F. Goutaland, J.-P. Colombier, M. C. Sow, N. Ollier, et F. Vocanson, « Laser-induced periodic alignment of Ag nanoparticles in soda-lime glass », *Opt. Express*, 21, (p. 31789), **2013**.
- [38] M. C. Mathpal, P. Kumar, S. Kumar, A. K. Tripathi, M.K. Singh, J. Prakash et A. Agarwal , « Opacity and plasmonic properties of Ag embedded glass based metamaterials », *RSC Adv.*, 5, (p. 12555-12562), **2015**.
- [39] M. Erol, Y. Han, S. K. Stanley, C. M. Stafford, H. Du, et S. Sukhishvili, « SERS Not To Be Taken for Granted in the Presence of Oxygen », *J. Am. Chem. Soc.*, 131, (p. 7480-7481), **2009**.

Conclusions générales et perspectives

Comme je l'ai indiqué dans l'introduction de ce manuscrit, ma thèse devait être initialement consacrée à la croissance et la caractérisation des propriétés magnétiques et optiques de nanoparticules de cobalt dans des verres sodocalciques. Les aléas expérimentaux ont nécessité que je réoriente mon travail, en accord avec mes directeurs de thèse, sur la croissance de nanoparticules d'argent et d'or dans les mêmes verres. La structure de ce manuscrit reflète cette réorientation : les deux premiers chapitres sont consacrés à une étude bibliographique détaillée et à la présentation des différents dispositifs expérimentaux utilisés respectivement ; les trois chapitres suivants portent sur les nanoparticules d'argent, d'or et de cobalt.

La revue bibliographique du chapitre 1 se veut la plus exhaustive possible pour que le lecteur puisse situer l'originalité de mes résultats dans un contexte très concurrentiel. Les différentes techniques expérimentales que j'ai utilisées sont présentées dans le chapitre 2, en insistant en particulier sur la résolution spatiale des techniques de caractérisation des nanoparticules. La plupart des dispositifs utilisés sont des dispositifs commerciaux, mais j'ai également amélioré ou développé des dispositifs expérimentaux développés en interne au laboratoire. Ainsi, j'ai contribué à améliorer significativement l'efficacité du dispositif de poling thermique qui permet le dopage du verre par des ions or ou cobalt. J'ai également participé au développement de deux bancs d'expérience : le premier permet de mesurer un spectre d'absorption à travers des spots lasers de quelques micromètres (micro-spectrophotomètre) et le second permet de réaliser les insolations lasers sous vide secondaire ou dans différentes atmosphères contrôlées.

La nanostructuration de verres par des nanoparticules d'argent avait été déjà largement étudiée par mes directeurs de thèse à mon arrivée au laboratoire Hubert Curien, de sorte qu'il m'a fallu aborder le sujet de façon originale tout en conservant les mêmes techniques expérimentales de dopage, l'échange ionique argent/sodium, et de croissance des nanoparticules, l'insolation laser continue à 244 nm. Cette technique constitue le point commun entre les chapitres 3, 4 et 5 de ce manuscrit et permet notamment la formation d'une phase de verre fondu dans les zones insolées, nécessaire à la formation des nanoparticules, qu'elles soient d'argent, d'or ou de cobalt. Je m'intéresse tout d'abord à la croissance des nanoparticules pour de faibles durées d'insolation, avec la mise en évidence de deux régimes de croissance successifs et la détermination de leurs fluences seuils. La seconde partie du chapitre 3 est consacrée à l'influence de l'oxygène sur la croissance des nanoparticules d'argent concentrées au voisinage de la surface du verre. Je propose ainsi un

modèle dans lequel la diffusion de l'oxygène contenu dans l'air environnant dans la phase de verre fondu formée pendant l'insolation joue un rôle prépondérant et permet la formation des nanoparticules d'argent concentrées.

Les résultats relatifs à l'or, qui sont détaillés dans le chapitre 4, ont donné lieu à une conférence orale suivie d'une publication en 2019. J'ai donc choisi de présenter cette publication, qui constitue la deuxième partie de ce chapitre, et porte notamment sur la détection par effet SERS de molécules très peu concentrées en solution liquide. Les résultats publiés se situent au niveau des meilleures publications du domaine, en termes de seuil de détection minimum. La première partie de ce chapitre décrit la méthodologie suivie pour obtenir un substrat SERS efficace, c'est-à-dire une lame de verres dopée par des nanoparticules d'or. J'y détaille en particulier l'influence des paramètres du poling thermique (tension, température et durée du traitement) ainsi que celle des paramètres d'insolation laser.

Enfin, le chapitre 5 porte sur les résultats obtenus avec le cobalt et constitue la partie la plus novatrice de mon travail, dans le sens où cette thématique était nouvelle au sein de l'équipe. J'ai utilisé la même procédure expérimentale pour obtenir des lames de verres dopées en surface par des nanoparticules de cobalt : poling thermique des lames sur lesquelles une couche de cobalt avait été déposée au préalable par pulvérisation magnétron, suivie d'une insolation laser à 244 nm. Les résultats relatifs au poling thermique sont décrits dans un premier temps : l'efficacité du poling thermique pour incorporer des ions cobalt est démontrée par spectroscopie Raman. Les spectres Raman des lames traitées par poling thermique présentent des pics caractéristiques du cobalt dans la structure cristalline de spinelle Co_3O_4 . Le mécanisme de diffusion du cobalt n'est cependant pas encore complètement identifié. L'étude Raman a également permis de montrer la transition de phase réversible entre les phases Co_3O_4 et CoO , selon la puissance excitatrice du laser Raman. Ce changement de phase est dû à l'augmentation de locale de température. Dans une deuxième partie, je démontre que l'insolation laser à 244 nm des lames traitées par poling thermique permet de faire croître des nanoparticules de cobalt, observées par MEB. L'analyse Raman montre une nouvelle fois, la possibilité de contrôler la phase cristalline du cobalt. Enfin, la faisabilité du co-dopage des lames par des nanoparticules d'argent et de cobalt par recuit thermique est démontrée dans une dernière partie. La spectroscopie d'absorption tend à montrer que les nanoparticules d'argent ne sont plus oxydées, contrairement aux résultats du chapitre 3. Il semble donc que le cobalt s'oxyde prioritairement et protège les nanoparticules d'argent de ce phénomène.

J'ai utilisé, au cours de cette thèse, différentes techniques de caractérisation : microscopie optique, MEB, M-lines, SIMS, spectroscopie d'absorption UV-visible et spectroscopie Raman. Les publications relatives aux nanoparticules au sens large mentionnent très souvent d'autres techniques expérimentales, notamment celles impliquant l'excitation des échantillons par des faisceaux très énergétiques qui permettent de sonder la matière à de très faibles échelles

(diffraction X, spectroscopie de photoémission d'électrons par rayons X, XPS). Je n'ai pas pu utiliser ces techniques du fait de la très grande sensibilité sous excitation X et de la faible concentration de nanoparticules : l'analyse des échantillons dopés argent par XPS, dans le but de mesurer l'oxydation de ces nanoparticules, nécessitaient des durées d'acquisition très longues (quelques heures) pendant lesquelles les nanoparticules se modifiaient, voire disparaissaient, sous excitation X. La même problématique se pose pour la diffraction X.

Il existe, à mon sens, plusieurs pistes pour donner suite à ce travail, du point de vue fondamental comme appliqué. Le travail sur l'oxydation des nanoparticules d'argent peut être complété par une analyse plus fine en utilisant la microscopie électronique en transmission, qui devrait permettre de mieux connaître l'état d'oxydation (nanoparticules de type AgO ou Ag₂O notamment). Il est également envisageable de modifier la composition des nanoparticules d'argent, et donc, leur résonance plasmon, en variant la composition et la pression de l'atmosphère d'insolation. Il faudra cependant veiller à ce que les espèces présentes dans l'environnement puissent diffuser dans la phase de verre fondu. Concernant les nanoparticules, d'or, les résultats obtenus sont prometteurs en termes de détection par effet SERS. Néanmoins, je pense qu'il est possible d'améliorer à la fois la qualité et la reproductibilité des substrats en déposant la couche d'or par pulvérisation magnétron plutôt que par évaporation thermique. En effet, l'adhérence de l'or sur le verre est faible avec cette dernière technique et la couche a tendance à s'enlever lors du poling thermique. Le co-dopage argent-or est également possible en utilisant successivement l'échange ionique à l'argent puis le poling thermique pour former les deux types de nanoparticules. Ce co-dopage peut permettre d'étendre la sensibilité des substrats en termes de molécules à détecter, puisque les nanoparticules d'argent et d'or n'ont pas la même affinité avec ces molécules.

De la même façon, le co-dopage argent-cobalt, dont la faisabilité expérimentale a été démontrée dans ce travail, peut permettre d'améliorer la sensibilité des substrats SERS. En effet, les nanoparticules de cobalt semblent s'oxyder au détriment de celles d'argent. Il a été démontré, dans la littérature, que des nanoparticules d'argent non oxydées, c'est-à-dire, purement métalliques, permettent une meilleure détection SERS. Les lames de verre co-dopées par des nanoparticules d'argent et de cobalt présentent également un intérêt potentiel en tant que matériau magnéto-optique, dans lequel la polarisation d'une onde lumineuse se propageant est modifiée sous champ magnétique. Mes résultats ont notamment montré que les nanoparticules de cobalt précipitent sous la forme cristalline Co₃O₄, qui présente des propriétés magnétiques intéressantes. Le co-dopage avec l'argent pourrait permettre d'exploiter les propriétés optiques des nanoparticules d'argent via leur résonance plasmon. Bien évidemment, il faudra auparavant étudier les phénomènes physico-chimiques qui se produisent pendant le poling thermique d'un tel matériau, pour en optimiser sa synthèse.

Résumé

L'objectif de cette thèse est de doper des verres sodocalciques avec des nanoparticules d'argent, d'or et de cobalt. La procédure suivie dans ce travail repose sur l'association des techniques d'échange ionique thermique (classique ou assisté par champ électrique) et d'une insolation laser UV continue (244nm).

La première partie de la thèse concerne l'effet de l'oxygène sur la croissance des nanoparticules d'argent. Nous avons démontré un effet réducteur de l'oxygène sur les ions argent et par suite un effet positif sur la croissance des nanoparticules.

La deuxième partie de la thèse concerne le dopage des verres avec des nanoparticules d'or. Nous avons démontré que la formation de nanoparticules d'or dépend fortement de la température appliquée durant l'échange ionique. Après optimisation des paramètres expérimentaux, nous avons pu montrer l'efficacité de nos substrats pour la détection par effet SERS de molécules très peu concentrées.

La dernière partie de ce travail porte sur les résultats obtenus avec le cobalt. Nous avons démontré la formation de nanoparticules de Co_3O_4 et de CoO à la surface des verres. L'étude Raman menée a permis de montrer la possibilité de contrôler la phase cristalline de l'oxyde de cobalt. Mes travaux s'achèvent sur l'étude du co-dopage des verres par des nanoparticules d'argent et de cobalt. La faisabilité de ce co-dopage a été démontrée et nous avons pu mettre en évidence l'oxydation préférentielle du cobalt vis-à-vis de l'argent, ouvrant de nouvelles voies autant sur l'optimisation des capteurs à effet SERS, que vers des applications magnéto-optiques potentielles.

Abstract

The aim of this thesis is to dope soda-lime glasses with either silver, gold or cobalt nanoparticles. The experimental procedure is based on the successive combination of thermal ion exchange techniques (conventional or assisted by electric field) and continuous UV laser irradiation (244 nm).

The first part of this work concerns the effect of oxygen on the growth of silver nanoparticles. We have demonstrated a reducing effect of oxygen on silver ions which favors the growth of silver nanoparticles during the laser exposure.

The second part of this work is dedicated to the doping of the glass with gold nanoparticles. We have shown that the formation of gold nanoparticles strongly depends on the temperature applied during the ion exchange. After optimization of the experimental parameters, we have been able to show the efficiency of our substrates for the detection of very low concentrated molecules diluted in liquid solution, using the well-known SERS technique.

The last part of this work deals with the results obtained with cobalt. We have demonstrated the formation of either Co_3O_4 or CoO nanoparticles located at the glass surface. Raman study has shown the possibility to favor either one of these two phases. The feasibility of co-doping the glass by silver and cobalt has also been demonstrated and we have highlighted the preferential oxidation of cobalt with respect to silver, opening new perspectives such as the optimization of SERS sensors or for potential magneto-optical applications.