



**HAL**  
open science

## Contribution expérimentale à l'étude des propriétés optiques de Al, Ni et Au/Ni

Silvere Schuermans

► **To cite this version:**

Silvere Schuermans. Contribution expérimentale à l'étude des propriétés optiques de Al, Ni et Au/Ni. Optique / photonique. Université de Technologie de Troyes, 2017. Français. NNT : 2017TROY0036 . tel-02965577

**HAL Id: tel-02965577**

**<https://theses.hal.science/tel-02965577>**

Submitted on 13 Oct 2020

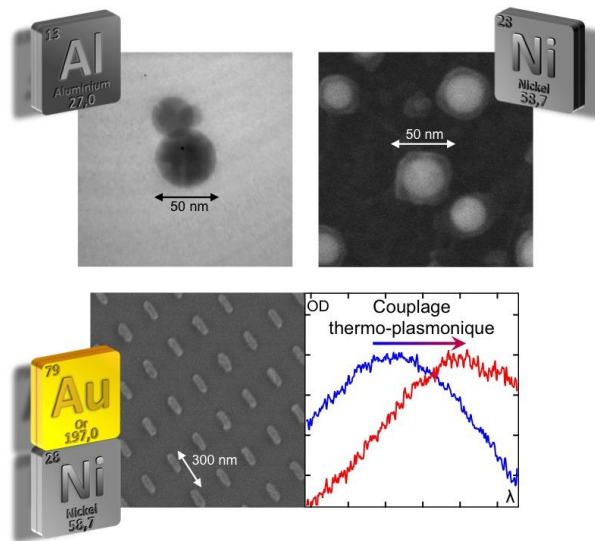
**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

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.

Thèse  
de doctorat  
de l'UTT

**Silvère SCHUERMANS**

# Contribution expérimentale à l'étude des propriétés optiques de Al, Ni et Au/Ni



**Spécialité :**

**Matériaux, Mécanique, Optique et Nanotechnologie**

2017TROY0036

Année 2017

---

---

# THESE

*pour l'obtention du grade de*

## DOCTEUR de l'UNIVERSITE DE TECHNOLOGIE DE TROYES

**Spécialité : MATERIAUX, MECANIQUE, OPTIQUE ET NANOTECHNOLOGIE**

*présentée et soutenue par*

**Silvère SCHUERMANS**

*le 19 décembre 2017*

---

---

### **Contribution expérimentale à l'étude des propriétés optiques de Al, Ni et Au/Ni**

---

---

#### JURY

|                        |                             |                    |
|------------------------|-----------------------------|--------------------|
| M. P.-M. ADAM          | PROFESSEUR DES UNIVERSITES  | Président          |
| M. G. COLAS DES FRANCS | PROFESSEUR DES UNIVERSITES  | Examineur          |
| Mme A. MAÎTRE          | PROFESSEURE DES UNIVERSITES | Rapporteur         |
| M. T. MAURER           | MAITRE DE CONFERENCES       | Directeur de thèse |
| M. P. PERNOD           | PROFESSEUR DES UNIVERSITES  | Rapporteur         |
| M. J. PLAIN            | PROFESSEUR DES UNIVERSITES  | Directeur de thèse |

## remerciements

Ce travail est maintenant achevé, la rédaction est terminée et la soutenance s'est très bien passée. Vient enfin l'heure de rendre ce manuscrit pour publication. Ne me reste que cette page à écrire, celle où je peux enfin m'exprimer sur le ressenti, sur ce que cela fait de chercher et de trouver (ou pas). J'essaie de me souvenir de chaque moment, je me remémore tous ces instants, parfois longs et fastidieux (à compter ou à comprendre), parfois extrêmement stimulants (à trouver ou à comprendre), parfois fatigants (à écrire ou à comprendre) et même parfois hilarants (à se détendre ou à comprendre enfin). Certains de ces moments ont été solitaires, en labo ou la nuit, mais d'autres sont le fruit du rassemblement autour d'une tâche ou d'un problème. C'est sans doute au cours de ces rassemblements que j'ai pris le plus de plaisir à travailler. Je tiens donc à remercier toutes ces personnes qui m'ont aidé au cours de ces longues années, celles et ceux qui ont permis l'accomplissement de ce travail, mais aussi celles et ceux qui le poursuivront.

Il me faut remercier toute l'équipe du L2N pour son ouverture et sa disponibilité. J'ai reçu de nombreuses idées et conseils en travaillant au sein de ce laboratoire et c'est grâce à cette bonne entente et à cet environnement agréable et stimulant que j'ai autant aimé y travailler. Ce travail n'aurait sans doute pas pu aller aussi loin sans l'étroite collaboration existant dans notre groupe de travail. Je tiens ainsi à remercier tout particulièrement Julien Proust pour son aide constante dans le travail, le partage et l'émulation de nos idées, le temps passé à compter des particules ou à faire de l'imagerie, mais aussi pour les parties de nerf (épineux), la "chasse" au canard et l'expérimentation "agricole". Notre groupe de travail a évolué tout au long de ces années, mais il a toujours conservé un esprit d'objectif commun de progression et d'entraide. Merci donc à Julie Goffard et Thomas Lerond, merci à Jérôme Martin pour ses conseils et connaissances en astronomie et pour ce gout partagé des man $\frac{1}{2}$ uvres orbitales. Et merci tout particulièrement à Samuel Ouellet, pour tous ces moments en labo ou en barbecue, mais aussi pour ces expériences culinaires ou éthyliques d'un autre continent. Merci aussi à lui pour avoir ouvert une nouvelle voie avec Adam. Ce chemin aura vite été réemprunté par Paul, Sighild, Aély et Robin. Ils viennent ainsi compléter cette très agréable famille de travail.

Merci à mes directeurs Jérôme Plain et Thomas Maurer, d'avoir fait preuve de confiance et pour leur aide dans la compréhension ardue de certains résultats. Merci à Thomas pour son suivi constant et sa rigueur, celle-ci m'aura évité bien des erreurs. Et merci à Jérôme pour ses idées, son optimisme infaillible, son humour décapant ainsi que pour m'avoir ouvert les portes de la recherche.

Je tiens également à remercier mes amis au sein du laboratoire, pour leur soutien et pour l'aide qu'ils m'ont apportée dans leurs domaines d'expertise. Ainsi, merci à Cyrille Vezy pour les techniques du Talhoffer, à Loïc Le Cunff pour sa grande connaissance et sa compréhension de théories aussi diverses que variées et à Frédéric Laux pour bon nombre de simulations numériques, variées en long en large et en travers. Merci également à Xavier Gassman pour ses idées explosives et ses conseils en chimie.

Enfin je souhaite glisser un petit mot pour ma famille, pour m'avoir donné le gout des sciences et pour m'avoir appris à tant apprécier la découverte de l'inconnu. Son soutien tout au long de ces années et le partage de cette passion pour la recherche et l'innovation ont constitué les contreforts du travail réalisé.

# SOMMAIRE

|  |          |
|--|----------|
| <b>remerciements</b>   | <b>1</b> |
| <b>Introduction</b>  | <b>6</b> |
| <b>1 Etat de l'art et bases théoriques</b>                       | <b>9</b> |
| 1.0.1 Description des plasmons . . . . .                         | 9        |
| Le plasmon de volume . . . . .                                   | 9        |
| Le plasmon de surface . . . . .                                  | 15       |
| Le plasmon de surface localisé (LSPR) . . . . .                  | 17       |
| 1.0.2 La théorie de Mie . . . . .                                | 19       |
| Principe de la théorie . . . . .                                 | 20       |
| Extension à des particules complexes . . . . .                   | 22       |
| Limite de la théorie . . . . .                                   | 22       |
| 1.0.3 La plasmonique d'un point de vue technique . . . . .       | 22       |
| Les techniques bottom-up . . . . .                               | 23       |
| La voie top-down . . . . .                                       | 23       |
| 1.0.4 Utilisation de la plasmonique . . . . .                    | 25       |
| 1.1 La plasmonique UV . . . . .                                  | 26       |
| 1.1.1 Intérêts . . . . .   | 26       |
| 1.1.2 Les matériaux utilisés . . . . .                           | 26       |
| 1.2 Vers la plasmonique hybride . . . . .                        | 26       |
| 1.2.1 Quel intérêt à l'hybridation ? . . . . .                   | 27       |
| Les limites des modulations passives de la plasmonique . . . . . | 27       |
| 1.2.2 Plasmonique et champ magnétique . . . . .                  | 28       |
| L'origine du magnétisme . . . . .                                | 29       |
| Effets magnéto-optiques . . . . .                                | 32       |

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| 1.2.3    | Influence de la température sur les propriétés plasmoniques . . . . . | 33        |
| 1.3      | Observation et caractérisation . . . . .                              | 34        |
| 1.4      | En bref . . . . .   | 36        |
| <b>2</b> | <b>L'aluminium et la plasmonique UV</b>                               | <b>37</b> |
|          | Nouvelles synthèses de nanoparticules d'aluminium . . . . .           | 37        |
| 2.1      | Synthèse par ablation acoustique . . . . .                            | 37        |
| 2.1.1    | Principe de la synthèse . . . . .                                     | 37        |
|          | Le phénomène de cavitation . . . . .                                  | 38        |
|          | Notre utilisation de la cavitation . . . . .                          | 39        |
| 2.1.2    | Procédure expérimentale . . . . .                                     | 41        |
|          | Tris par décantation . . . . .  | 42        |
|          | Recuit des particules . . . . .                                       | 42        |
|          | Résultats attendus et calcul de Mie . . . . .                         | 44        |
| 2.1.3    | Résultats des recuits . . . . .                                       | 45        |
|          | Analyse optique des solutions . . . . .                               | 45        |
|          | Observation par microscopie électronique à transmission . . . . .     | 49        |
| 2.1.4    | Bilan de la synthèse . . . . .  | 51        |
| 2.2      | Synthèse par réduction alcaline . . . . .                             | 52        |
| 2.2.1    | Principe de la synthèse . . . . .                                     | 52        |
|          | La réaction chimique . . . . .  | 52        |
| 2.2.2    | Le procédé expérimental . . . . .                                     | 55        |
|          | Extraction de l'autre produit de réaction . . . . .                   | 56        |
| 2.2.3    | Résultats des synthèses . . . . .                                     | 57        |
|          | Observation TEM . . . . .   | 57        |
|          | Caractérisation par spectrométrie d'extinction . . . . .              | 57        |
| 2.2.4    | Pistes d'amélioration . . . . .                                       | 60        |
| 2.2.5    | Bilan de la synthèse . . . . .  | 62        |
| 2.3      | Mesure de la photoluminescence des nanoparticules produites . . . . . | 63        |
| 2.3.1    | Mesures et caractérisation de la photoluminescence . . . . .          | 63        |
| 2.3.2    | Origines de la fluorescence . . . . .                                 | 64        |
| 2.4      | Récapitulatif et perspectives . . . . .                               | 66        |
| 2.4.1    | Comparatif des deux nouvelles synthèses . . . . .                     | 66        |
| 2.4.2    | Perspectives . . . . .  | 66        |
| <b>3</b> | <b>Le nickel, un matériau polyvalent pour la plasmonique</b>          | <b>68</b> |
| 3.1      | Synthèses de nanoparticules de Nickel . . . . .                       | 68        |
| 3.1.1    | La méthode bottom-up par recuit de film . . . . .                     | 69        |
|          | Procédé de fabrication . . . . .                                      | 69        |
|          | Etudes paramétriques (température, temps, épaisseur) . . . . .        | 71        |
|          | Résultats des recuits . . . . .                                       | 73        |
|          | Confirmation de l'oxydation des particules . . . . .                  | 75        |

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| 3.1.2    | Une méthode top-down . . . . .   | 77        |
|          | Elaboration par lithographie électronique . . . . .                                  | 77        |
|          | Résultats des lithographies . . . . .  | 79        |
|          | Stabilité des échantillons . . . . .   | 79        |
| 3.2      | Propriétés optiques des nanoparticules synthétisées . . . . .                        | 79        |
| 3.2.1    | Etude des nanoparticules issues des recuits thermiques . . . . .                     | 80        |
|          | Evolution spectrale avec la taille de particule . . . . .                            | 80        |
|          | Le couplage plasmon / transition interbande . . . . .                                | 81        |
|          | Calculs théoriques . . . . .   | 82        |
| 3.2.2    | Propriétés optiques des nanobâtonnets de nickel . . . . .                            | 84        |
|          | Le contrôle de la résonance . . . . .  | 84        |
| 3.3      | Discussion sur les deux méthodes . . . . .   | 85        |
| 3.3.1    | Comparatifs des avantages et inconvénients . . . . .                                 | 85        |
| 3.3.2    | Choix du type de procédé pour la suite de l'étude . . . . .                          | 86        |
| <b>4</b> | <b>Plasmonique hybride, influence thermique et magnétique</b>                        | <b>87</b> |
| 4.1      | Magneto-plasmonique . . . . .  | 87        |
| 4.1.1    | Introduction . . . . .   | 87        |
|          | Etude des propriétés magnétoplasmoniques de nanoparticules monométalliques . . . . . | 87        |
| 4.1.2    | Fabrication des nanoparticules et procédé expérimentaux . . . . .                    | 88        |
|          | Fabrication de particules par lithographie électronique . . . . .                    | 88        |
|          | Le montage expérimental et l'application de champs magnétiques . . . . .             | 88        |
|          | Comparaison de nanobâtonnet d'or, de nickel et d'or/nickel. . . . .                  | 89        |
| 4.1.3    | Vérification de l'activité magnéto-optique de nos particules . . . . .               | 91        |
|          | Moyens de caractérisation magnéto-optiques . . . . .                                 | 91        |
|          | Mesures de polarisation . . . . .  | 91        |
|          | Discussion sur l'activité magnéto-optique . . . . .                                  | 93        |
| 4.1.4    | Mise en évidence d'un autre effet magnéto-optique . . . . .                          | 93        |
|          | Effet de modification du plasmon de surface localisé pour un champ magnétique trans- |           |
|          | verse à l'échantillon . . . . .  | 93        |
|          | Un phénomène de saturation . . . . .   | 95        |
|          | Effet de modification du plasmon de surface localisé pour un champ magnétique trans- |           |
|          | verse à l'échantillon . . . . .  | 98        |
| 4.1.5    | Interprétations et hypothèses sur l'origine du phénomène . . . . .                   | 101       |
|          | Un effet thermique . . . . .   | 101       |
|          | Un effet magnéto-resistif transverse . . . . .                                       | 101       |
|          | L'influence de l'orientation du champ magnétique . . . . .                           | 102       |
|          | Origine de la saturation . . . . .   | 105       |
|          | L'influence de la taille d'objet sur l'effet mesuré . . . . .                        | 105       |
| 4.1.6    | Conclusion . . . . .   | 105       |
| 4.2      | Thermo-plasmonique . . . . .   | 106       |

|       |   |            |
|-------|---|------------|
| 4.2.1 | Introduction . . . . .  | 106        |
| 4.2.2 | L'interaction plasmon/température . . . . .                                     | 106        |
|       | Le phénomène inverse ou sensing thermique . . . . .                             | 106        |
|       | L'enjeu du phénomène . . . . .  | 106        |
| 4.2.3 | Procédés expérimentaux . . . . .  | 107        |
|       | Fabrication des nanoparticules . . . . .  | 107        |
|       | Montage expérimental . . . . .  | 107        |
|       | Première mesure du phénomène par sérendipité . . . . .                          | 107        |
|       | Vérification d'un phénomène purement thermique . . . . .                        | 108        |
|       | Développement des mesures . . . . .   | 108        |
| 4.2.4 | le sensing thermique . . . . .  | 110        |
|       | Élargissement des mesures pour différentes tailles d'objet . . . . .            | 110        |
|       | Influences observées sur le phénomène . . . . .                                 | 112        |
|       | Origine du phénomène de sensing thermique . . . . .                             | 114        |
| 4.2.5 | Perspectives du phénomène . . . . .   | 114        |
|       | A températures plus élevées . . . . .   | 114        |
|       | Autres matériaux ou formes d'objets . . . . .                                   | 115        |
|       | Système thermo-plasmonique combiné . . . . .                                    | 115        |
|       | Influence possible sur d'autres expérimentations et système de mesure . . . . . | 115        |
|       | <b>Conclusion</b>   | <b>117</b> |



# INTRODUCTION

## Préambule

Les progrès scientifiques et technologiques ont connu un essor fulgurant aux cours des dernières décennies. Des développements ont été faits dans des domaines très variés, allant de la production d'énergie, de l'informatique, de la conquête spatiale ou de la miniaturisation. Le travail que nous présenterons dans ce manuscrit s'inscrit dans le domaine de la miniaturisation. Plus particulièrement, nous traiterons de nanoparticules métalliques et de leurs propriétés optiques. Nous verrons des moyens de synthèse de nanoparticules et nous étudierons certaines de leurs propriétés. Nous avons travaillé sur ce sujet dans l'optique de trouver de nouveaux matériaux ainsi que de nouveaux procédés permettant de fabriquer des nanoparticules et d'étudier des phénomènes qui pourront être utiles aux développements et aux applications de notre branche de la physique : la plasmonique.

Nous décrirons plus précisément les propriétés optiques des nanoparticules qui sont essentiellement régies par les plasmons dans le premier chapitre de ce manuscrit. Un plasmon est une oscillation collective des électrons dans les nanoparticules métalliques. Cette oscillation collective va induire des propriétés optiques remarquables et en particulier une absorption et une diffusion "exaltée". Ceci va se traduire sous la forme de nombreuses applications, comme la détection d'espèces (capteur), la conversion lumière chaleur ou encore la spectroscopie exaltée (Metal-Enhanced Fluorescence MEF, Surface-Enhanced Raman Spectroscopy SERS).

Avec l'émergence de nouveaux procédés de synthèses, de nouveaux enjeux de développement technologique et de l'intérêt constant d'aller de plus en plus loin dans la miniaturisation, les recherches dans ce domaine s'intensifient et s'élargissent de plus en plus. On note par exemple un fort gain d'intérêt pour la plasmonique situé dans le domaine des ultraviolets pour atteindre de plus hautes énergies. On cherche également à élargir le champ des possibilités en couplant les propriétés optiques singulières à d'autres phénomènes physiques (thermoplasmonique, magnétoplasmonique...). Atteindre ce domaine spectral et ces couplages permettra de diversifier encore plus les possibilités de détection et de compréhension à l'échelle nanométrique. A l'heure actuelle, l'industrialisation d'un procédé de synthèse de nanoparticules métalliques rencontre encore des obstacles majeurs. Deux d'entre eux ont attiré notre attention. En premier lieu, la plupart des procédés de fabrication sont

extrêmement coûteux en énergie, en moyens techniques et en temps. Le second obstacle réside dans le prix des matières premières, car très souvent, ce sont les métaux nobles qui sont utilisés pour la plasmonique. Nous devons donc faire attention à ces paramètres pour favoriser l'application et simplifier l'utilisation des plasmons. En effet, à l'heure où certains matériaux présentent des risques de pénurie, où d'autres font l'objet de monopoles nationaux, il convient de développer nos moyens sur des ressources fortement abondantes dans notre écorce terrestre. D'un autre côté, les applications industrielles nécessitent des procédés très simples, très sûrs et si possible pas trop chers. Notre objectif est donc de participer aux recherches et au développement de la plasmonique tout en créant des moyens pratiques en vue d'une future utilisation à grande échelle de la plasmonique.

Cependant nous commençons déjà à voir arriver les premières applications de la plasmonique. Des tests de grossesse ou des remèdes contrent certains cancers, mais nous voyons surtout un très grand nombre de futures applications en développement dans les laboratoires. En effet, la plasmonique n'en est plus uniquement au stade de la recherche fondamentale. De très nombreuses équipes de recherches travaillent sur des prototypes et de plus en plus de financements sont attribués dans l'objectif de réaliser des preuves de concept. Cependant, l'étape de développement située entre l'expérimentation en laboratoire et l'utilisation d'un prototype dans son environnement réel fait généralement ressortir des dysfonctionnements. Ceux-ci peuvent être de nature diverse et certains d'entre eux sont dus à l'influence du nouvel environnement. La plasmonique étant un phénomène impliquant un grand nombre d'électrons de conduction, il semble raisonnable de s'intéresser à la possible corrélation avec d'autres phénomènes physiques (magnétisme, thermique...).

## **Introduction**

L'objectif de ce travail est d'étudier de nouveaux matériaux pour la plasmonique ainsi que de tester l'effet de la température ou d'un champ magnétique externe sur les propriétés optiques.

Dans un premier chapitre bibliographique, nous reverrons les bases théoriques des propriétés optiques des métaux afin de comprendre la physique des plasmons. Nous aborderons également la théorie de Mie, que nous utiliserons pour comprendre et vérifier nos résultats. Nous redonnerons également quelques bases de magnétisme utiles pour la compréhension de nos résultats de couplage avec les résonances plasmons. Nous parlerons enfin des principaux moyens techniques utilisés pour nos différents travaux.

Le second chapitre sera consacré à deux synthèses de nanoparticules d'aluminium. Ce chapitre a pour objectif de contribuer à la plasmonique UV en utilisant de l'aluminium qui est présent en abondance sur terre et de proposer de nouvelles techniques de synthèse de nanoparticules. La première synthèse est totalement nouvelle, elle utilise la destruction acoustique et le recuit thermique pour créer des solutions de nanoparticules dans de l'éthylène glycol. La seconde synthèse s'inspire d'un autre travail et utilise le principe de la réduction chimique pour synthétiser des nanoparticules en solution dans l'hexane. Nous consacrerons également une partie de ce chapitre pour traiter de la photoluminescence de l'alumine.

Le troisième chapitre est dédié à l'étude de nanoparticules de nickel. Nous présenterons deux moyens de fabrication de telles nanoparticules (recuit de films minces et lithographie électronique). Les nanoparticules obtenues ont été étudiées de manière systématique. Pour les plus petites, présentant une résonance dans l'UV, nous avons pu mettre en évidence un couplage entre les transitions interbandes et la résonance plasmonique. Pour les nanoparticules plus grandes en forme de bâtonnets, nous avons mis en évidence deux résonances dans le proche UV et le proche infrarouge respectivement.

Le dernier chapitre est consacré aux interactions que les propriétés plasmoniques peuvent avoir avec leur environnement physique. Dans une première partie, nous nous concentrerons sur l'effet d'un champ magnétique statique sur l'extinction optique de réseaux de nanobâtonnets bimétalliques (or/nickel). Nous caractériserons ce nouvel effet, nous déterminerons certains facteurs de modulation et nous apporterons nos hypothèses à la compréhension de ce phénomène. Dans une seconde partie, nous verrons un autre couplage plasmonique, avec cette fois des mesures d'influence de la température. Nous caractériserons cet effet et ses modulations et nous exposerons notre compréhension du phénomène.

Enfin, nous conclurons ce manuscrit sur ce que nous avons réalisé et ce que nous avons pu apporter au développement de la recherche en plasmonique et de ses applications.

## CHAPITRE

# 1

# ETAT DE L'ART ET BASES THÉORIQUES

### 1.0.1 Description des plasmons

Les électrons libres confèrent aux matériaux métalliques leur conductivité électrique. Nous nous intéressons ici à une autre propriété physique rendue possible par ces mêmes électrons. En effet, grâce à ceux-ci, un objet métallique de dimension nanométrique a la capacité d'absorber ou de diffuser certaines ondes électromagnétiques grâce à la vibration du nuage d'électrons libres. Dans ce chapitre, nous allons définir ce phénomène et en exposer les principales particularités.

Avant tout, il convient de rappeler que les propriétés optiques des nanoparticules métalliques sont comprises depuis le début du XXe siècle, mais que les effets sont quant à eux connus et utilisés depuis près de 1500 années. En effet, on relève l'existence de verres colorés grâce à la résonance des plasmons de surface localisés (LSPR) à partir du IVe siècle. On remarque principalement les vitraux ornant églises et cathédrales à partir du VIe siècle, on peut par exemple voir la représentation du baptême de Clovis sur la Figure 1.1 . Une partie des couleurs était obtenue par des oxydes métalliques (bleu : oxyde de cobalt, vert : oxyde de fer II) mais d'autres étaient dues à des nanoparticules métalliques (jaune : argent, violet : or) obtenues par la réduction de sels métallique lors de la fonte du verre. Par la suite, les artisans préférèrent peindre le verre plutôt que de teindre dans la masse et cette technique fut presque perdue au XVIIIe siècle. Nous savons aujourd'hui d'où vient le phénomène et nous utilisons ses propriétés pour de nombreuses applications.

#### Le plasmon de volume

Lorsqu'une onde électromagnétique d'énergie  $E = h \times \nu$ , avec  $h$  la constante de Plank ( $\approx 6,62 \times 10^{-34} \text{ m}^2\text{kg/s}$ ) et  $\nu$ , la fréquence de l'onde en Hertz ( $\text{Hz}$ ), rencontre un métal, le nuage d'électrons libres se met à osciller en déphasage avec le champ électrique oscillant de l'onde. Le métal peut ainsi être considéré comme une matrice d'ions positifs à l'intérieur duquel les électrons sont soumis à la force de Lorentz et se déplacent librement. Les électrons étant extrêmement plus légers que les atomes métalliques, on peut considérer que



FIGURE 1.1 – Vitrail du début du XIIIe siècle de la cathédrale Chartre représentant le baptême de Clovis. La couleur jaune est ici due à des inclusions ou des nanoparticules d’argent dans la matrice de verre.

la matrice d’ions est fixe. Le décalage induit par la force de Lorentz entre les électrons et les ions entraîne une force de rappel sur l’électron, vers son point d’origine. Sans une dissipation d’énergie, l’oscillation est harmonique et sa fréquence est notée  $\omega_p$  (pulsation plasma). Afin de comprendre les phénomènes physiques mis en jeu, nous nous plaçons dans un modèle de Drude [1], où la dimension  $x$  est finie et où les dimensions  $y$  et  $z$  sont infinie. Afin d’appuyer la réflexion, le système est schématisé sur la Figure (1.2). La force de Lorentz évoquée précédemment s’écrit selon l’Equation (1.1) [2].

$$\vec{F} = q \cdot \vec{E} + q \cdot \vec{v} \wedge \vec{B} \quad (1.1)$$

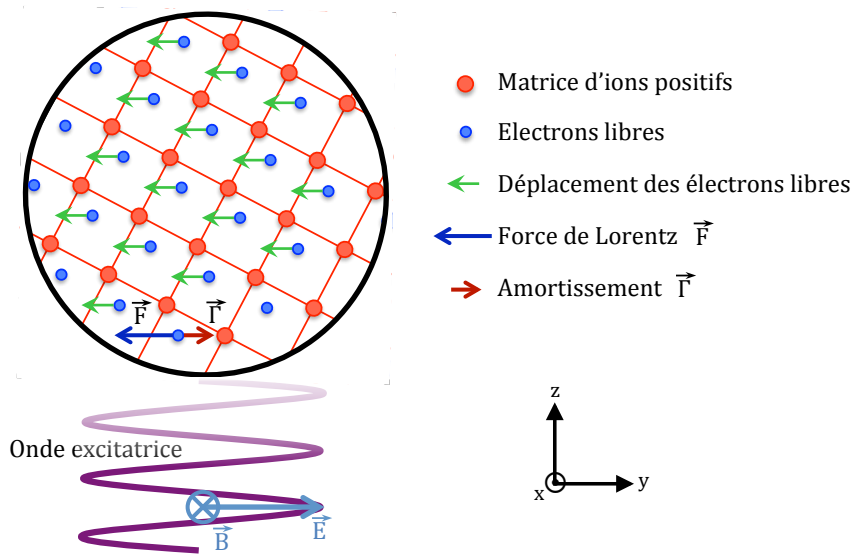


FIGURE 1.2 – Schéma représentant l’oscillation des électrons de conduction dans la matrice d’ions.

où  $q$  est ici la charge de l’électron, c’est à dire  $-e$ .  $\vec{E}$  représente le champ électrique de l’onde électromagnétique, et  $\vec{B}$  son champ magnétique.  $\vec{v}$ , représente la vitesse de déplacement des charges. Ici,  $v$  est nulle, donc  $\vec{v} \wedge \vec{B} = 0$ . On en déduit donc que la force de Lorentz s’écrit selon l’Equation (1.2).

$$\vec{F} = -e \cdot \vec{E} \quad (1.2)$$

Nous avons ainsi défini la force venant écartier l'électron de sa position initiale. Maintenant, il faut considérer que tout électron en mouvement dans un métal subit une force de frottement. En effet, l'électron en mouvement entre en collision avec les autres électrons présents dans le cristal. Ces frottements génèrent une force d'amortissement, notée  $\vec{T}$ . Celle-ci est liée à la probabilité de rencontre (ou chance de collision) notée  $\gamma$  créant des couplages électron/électron ou électron/phonon. La force d'amortissement s'exprime donc selon l'Equation (1.3). Elle est dirigée dans la direction opposée de la force de Lorentz, comme on peut le visualiser sur la Figure (1.2).

$$\vec{T} = -m.\gamma.\vec{v} \quad (1.3)$$

Nous pouvons donc établir le bilan des forces appliquées à l'électron et à l'instar de la seconde loi de Newton, cette somme est égale à la masse du système (masse de l'électron, notée  $m$ ), multipliée par son accélération notée  $\vec{a}$ . Ceci nous donne donc l'Equation (1.4), que l'on peut développer jusqu'à obtenir l'Equation (1.5), permettant de remonter à la position  $x$  de l'électron.

$$\vec{F} + \vec{T} = m.\vec{a} \quad (1.4)$$

$$m.\ddot{x} - m.\gamma\dot{x} = -e.E \quad (1.5)$$

Le champ électrique de l'onde électromagnétique étant oscillant, sa variation dans le temps peut s'écrire par l'Equation (1.6). Où  $\omega$  représente la pulsation de l'onde électromagnétique

$$\vec{E}(t) = \vec{e}_0.e^{-i\omega t} \quad (1.6)$$

Nous en déduisons que la position de l'électron soumis au champ  $\vec{E}$  en fonction du temps s'exprime selon l'Equation (1.7).

$$\vec{x}(t) = \vec{x}_0.e^{-i\omega t} \quad (1.7)$$

Nous pouvons donc reformuler l'Equation (1.5) en utilisant les dérivées premières et secondes de l'Equation (1.7). Après développement, nous obtenons l'expression suivante (1.8).

$$\vec{x}_0 = \frac{e.\vec{E}_0}{m.(\omega^2 + i.\gamma.\omega)} \quad (1.8)$$

Par la suite, en reformulant l'Equation (1.7), l'Equation (1.8) peut être développée de façon à exprimer la position de l'électron en fonction du temps (1.9).

$$\vec{x}(t) = \frac{e.\vec{E}_0 e^{-i\omega t}}{m.(\omega^2 + i.\gamma.\omega)} \quad (1.9)$$

Enfin, en utilisant l'Equation (1.6), il nous est possible de nous affranchir de l'expression du champ électrique initial  $\vec{E}_0$  et d'aboutir à l'expression simplifiée (1.10).

$$\vec{x}(t) = \frac{e}{m.(\omega^2 + i.\gamma.\omega)}.\vec{E}(t) \quad (1.10)$$

Nous pouvons donc déduire de cette dernière expression, que la position de l'électron varie dans le temps en fonction du champ électrique oscillant de l'onde électromagnétique. Nous observons également que la position de l'électron dépend directement de sa masse, de sa charge, de la pulsation de l'onde électromagnétique et du taux de collision avec des électrons ou des phonons. Ainsi, la position de l'électron dépendant de cette probabilité de rencontre, il apparaît que la vibration ne sera pas la même pour les différents métaux.

Cependant, ce sont surtout les différences entre les structures de bandes des métaux qui sont à l'origine des différences d'énergie et donc de fréquence d'excitation des plasmons. En effet, si l'on considère les structures de bande de l'aluminium, de l'or [3] et du nickel [4] en fonction de  $k$  présentées sur la Figure 1.3, nous pouvons observer les différences entre les bandes de conduction et les bandes de valence d'un matériau à l'autre. En outre, on peut également observer sur la Figure 1.3, surlignées en rouge, certaines transitions interbandes (IBT). Ces transitions sont liées à l'absorption de lumière à une énergie correspondante à un saut d'électron d'une bande à une autre. L'énergie absorbée correspond à l'énergie nécessaire au saut. Ainsi, on note les IBT, de l'aluminium 1,5 eV [5], de l'or 2,3 eV [6] et du nickel 4,7 eV [4], qui correspondent à une absorption de lumière à 826 nm pour l'aluminium, 539 nm pour l'or et 263 nm pour le nickel. Ces IBT sont en principe fondamentalement liées à la structure électronique du matériau et ne sont généralement pas influencées par les dimensions des objets considérés, contrairement au phénomène des LSPR que nous décrirons plus tard dans ce chapitre.

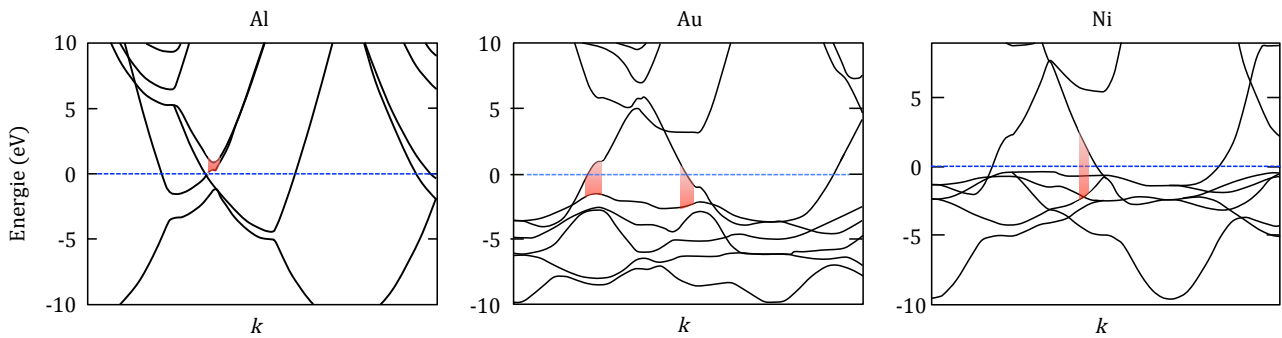


FIGURE 1.3 – Structures de bande de l'aluminium, de l'or [3] et du nickel [4] dans l'espace des  $k$ . Le niveau d'énergie est centré à 0 eV sur l'énergie de Fermi. Les zones des transitions interbandes sont surlignées de rouge et correspondent à des transferts d'énergie de 1,5 eV pour l'aluminium [5], de 2,3 eV pour l'or [6] et d'environ 4,7 eV pour le nickel [4], [7].

Nous venons donc d'établir l'influence d'une onde électromagnétique sur le nuage d'électrons libres du métal. Nous allons maintenant établir les relations entre la vibration qui en découle et les propriétés physiques propres au matériau soumis à l'excitation de l'onde. Lorsqu'un champ électrique excite un nuage d'électrons, celui-ci se polarise et crée un dipôle électrique, dont la polarisation ( $\vec{P}$ ) s'exprime par l'Equation (1.11) [2] avec  $N$  la densité de charges.

$$\vec{P} = -N.e.\vec{x} \quad (1.11)$$

En utilisant l'expression de la position de l'électron (1.10), nous obtenons l'Equation suivante (1.12).

$$\vec{P}(t) = \frac{-N.e^2}{m.(\omega^2 + I.\gamma.\omega)}.\vec{E}(t) \quad (1.12)$$

En utilisant cette expression, nous pouvons définir la susceptibilité électrique des matériaux, notée  $\chi$ . Celle-ci caractérise la propriété d'un matériau à se polariser lorsqu'il est soumis à l'excitation d'une onde électromagnétique. La polarisation étant notée (1.13).

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E} \quad (1.13)$$

Avec  $\epsilon_0$  la perméabilité du vide. Nous pouvons ainsi exprimer la susceptibilité électrique du métal par l'Equation (1.14).

$$\chi = \frac{-N.e^2}{\epsilon_0.m.(\omega^2 + I.\gamma.\omega)} \quad (1.14)$$

Cependant, lorsqu'un système est perturbé par un champ électrique, il en résulte un champ électrique induit noté  $\vec{D}$ , décrit par la relation (1.15).

$$\vec{D} = \epsilon_0.\vec{E} + \vec{P} \quad (1.15)$$

Cependant, comme nous l'avons vu dans l'Equation (1.12),  $\vec{P}$  peut être noté fonction de  $\vec{E}$ , ce qui après développement nous amène à l'Equation (1.16).

$$\vec{D} = \epsilon_0.\vec{E}.\left(1 - \frac{N.e^2}{\epsilon_0.m.}\frac{1}{\omega^2 + i.\gamma.\omega}\right) \quad (1.16)$$

Cela permet d'exprimer la pulsation plasma ( $\omega_p$ ) par l'Equation (1.17) et la permittivité relative du métal ( $\epsilon_r$ ) par l'Equation (1.18).

$$\omega_p = \sqrt{\frac{N.e^2}{\epsilon_0.m}} \quad (1.17)$$

$$\epsilon_r = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i.\gamma.\omega} \quad (1.18)$$

L'Equation (1.16) peut alors s'exprimer de façon suivante (1.19).

$$\vec{D} = \epsilon.\vec{E} \text{ avec } \epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (1.19)$$

La permittivité relative étant une valeur complexe, elle peut être notée :  $\epsilon_r(\omega) = \epsilon'_r(\omega) + i.\epsilon''_r(\omega)$  et avec  $\gamma = \frac{1}{\tau}$ , nous obtenons alors de l'Equation (1.18), les deux expressions pour  $\epsilon'_r(\omega)$  (1.20) et pour  $\epsilon''_r(\omega)$  (1.21)

$$\epsilon'_r(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2.\tau^2}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (1.20)$$

$$\epsilon''_r(\omega) = \frac{\omega_p^2.\tau^2}{\omega(1 + \omega^2\tau^2)} \quad (1.21)$$

On sait que la permittivité relative diffère d'un métal à l'autre et que c'est de cette propriété que va dépendre le comportement d'un matériau par rapport à une onde électromagnétique. Nous connaissons l'Equation (1.22) de la littérature, avec  $k$  le nombre d'onde et  $c$  la célérité. Celle-ci peut s'exprimer sous la forme de l'Equation (1.23), ce qui nous permet de tracer la dispersion plasma sur le graphique (1.4). Sur ce graphique, on peut voir



en bleu la courbe de dispersion de la lumière dans le vide. On voit par cette relation linéaire que plus l'énergie de l'onde est importante, plus sa fréquence augmente.

En dessous de celle-ci, aucun plasma ne pourrait être excité. Dans le cas d'un plasmon de volume, on peut voir que la dispersion plasma (en bleu) est au-dessus de la courbe de lumière.

Si l'on fait abstraction de certaines particularités que nous précisons, celui-ci pourrait donc être excité. Si  $\omega_p \gg \omega$ ;  $\epsilon'_r = 1$  et  $\epsilon''_r = 0$  alors  $\epsilon_r = 1$ . Du fait de la relation :  $\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$ , on a  $\epsilon = \epsilon_0$ , dans ces conditions, le métal se comporte comme le vide pour l'onde électromagnétique. Ainsi le matériau devient transparent pour l'onde au-dessus de  $\omega_p$  et opaque en dessous.

Le plasmon de volume serait donc excitable à partir du moment où la pulsation de l'onde est supérieure à la pulsation plasma.

$$\omega^2 = \omega_p^2 + k^2 \cdot c^2 \quad (1.22)$$

$$\frac{\omega}{\omega_p} = \sqrt{1 + \left(\frac{kc}{\omega_p}\right)^2} \quad (1.23)$$

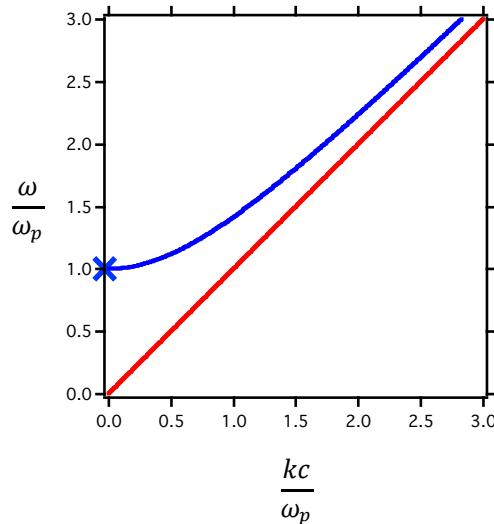


FIGURE 1.4 – Graphique représentant en bleu, la courbe de dispersion de la lumière dans le vide et en rouge, la courbe de dispersion plasma. La dispersion du plasma étant au-dessus de la dispersion de la lumière, un plasmon de volume situé à l'emplacement de la croix bleue est donc directement excitable si une énergie suffisante lui est fournie.

Ce type d'excitation est cependant impossible. Tout d'abord le plasmon de volume étant une onde longitudinale il ne peut pas être excité par la lumière, qui est une onde transverse. De plus il serait nécessaire que l'énergie de l'onde ne soit pas trop importante. En effet, dans le modèle de Drude que nous venons de décrire, lorsque l'énergie va au-delà de  $2 \text{ eV}$ , des transitions interbandes peuvent être excitées est le modèle devient caduque. Une transition interbande correspond à l'excitation d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Ces électrons étant liés au noyau atomique, contrairement aux électrons libres, il devient nécessaire d'ajouter un terme à l'Equation (1.5) pour les décrire lorsqu'ils sont excités à une pulsation  $\omega_0$ . Nous obtenons ainsi l'Equation (1.24).

$$m \cdot \ddot{x} + m \cdot \gamma \cdot \dot{x} + m \cdot \omega_0^2 \cdot \vec{x} = -e \cdot \vec{E} \quad (1.24)$$

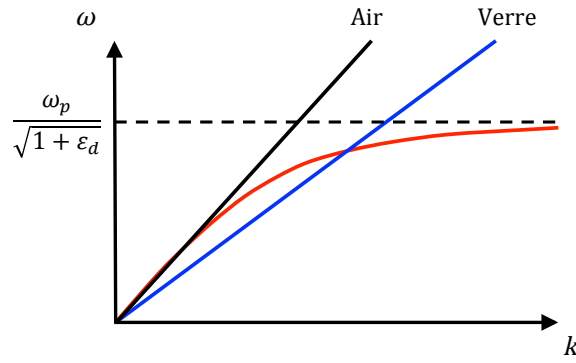


FIGURE 1.5 – Représentation qualitative des courbes de dispersion de la lumière pour l'air ( $\epsilon_d = 1$ ) et pour le verre ( $\epsilon_d = 2,25$ ) ainsi que la dispersion du plasma dans l'air.

Nous venons donc de présenter quelques éléments de compréhension sur la façon dont un électron libre d'un métal se met à osciller lorsqu'il est excité par une onde électromagnétique. Nous avons déterminé les grandeurs physiques dont dépend la vibration de cet électron, tels que la permittivité relative ( $\epsilon$ ) ou la susceptibilité électrique ( $\chi$ ). Nous avons également montré qu'un plasmon de volume peut être excité si la pulsation de l'onde est supérieure à la pulsation plasma, avec toutefois une limite énergétique, matérialisée par les transitions interbandes des électrons de conduction. Cependant, comme nous l'avons déjà précisé, le plasmon de volume ne peut pas être excité par la lumière du fait de la différence entre l'onde excitatrice et le plasmon. Nous allons maintenant réduire le système d'une dimension et considérer le cas d'un plasmon pour une interface entre un matériau métallique et un milieu diélectrique.

### Le plasmon de surface

De la même façon que pour le plasmon de volume, il est possible de remonter à l'équation de dispersion pour un plasmon de surface, caractérisé par l'Equation (1.25) [2], où  $\omega$  est la pulsation de l'onde,  $\omega_p$  la pulsation plasma et  $\epsilon_d$  est la permittivité diélectrique du milieu.

$$k = \frac{\omega}{c} \cdot \sqrt{\frac{(\omega^2 - \omega_p^2)\epsilon_d}{(1 + \epsilon_d) \cdot \omega^2 - \omega_p^2}} \quad (1.25)$$

En représentant qualitativement les courbes de dispersion de la lumière pour l'air ( $\epsilon_d = 1$ ) et pour le verre ( $\epsilon_d = 2,25$ ) sur la Figure 1.5, nous pouvons voir que dans l'air, quelle que soit la valeur de  $k$ , la courbe de dispersion est toujours en dessous de la courbe de lumière. Ceci signifie qu'un plasmon de surface ne peut pas être directement excité dans l'air. Cependant, pour y parvenir on peut voir sur cette même Figure qu'il est possible d'utiliser le verre. En effet, la courbe de dispersion dans le verre se situe par endroit au-dessus de la courbe de lumière. Le verre est donc utilisé pour adapter le  $k$  de l'onde incidente pour que celle-ci excite une onde évanescente. Dans cette optique on utilise le plus souvent un prisme (voir Figure 1.6) qui dans le cas d'une réflexion totale de la lumière incidente permet de générer une onde évanescente à l'interface (verre/air) du prisme. Cette onde évanescente est capable de se coupler avec le plasmon lorsque la courbe de dispersion est au-dessus de la droite de lumière et génère une quasi-particule de type polariton. L'onde créée par ce polariton est alors appelée plasmon polariton de surface (SPP).

Il est cependant nécessaire d'utiliser une onde incidente polarisée. En effet, comme on peut le voir sur le

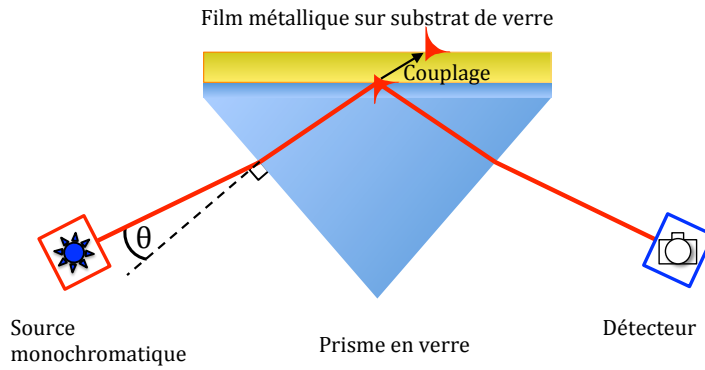


FIGURE 1.6 – Assemblage d'un prisme et d'une couche mince métallique afin de générer un couplage entre une onde évanescente et le plasmon. Dans cette configuration dite de Kretschmann, le couplage permet de générer une onde appelée plasmon polariton de surface à l'interface entre la surface métallique et l'air.

schéma de la Figure 1.7, pour que le SPP puisse se propager sur la surface dans la direction  $x$  ou  $y$ , la composante électrique de l'onde doit avoir une composante dans la direction  $z$ . Le matériau étant infini dans les directions  $x$  et  $y$  on ne peut exciter l'onde évanescente que si l'onde incidente possède une composante selon  $z$ , dans le cas contraire, le SPP ne pourrait pas être excité. Nous définissons donc deux types de polarisation visibles sur la Figure 1.8, transverse électrique (TE) et transverse magnétique (TM). TE signifie que la composante électrique de l'onde est transverse au plan d'incidence (plan  $z-x$  sur nos schémas). A l'inverse, TM correspond à une composante magnétique transverse au plan d'incidence.

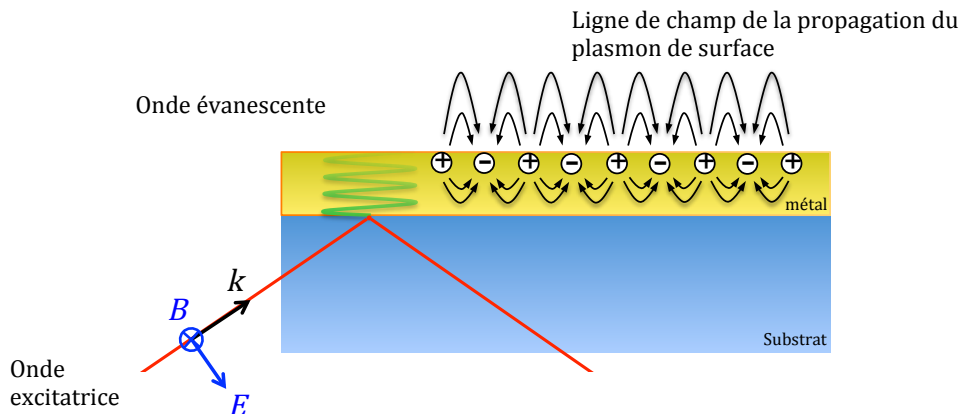


FIGURE 1.7 – Schéma de principe du plasmon de surface. Une onde excitatrice polarisée TM génère une onde évanescente à l'interface (métal/substrat). Un plasmon de surface est alors généré et se propage en  $x$ .

L'onde incidente doit donc être polarisée TM (transverse magnétique), dans cette configuration, c'est la composante magnétique de l'onde qui n'est pas orientée en "z". A l'inverse, les composantes "k" et "E" ont une composante selon "z" et peuvent exciter le plasmon de surface. L'intensité de cette composante dépend de l'angle  $\theta$  que l'onde fait avec la normale à l'échantillon selon l'Equation (1.26).

$$E_z = |\vec{E}| \cdot \sin(\theta) \quad (1.26)$$

D'après l'Equation (1.26), la composante électrique selon  $z$  augmente avec l'angle d'incidence, il est donc préférable d'exciter les ondes évanescentes avec les plus grands angles rendus accessibles par le prisme. Pour

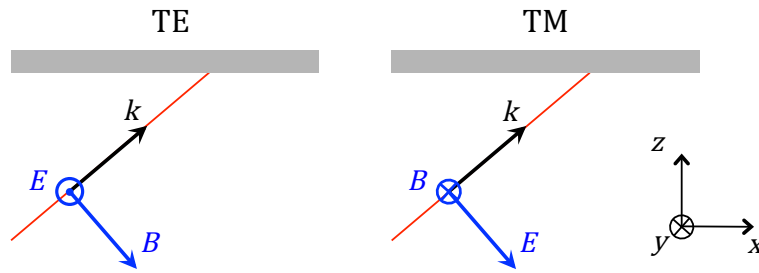


FIGURE 1.8 – Schémas de principe des polarisations d’onde transverse électrique (TE) et transverse magnétique (TM) par rapport au plan d’incidence  $xz$ .

un système théorique sans perte, on suppose l’amortissement de l’onde nul, le plasmon se propagerait infiniment sur la surface métallique. En réalité, la longueur de propagation  $L$  est définie par l’Equation (1.27) où  $\beta$  constitue la constante de propagation du plasmon, qui est définie par l’Equation (1.28).

$$L = (2.Im(\beta))^{-1} \quad (1.27)$$

$$\beta = k \cdot \sqrt{\frac{\epsilon_d \epsilon_m}{\epsilon_d + \epsilon_m}} \quad (1.28)$$

On s’aperçoit donc que pour un métal donné, la longueur de propagation va directement dépendre de la permittivité du milieu diélectrique  $\epsilon_d$ . Lorsque  $\epsilon_d$  augmente,  $L$  diminue et inversement. D’une manière plus générale, on peut donc dire que plus l’indice de réfraction augmente, plus le plasmon est amorti et moins il se propage. En moyenne  $L$  varie entre quelques  $\mu m$  et plusieurs dizaines de  $\mu m$  [8].

Nous avons donc vu que les SPP ne sont pas excitablement directement du fait de la courbe de dispersion du plasmon et que les propriétés de celui-ci dépendent directement des indices optiques du métal et du milieu environnant. Nous allons à présent réduire à nouveau les dimensions du système et considérer un objet dont les dimensions sont nanométriques dans toutes les directions. Nous allons dans ce cas traiter des plasmons de surface localisés.

### Le plasmon de surface localisé (LSPR)

Lorsque l’objet est de taille nanométrique dans toutes les directions nous pouvons alors parler de nanoparticules. Comme nous l’avons vu dans la section précédente, dans le cas d’un SPP, le plasmon se propage à la surface du métal sur une distance pouvant atteindre plusieurs dizaines de  $\mu m$ . Dans le cas d’une nanoparticule, le champ est cette fois confiné à proximité de l’objet et ne se propage que sur quelques nanomètres, comme nous l’avons schématisé sur la Figure 1.9.

Ce confinement est dû à une force de rappel des électrons qui conduit à une résonance possible des électrons. Un avantage des dimensions nanométriques des nanoparticules est la possibilité d’exciter directement les plasmons, sans avoir à passer par un dispositif générant une onde évanescente en vue d’un couplage avec les plasmons. En effet, le confinement dans les trois dimensions spatiales crée une cavité, ce qui modifie le vecteur d’onde du plasmon. De plus le rapprochement des deux surfaces de métal opposées fait que la queue du profil de champ du plasmon est influencée par un autre matériau, ce qui a également pour effet de modifier

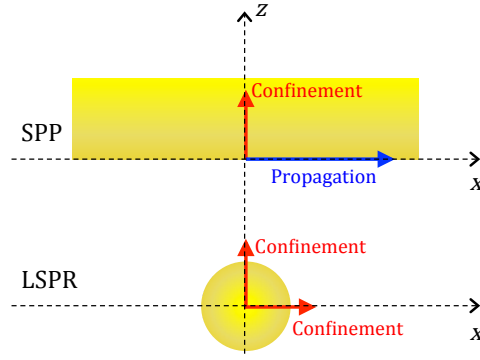


FIGURE 1.9 – Schéma comparant SPP et LSPR dans le plan d'incidence. Le SPP peut se propager sur l'interface tandis que la LSPR est confinée dans toutes les directions.

le vecteur d'onde du plasmon lui-même. Ces deux modifications du vecteur d'onde le déplacent vers l'espace des  $k$  directement excitable par la lumière. Les électrons peuvent désormais vibrer en phase avec la fréquence de l'onde excitatrice. Cette conséquence de la taille permet de caractériser très simplement les plasmons de surface. En effet, du fait de l'absorption d'énergie lors de l'excitation du plasmon de surface, des particules absorbent directement une part de la lumière incidente. Ceci nous donne un aspect coloré aux nanoparticules, résultant d'une partie du spectre lumineux absorbé.

C'est ce type d'objets et de plasmon que nous étudierons tout au long de ce travail de doctorat.

Dans un aspect de définition théorique, nous considérerons une nanoparticule sphérique parfaite de permittivité  $\epsilon_m$  et de rayon  $r$ , toujours dans un milieu diélectrique de permittivité  $\epsilon_d$ . Lorsqu'un champ électrique  $E$  d'énergie adéquate éclaire la particule, comme pour le plasmon de volume, les électrons libres se mettent à osciller. Toujours par souci de définition, nous considérerons que le champ électrique est constant au niveau de la particule, cette hypothèse est appelée approximation quasi-statique. C'est notamment le cas pour les très petites particules, dont le rayon est très petit vis-à-vis de la longueur d'onde de l'onde incidente. Comme dans le cas des plasmons de volume, la délocalisation des électrons crée un dipôle induisant un champ  $\vec{p}$ , défini par l'Equation (1.29) [2].

$$\vec{p} = \epsilon_0 \cdot \epsilon_d \cdot \alpha \cdot \vec{E}_0 \quad (1.29)$$

Avec  $\alpha$  la polarisabilité, qui décrit la faculté de la nanoparticule à induire un dipôle, comme schématisé sur la Figure (1.10).

La polarisabilité dépend directement des propriétés du matériau et de son environnement, comme on peut le voir sur l'Equation 1.30.

$$\alpha = 4\pi r^3 \epsilon_0 \frac{\epsilon_m - \epsilon_d}{\epsilon_m + 2\epsilon_d} \quad (1.30)$$

On peut donc voir selon cette équation, que pour un métal donné, lorsque l'indice du milieu diélectrique augmente, la polarisabilité augmente, ce qui a pour effet d'augmenter le champ. Il en va de même lorsque le rayon de la particule augmente. Enfin, nous pouvons définir la pulsation du plasmon de surface localisé  $\omega_{lsp}$  par l'Equation (1.31).

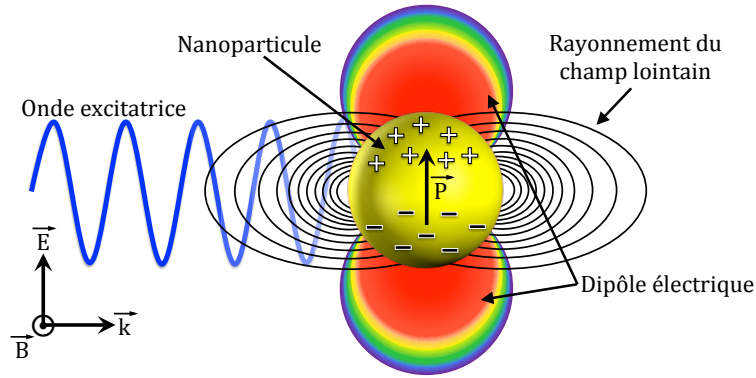


FIGURE 1.10 – Schéma représentant le champ induit par une nanoparticule soumise à une onde excitatrice. Le dipôle crée des lignes de champs à proximité de la particule, ce qui a pour effet de confiner le champ électrique dans le champ proche.

$$\omega_{lsp} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + 2\epsilon_d(\omega)}} \quad (1.31)$$

La fréquence de résonance plasmon du métal est donc plus faible que la résonance plasma du métal. Nous arrivons cependant très vite aux limites de l'approximation quasi-statique. En effet, la plupart des particules que nous étudierons n'ont pas un rayon extrêmement petit devant la longueur d'onde du faisceau incident. Il devient nécessaire d'introduire un facteur d'amortissement. C'est pour cette raison que dans la section suivante, nous examinerons la théorie de Mie, beaucoup plus exacte pour les particules ayant un diamètre inférieur à 100 nm.

Nous venons donc de voir les trois types de plasmons existant par ordre de réduction d'échelle, le plasmon de volume, le plasmon de surface et enfin le plasmon de surface localisé. A la suite de ces définitions théoriques, nous pouvons dire que le plasmon de volume est facilement excitable, mais seulement aux hautes énergies. Le plasmon de surface quant à lui nécessite un dispositif spécial et des conditions particulières pour être excité. Enfin le plasmon de surface localisé est plus facile à exciter, mais aussi à mesurer et à caractériser.

## 1.0.2 La théorie de Mie

Pour comprendre et calculer le comportement de certaines des particules que nous allons étudier dans les différents chapitres de ce travail, nous allons ici aborder une solution apportée aux équations de Maxwell. Cette solution nécessite de considérer une sphère d'indice de réfraction et de rayon connu, dans un milieu d'indice également connu. Elle fut quasi simultanément proposée par Gustav Mie et Ludvig Lorenz en 1908. Cette théorie apporte une solution exacte qui permet de se détacher de l'approximation quasi-statique qui devient très vite inappropriée, même pour des particules dont le diamètre reste inférieur à la longueur de l'onde incidente. On note en effet une divergence de résultat entre la théorie de Mie et les résultats de Rayleigh pour des particules d'environ 120 nm [9]. En effet, plus la nanoparticule est grande, moins le champ électrique de l'onde incidente est homogène dans la particule. On observe alors des effets de retard dans la vibration des électrons et le système passe d'une vibration dipolaire à une vibration multipolaire. L'approche par la théorie de Mie permet de prendre en compte ce phénomène et de réaliser des calculs au-delà de l'approximation quasi-statique.

## Principe de la théorie

Nous allons tenter de montrer comment une sphère de dimension connue dans un milieu connu vient absorber et diffuser la lumière. Ce principe s'applique pour une très large gamme de situations, allant du nuage atmosphérique à la molécule. Nous nous contenterons ici de considérer le comportement d'une sphère métallique.

Par ces travaux mathématiques, Mie apporte une solution analytique aux équations de Maxwell. Par une transition du repère orthonormé vers un repère en coordonnées sphérique, Mie retrouve un équivalent des coefficients de Fresnel dans une géométrie sphérique.

Dans un premier temps, on considère les propriétés et conditions que les champs  $E$  et  $H$  vérifient grâce aux Equations (1.32) et (1.33). Ces équations sont ensuite converties en coordonnées sphériques. Grâce à une fonction scalaire notée  $\psi$ , Mie a alors créé les fonctions vectorielles  $M$  et  $N$  pour définir le comportement d'une onde dans le repère sphérique.

$$\nabla^2 E + k^2 E = 0 \quad (1.32)$$

$$\nabla^2 H + k^2 H = 0 \quad (1.33)$$

À partir de la formulation de  $M$  et de  $N$  par  $\psi$ , Mie obtient 3 équations différentielles, qui séparément, correspondent aux dépendances longitudinale, azimutale et radiale du champ dans la sphère. A ce stade, il faut projeter le champ considéré sur la base sphérique afin d'obtenir une formulation de  $\vec{E}_{x,y,z}$  et  $\vec{H}_{x,y,z}$  en fonction de  $M$  et de  $N$ . Nous avons rapidement évoqué le moyen mathématique utilisé par Mie pour exprimer  $E$  et  $H$  dans le nouveau repère. Il convient maintenant d'exprimer leur comportement dans une particule comprise dans ce nouveau référentiel.

On sait que les champs  $E$  et  $H$  respectent des relations de continuité sur une interface, par exemple sur l'Equation (1.34) où  $i, s$  et  $l$  représentent respectivement, les champs incidents, diffusés et internes.  $e_r$  représente le vecteur unitaire.

$$(E_i + E_s - E_l) \times e_r = (H_i + H_s - H_l) \times e_r = 0 \quad (1.34)$$

La réécriture de ces relations de continuité dans le nouveau référentiel abouti à un système de 4 équations à 4 inconnues. Ces équations ont pour solution, les coefficients  $a_n, b_n, c_n$  et  $d_n$ . Ceux-ci dépendent directement du paramètre de taille de la particule et des indices optiques du système. Ce sont ces coefficients qui déterminent le comportement des champs  $E_l, E_s, H_l$  et  $H_s$  dans et autour de la particule considérée.

Dans ce travail, la théorie de Mie nous intéresse pour sa capacité à déterminer les sections efficaces de diffusion  $\sigma_{diff}$  et d'extinction  $\sigma_{ext}$  et par l'intermédiaire de l'Equation (1.35) la section efficace d'absorption  $\sigma_{abs}$ .

$$\sigma_{diff} + \sigma_{abs} = \sigma_{ext} \quad (1.35)$$

Pour déterminer les expressions de  $\sigma_{diff}$  et de  $\sigma_{ext}$ , Mie effectue une projection du vecteur de Poynting de l'onde incidente sur une sphère imaginaire autour de la particule et abouti aux Equations suivantes (1.36) (1.37).

$$\sigma_{diff} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)(|a_n|^2 + |b_n|^2) \quad (1.36)$$

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)\Re(a_n + b_n) \quad (1.37)$$

Nous arrivons ainsi à une expression des sections efficaces qui par l'intermédiaire des coefficients  $a_n$  et  $b_n$ , dépendent des indices optiques ( $n$ ) de la sphère et du milieu et du rayon ( $r$ ) de la particule. Pour une meilleure lisibilité des spectres calculés, nous préférons utiliser les valeurs d'efficacité d'extinction  $Q_{ext}$ , ou de diffusion  $Q_{diff}$ . En effet, les expressions d'efficacité (Equation (1.38)) permettent de nous affranchir de  $r^2$ .

$$Q_{ext;diff;abs} = \frac{\sigma_{ext;diff;abs}}{\pi r^2} \quad (1.38)$$

Pour les calculs de sections efficaces effectués dans ce travail de thèse, nous avons utilisé un programme open source émis par le groupe de recherche de Javier Garcia De Abajos permettant la résolution de systèmes simples (<http://garciaabajos-group.icfo.es/widgets/index.html>). On peut voir sur la Figure 1.11 différentes modulations apportées au calcul de l'efficacité d'extinction apportée à une nanoparticule.

Le logiciel permet dans un premier temps de distinguer les courbes correspondantes aux efficacités d'extinction (ext), de diffusion (dif) et d'absorption (abs) par l'intermédiaire de l'Equation (1.35). Nous pouvons par exemple calculer les sections efficaces pour une particule d'or de 50 nm (voir Figure 1.11 A). Dans le cadre de ce travail, nous nous focaliserons sur la section efficace d'extinction.

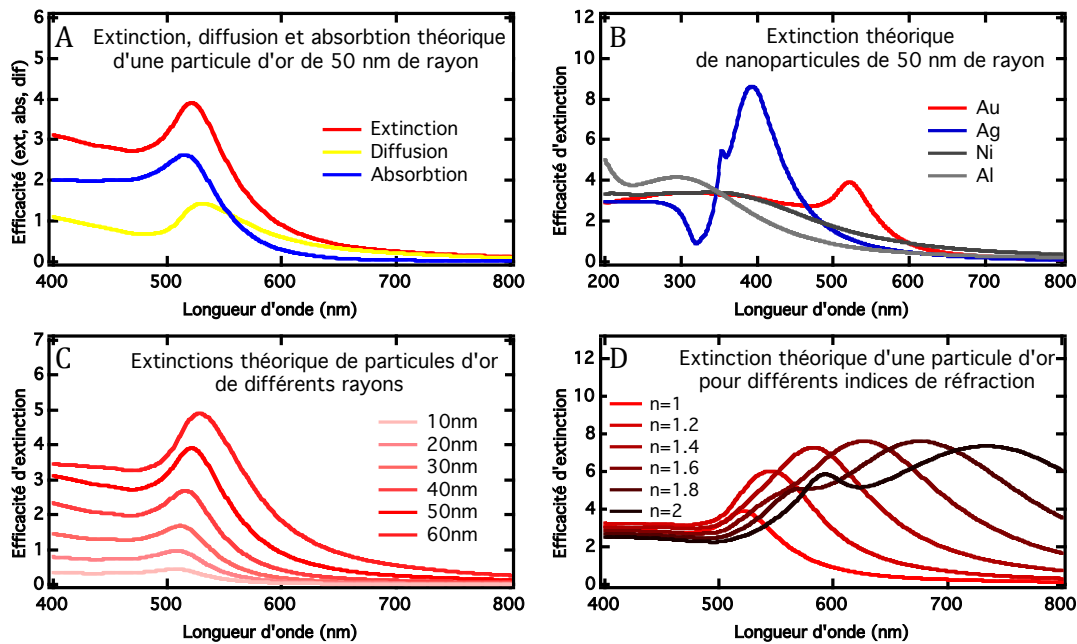


FIGURE 1.11 – Exemple de modifications de différents paramètres de calculs de l'efficacité d'extinction par la théorie de Mie. (A) efficacité d'extinction (ext), de diffusion (dif) et d'absorption (abs) d'une particule d'or de 50 nm de rayon. (B) efficacités d'extinction de NPs de 100 nm pour différents matériaux. (C) efficacité d'extinction pour différents rayons de particule d'or. (D) efficacité d'extinction pour différents indices de réfraction autour d'une particule d'or de 100 nm.

Nous pouvons voir sur la Figure 1.11 B, la différence entre 4 matériaux pour des particules de 50 nm de rayon. Il apparaît en particulier que chaque matériau a son comportement propre. Pour distinguer la qualité



d'une résonance, nous introduisons sa figure de mérite  $\varphi$  qui a pour expression l'Equation (1.39). Avec  $A$  l'amplitude au maximum du pic d'extinction et  $\Delta_\lambda$ , sa largeur à mi-hauteur. De cette façon nous pouvons qualifier les pics d'extinction et par exemple dire que dans le cas d'une particule de 50 *nm* de rayon, l'or et l'argent sont de bien meilleurs matériaux que le Nickel et l'aluminium.

$$\varphi = \frac{A}{\Delta_\lambda} \quad (1.39)$$

Mais surtout, nous utiliserons cet outil pour déterminer la position des pics en fonction du rayon des particules 1.11 C ou de l'influence de l'indice optique de l'environnement de la particule sur la position des pics d'extinction 1.11 D. On peut voir que de manière générale, plus la particule grossit ou plus l'indice optique du milieu est élevé, plus le pic de résonance se décale vers les hautes longueurs d'onde. Nous utiliserons cette approche afin de nous aider à la compréhension des différents phénomènes exposés dans ce manuscrit.

### **Extension à des particules complexes**

Comme nous le verrons au cours des différents chapitres, il est nécessaire d'approfondir la compréhension de la théorie de Mie pour des cas plus complexes, notamment celui d'une particule recouverte d'une coquille d'indice différent du milieu ou de la particule. Il est nécessaire dans ce cas de considérer 2 interfaces dans le système et donc de satisfaire à la résolution des relations de continuités. Ceci entraîne donc un système de 8 équations à 8 inconnues. Les moyens informatiques actuels nous permettent de les calculer facilement.

### **Limite de la théorie**

L'utilisation de la théorie de Mie s'applique a une large gamme de taille de particules typiquement de 10 *nm* à 10  $\mu m$ .

Malheureusement, les conditions parfaites décrites dans cette section ne sont que très rarement voir jamais rencontrées dans le cadre d'expérimentations. Tout d'abord, la forme des particules, qui ne sont jamais tout à fait sphériques du fait des conditions de synthèse, provoque un décalage des pics expérimentaux. De plus le grand nombre de particules sondées lors d'une mesure et les différences de tailles et de morphologies entre chaque particule entraîne un élargissement des pics. Il devient nécessaire de prendre en compte ces différences en réalisant des moyennes des sections efficaces calculées, pondérées par la distribution des dimensions des nanoparticules.

Nous venons donc d'aborder quelques principes théoriques relatifs à la compréhension et au calcul du comportement des LSPR. Nous avons présenté l'origine physique des résonances plasmon de façon générale et compris l'influence des matériaux et de l'environnement sur les particules. Ces principes de base étant vus, nous aborderont au fur et à mesure des chapitres les approfondissements nécessaires à la compréhension des phénomènes observés et décrits dans ce travail. Nous utiliserons très régulièrement des calculs de Mie, autant pour prévoir des comportements que pour comprendre les résultats que nous ont livrés nos analyses optiques.

### **1.0.3 La plasmonique d'un point de vue technique**

Avant même d'aborder les techniques utilisées pour la fabrication de nanoparticules, il est important de différencier les deux méthodes utilisées. Ces deux méthodes sont généralement qualifiées de bottom-up (partir

du bas vers le haut ou du plus petit au plus grand) et top-down (partir du plus grand pour créer plus petit). Nous pourrions ensuite distinguer différentes techniques spécifiques au sein même de ces deux méthodes de fabrication.

### **Les techniques bottom-up**

**Définition** La méthode bottom-up consiste à partir de sous-unités extrêmement petites, c'est à dire des atomes, des groupes d'atome ou des molécules, que l'on assemble pour obtenir un corps plus gros. On utilise des moyens de concentration [10] de nucléation [11] ou de blocage [12] pour favoriser les directions, les formes ou le nombre de particules lors de l'assemblage des sous-unités. En combinant ces différents outils, il est ainsi possible d'obtenir une large palette de tailles et de formes. Les deux principales techniques bottom-up sont la bien évidemment en premier, la synthèse chimique en solution et l'épitaxie sur substrat, bien que cette technique soit plus dispendieuse.

**La synthèse chimique** La synthèse chimique consiste à faire réagir différents réactifs afin d'obliger les atomes du matériau visé à se concentrer sur un nombre contrôlé de points de cristallisation ou de nucléation. Il est nécessaire de parfaitement maîtriser les procédures chimiques ainsi que les quantités de matière mises en jeu afin de maîtriser la composition, mais aussi le nombre et donc la taille des objets souhaités [13]. Ce type de synthèse comporte de nombreux avantages. Tout d'abord, elle a lieu en solution et permet donc de s'affranchir de la présence d'un substrat. Les variations d'indice à proximité des particules restent donc bien contrôlées [14]. Avec un bon contrôle en pression et en température, il est tout de même possible de déposer les particules sur un substrat pour réaliser une auto-organisation [15] ou pour mener une étude dans le vide ou d'objets uniques [16]. De manière générale, les objets synthétisés par voie chimique sont cristallins [17], ce qui permet d'obtenir des objets aux angles, arrêtes et surface idéales pour certaines applications en champ proche [18]. Un autre avantage de ces techniques est le grand nombre d'objets créés en une seule synthèse. En revanche, il existe une dispersion des tailles et formes d'objet [19] qui entraîne un élargissement des pics d'extinctions.

**L'épitaxie** L'épitaxie consiste à déposer sur un substrat cristallin une pulvérisation d'atome. Ceux-ci s'organisent sur le substrat au fur et à mesure du dépôt [20]. Le procédé d'épitaxie permet d'obtenir des objets d'une pureté et d'une cristallinité difficilement atteignable par tout autre procédé de synthèse. Cependant, cette technique peut être très laborieuse du fait de la nécessité de contrôler le plan cristallin en surface du substrat, les vitesses de dépôt, mais aussi du niveau de vide exigé pour le dépôt  $2.10^{-7}$  mbar [21].

### **La voie top-down**

**Définition** Le top-down consiste exactement à l'inverse du bottom-up. Nous partons cette fois d'un gros élément, généralement un film mince que l'on vient graver pour retirer de la matière ou que l'on dépose sur un masque préexistant. Les procédés top-down permettent de créer des objets aux dimensions et aux formes parfaitement contrôlées, mais presque exclusivement sur substrat et en petit nombre. Les objets obtenus sont fortement polycristallins.

**La méthode de l'ablation** Les méthodes d'ablations sont très variées, le principe consiste à créer un film duquel on extrait de la matière pour graver la forme des particules.

On distingue notamment la gravure plasma. Elle consiste à déposer un masque non altérable par le plasma sur un film d'un matériau que l'on souhaite travailler. Une fois sous plasma, le matériau non protégé est extrait par réaction avec le plasma et il ne reste que les parties protégées [22]. Cette technique peut également être employée pour créer des structures plus complexes, comme des arrangements de trous [23]. Une autre méthode, la gravure par faisceau d'ions focalisés (FIB), consiste à graver une faible épaisseur avec un faisceau d'ions dans un microscope électronique. C'est la seule méthode top-down, qui grâce à certaines astuces, permet d'obtenir des particules mono-cristallines [24]. Enfin l'ablation laser [25] est également une technique top-down, mais elle diffère des deux précédentes en termes de moyens de mise en oeuvre et de résultat. Elle permet d'extraire de petites quantités de matière d'un film mince grâce à un laser pulsé focalisé sur la surface. Si le faisceau est suffisamment focalisé, la matière est extraite sous forme de particules. Ces trois méthodes sont employées selon les moyens et les nécessités d'expérimentations.

**Le procédé de lithographie** Le principe de la lithographie est de réaliser un pochoir, ou un masque sur lequel on dépose une couche métallique. La réalisation du pochoir nous permet de contrôler la taille, la forme et la position des particules désirées. Après le dépôt de la couche métallique, le retrait du pochoir permet de retirer la matière excédentaire et ainsi d'obtenir les nanoparticules aux formes prédéfinies. En réalité c'est un procédé long et complexe, qui nécessite l'utilisation de plusieurs appareils de précisions comme les évaporateurs ainsi que d'un moyen de gravure du masque[26]. Dans notre cas, nous nous concentrerons sur la lithographie électronique, qui nécessite un microscope électronique à balayage.

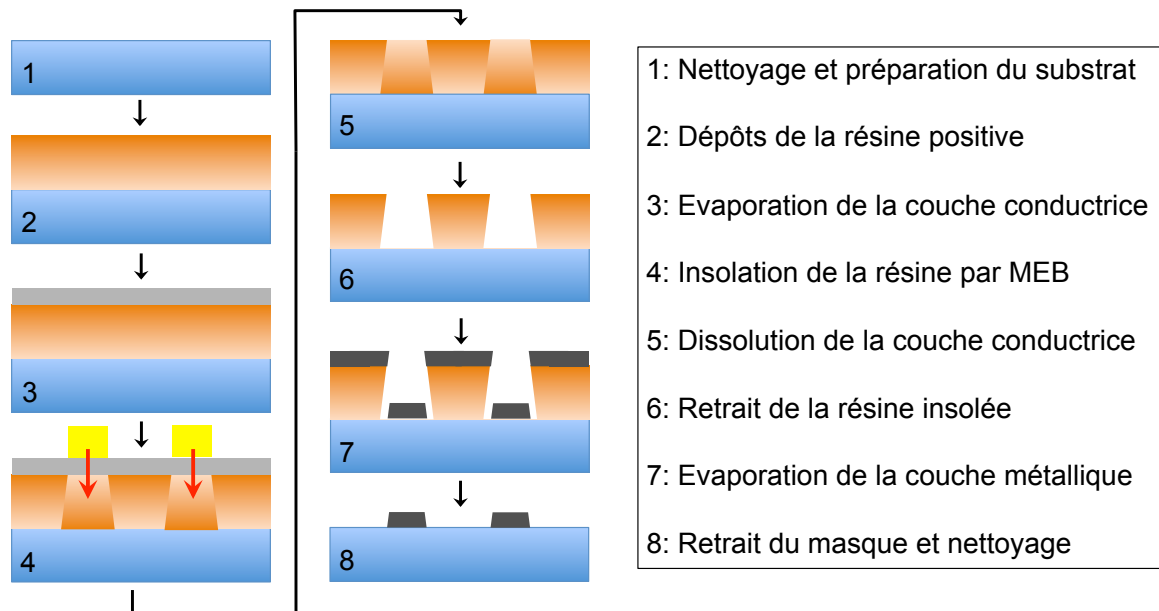


FIGURE 1.12 – Schéma des différentes étapes de la lithographie électronique sur un substrat isolant.

Tout d'abord, le substrat doit être lavé, afin d'obtenir une surface propre, prête à recevoir une couche polymère (Figure 1.12 (1)), dans notre cas une résine positive qui nous servira de base au masque. Le substrat est placé dans une tournette et l'on dépose sur toute sa surface un mélange de PMMA (polyméthacrylate de méthyle) dans du MIBK (méthylisobutylcétone). On effectue ensuite un "spin-coating" sur l'échantillon, c'est-

à-dire que celui-ci subit une rotation à grande vitesse selon l'axe normal au plan de l'échantillon, afin d'étaler le PMMA sur la surface et de chasser la résine excédentaire grâce à la force centrifuge. La vitesse de rotation, l'accélération, le temps de rotation et la concentration de polymère dans la solution sont les paramètres qui nous permettent de réaliser une couche de résine nanométrique de manière reproductible. (Figure 1.12 (2)).

Vient ensuite une première étape d'évaporation métallique. Pour réaliser une lithographie électronique, le substrat utilisé doit être conducteur, pour permettre l'évacuation des charges. Afin de mener des mesures optiques en transmission, nous choisissons comme substrat le verre. Du fait de sa nature isolante, il est nécessaire de déposer une couche conductrice d'aluminium à la surface de la résine (Figure 1.12 (3))

La surface de l'échantillon est donc devenue conductrice. Il est alors inséré dans un microscope électronique à balayage. Nous utilisons ici le faisceau d'électrons du MEB non pas pour observer, mais pour faire réagir la résine positive. Le balayage faisceau est donc utilisé pour insoler les formes prédéfinies (Figure 1.12 (4)).

On réalise ensuite le développement de l'échantillon. On le libère de la couche d'aluminium devenue inutile, par dissolution du métal dans un bain de KOH (Figure 1.12 (5)). Après un nouveau rinçage à l'eau, on retire la résine insolée, par un bain de MIBK d'une durée d'une minute. Cette étape permet d'obtenir le masque final (Figure 1.12 (6)). Les formes voulues sont réalisées en inverse dans le pochoir de résine. Il reste à évaporer la ou les couches métalliques dans un évaporateur électronique (Figure 1.12 (7)), puis à décoller le pochoir par un bain de plusieurs heures dans de l'acétone. L'acétone dissout partiellement la résine, qui se décolle alors du substrat. Ne reste plus qu'à nettoyer l'échantillon par un bain de toluène afin de dissoudre toute trace éventuelle de résine sur les particules ainsi obtenues (Figure 1.12 (8)).

#### 1.0.4 Utilisation de la plasmonique

La plasmonique est une niche dans le domaine de la physique, mais elle peut aussi être vue comme un très large éventail lorsque l'on considère toutes les possibilités de composition et d'application. La majeure partie des travaux de recherche et des développements utilisant la LSPR concernent la détection [27], [28]. Les larges possibilités de modification de la résonance par le couplage ou la modification d'indice optique [29], la possibilité des plasmons à focaliser ou amplifier l'énergie incidente [30] ainsi que la capacité des LSPR à amplifier d'autres phénomènes optiques tels que la fluorescence [31] ou la spectroscopie Raman [32] la désignent comme parfaite candidate à l'élargissement de la détection d'espèces [33]. Les propriétés d'extinction des LSPR sont également envisagées dans les pistes de développement des capteurs d'espèces chimiques [34].

Mais c'est aussi le moyen privilégié de faire entrer ce domaine dans la miniaturisation qui est actuellement au coeur des enjeux industriels, médicaux [35], environnementaux [36], énergétiques et militaires. C'est pourquoi un grand nombre de travaux y sont consacrés que ce soit pour le développement de nouveaux procédés [37] ou l'étude, la compréhension et l'utilisation de phénomènes, tels que les résonances de fano [38] ou les transformations énergétiques et chimiques en jeu dans les piles à combustible [39].

Cependant il existe bien d'autres directions de développement de la LSPR, ainsi on peut par exemple noter, des moyens d'amplification de l'absorption de lumière par des cellules photovoltaïques [40], des moyens de traitement médicaux par génération de chaleur [41], [42] ou encore un moyen de catalyse chimique [43].

## 1.1 La plasmonique UV

### 1.1.1 Intérêts

A l'origine, seuls les métaux précieux étaient considérés utiles pour la plasmonique, car leurs pics d'absorption sont généralement situés dans le domaine du visible et leurs pics d'extinction ont une très bonne figure de mérite [44]. Une branche plus récente utilise d'autres matériaux tels du plomb [45] ou des structures composites [46] qui ont un pic d'absorption situé dans l'infrarouge. Mais récemment, s'est développé un intérêt croissant pour les matériaux ayant une LSPR dans l'ultra-violet. L'intérêt de cette position dans le spectre est la haute énergie associée aux ondes lumineuses. Ainsi, pour la lumière visible (400 à 800 nm) les énergies correspondantes sont comprises environ entre 1,5 et 3 eV. La partie du spectre UV (200 à 400 nm) correspond quant à elle à une gamme d'énergie allant de 3 à 6 eV. Ces hautes énergies de résonance sont intéressantes pour plusieurs raisons. Tout d'abord pour exciter d'autres objets à proximité des particules, nécessitant une grande énergie telle que l'ADN (excitation/détection biomoléculaire d'ADN) [47], optoélectronique dans les proches UV avec par exemple du nitrure de Gallium (InGaN) [48], pour le Raman [49], car l'intensité de la diffusion Raman est proportionnelle à  $1/\lambda^4$  [50]. Il est également utile pour couvrir la plus grande largeur spectrale possible [51] pour des applications liées à la détection, à la mesure de temps de vie [52] ou encore pour la structuration de couleur ou l'holographie [53], [54].

### 1.1.2 Les matériaux utilisés

De nombreux matériaux permettent d'exciter des résonances plasmon dans l'UV, notamment le Chrome (Cr), le Gallium (Ga), l'indium (In), le magnésium (Mg), le platine (Pt), le Rhodium (Rh), le Ruthénium (Ru), le Titane (Ti), [55],[56], [57], le nickel (Ni), mais c'est l'aluminium (Al) qui est actuellement le plus scruté en recherche [58], [59], [60], [47]. À titre d'exemple, les sections efficaces théoriques calculées pour des nanoparticules composées de certains de ces métaux sont présentées sur la Figure 1.13, on peut y voir qu'avec différents matériaux et différentes tailles il est possible de couvrir le spectre lumineux de 200 à 400 nm.

Comme nous l'évoquions dans le paragraphe précédent sur les intérêts de la plasmonique UV il existe de nombreuses applications et pour la grande majorité d'entre elles, c'est l'aluminium qui est utilisé. En étudiant tous ces travaux, on s'aperçoit très vite que la quasi-totalité des objets étudiés sont réalisés par lithographie électronique. Ce choix de procédé est en partie guidé par la nécessité de contrôle des dimensions et des formes, mais il est aussi lié au faible choix de synthèse dont nous disposons pour créer des nanoparticules d'aluminium. Nous inscrivons une partie des travaux présentés dans cette thèse dans une volonté d'élargir le panel des synthèses de nanoparticules d'aluminium. Nous tenterons également de compléter les études existant sur le nickel dans le domaine des UV, mais l'étude que nous réaliserons avec ce matériau s'inscrira autant dans le domaine de la plasmonique UV que dans la plasmonique hybride.

## 1.2 Vers la plasmonique hybride

Un des moyens de dépasser les limites induites par les matériaux utilisés est de l'hybrider avec un autre matériau. L'hybridation consiste à coupler (couplage faible ou fort) l'état plasmon avec un autre "oscillateur" afin d'en modifier les propriétés physiques.

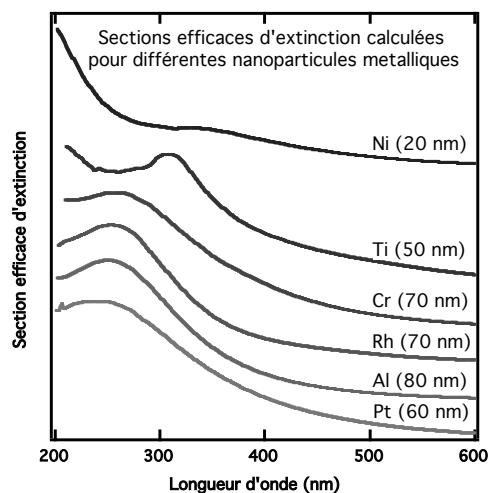


FIGURE 1.13 – Sections efficaces d'extinctions calculées par la théorie de Mie pour des particules de platine, aluminium, rhodium, chrome, titane et nickel de différentes tailles. Les amplitudes des courbes ont été décalées pour une meilleure lisibilité.

### 1.2.1 Quel intérêt à l'hybridation ?

Un nombre important d'applications ont déjà été développées grâce à la plasmonique. Nous pouvons citer la détection [61], les spectrométrie exaltées [62], la médecine [63], le photovoltaïque [64]. A présent, une nouvelle génération de nanoparticules présentant des propriétés nouvelles doit être envisagée. Un moyen d'y parvenir est l'hybridation. Cela permet de modifier les propriétés ou bien de les rendre plus efficaces [65],[66], [67].

#### Les limites des modulations passives de la plasmonique

Avant de viser à l'élargissement de la détection, il convient de cibler les limites et faiblesses de la plasmonique dite "classique". Il suffit de cibler les particularités physiques des plasmons que nous évoquons dans les paragraphes théoriques de ce chapitre pour faire ressortir quatre principaux facteurs de variations. En tout premier ressort le choix de la matière, puis le choix de la taille et de la forme des objets, viens ensuite le choix du milieu et donc de l'indice optique environnant les objets plasmoniques et enfin, les phénomènes de proximité et de couplage.

**Par le choix du matériau** Comme nous l'avons vu au début de ce chapitre, les différences de LSPR entre les métaux proviennent essentiellement des structures de bandes électroniques. Ce sont ces structures qui définissent les énergies des LSPR et des interbandes. Par le choix du matériau, il est possible de choisir une gamme énergétique dans laquelle la LSPR est présente et modulable. Si l'on souhaite changer de gamme de longueurs d'onde (visible->UV ou visible->IR), il est nécessaire de changer la matière composant la particule. Cependant, il devient vite contraignant de devoir systématiquement changer de matériau et donc de procédé d'élaboration, c'est pour cette raison que l'on module la LSPR par l'intermédiaire de la forme des objets et de leur dimension.

**Par la taille et la forme** Dans la gamme d'énergie ciblée par le choix de la matière, il est possible d'entraîner des modifications de la LSPR en jouant sur les dimensions des objets. Ainsi, on peut voir sur la Figure 1.14 l'évolution de la position des pics d'extinction et de diffusion, ainsi que l'évolution des sections efficaces

d'extinction et de diffusion pour des nanoparticules d'or de diamètre variant de 5 à 125 nm. Sur ces graphiques on observe une modulation de la LSPR avec la taille de particule, cependant nous pouvons noter que pour les petites particules, ces modulations sont très faibles.

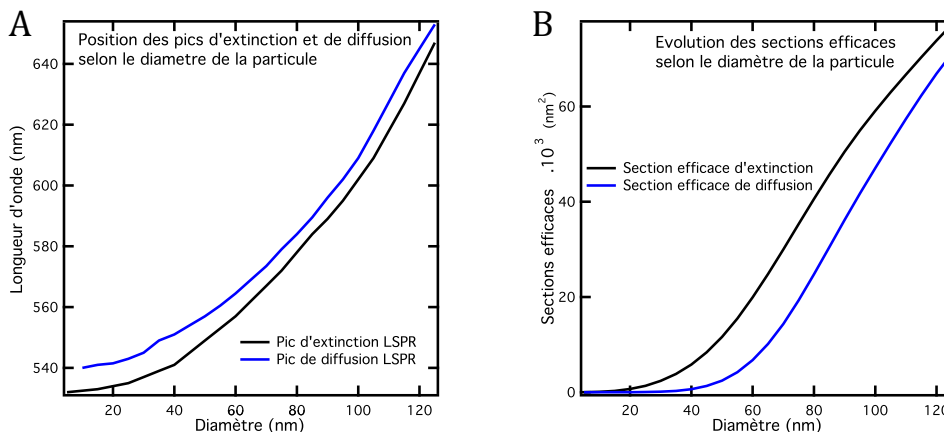


FIGURE 1.14 – A : Graphique représentant l'évolution des positions des pics d'extinction et de diffusion du mode dipolaire d'une particule en fonction de son diamètre. B graphique représentant l'évolution des sections efficaces d'extinction et de diffusion en fonction de la taille de la particule. Ces graphiques sont réalisés à partir de donnée issue de calculs de Mie pour une nanoparticule d'or situé dans un milieu d'indice  $n=1.5$ .

**Par l'indice de réfraction** Lorsque la matière et les dimensions ont été fixées, un troisième moyen de modification consiste en la modulation de l'indice optique environnant. Comme nous l'avons vu précédemment avec l'Equation 1.30, la polarisabilité d'une particule dépend notamment de l'indice optique environnant. Ainsi en faisant varier ce dernier, il est possible de modifier la LSPR.

**Par le couplage** Un phénomène que nous n'avons pas évoqué dans ce chapitre d'introduction, mais qui est très largement utilisé est le couplage entre particules. Il existe différents modes de couplage selon les particules et certains permettent d'élever très fortement l'énergie du champ proche dans la zone de couplage. Ce phénomène consiste en un moyen de modification de la LSPR et de ses effets sur son environnement. Il est par exemple utilisé pour l'amplification de fluorescence [68].

Tous ces moyens de variation sont bien sûr largement étudiés et employés, ce qui aboutit généralement à des cas particuliers. Nous allons dans ce travail nous intéresser à deux autres cas particuliers de variation par l'hybridation, la magnéto-plasmonique et la thermo-plasmonique.

### 1.2.2 Plasmonique et champ magnétique

Il existe de nombreux cas d'interaction entre des effets optiques et des champs magnétiques, à l'échelle macro, mais aussi dans certains cas à l'échelle nanométrique. Historiquement il conviendra de rappeler les effets Faraday, Kerr et de biréfringence magnétique rectiligne quadratique.

**Introduction au magnétisme** Avant d'examiner les cas d'interactions entre l'optique et le magnétisme, il convient de rapidement définir le magnétisme et ses origines. Pour cette section nous utiliserons principalement

un même ouvrage à titre de référence, sauf pour certains cas indiqués, les phénomènes et propriétés que nous évoquons y sont tous traités [69].

## L'origine du magnétisme

On attribue l'origine du moment magnétique d'un matériau à différentes contributions. Nous distinguons particulièrement le magnétisme de l'atome, l'interaction d'échange et l'anisotropie magnétocristaline.

Le magnétisme des atomes isolés est dû à plusieurs moments magnétiques distincts. Le premier de ces moments est appelé moment magnétique orbital, pour lequel la schématisation simpliste du déplacement d'un électron autour de son noyau atomique sur la Figure 1.15 permet de considérer qu'il s'agit simplement du mouvement d'une charge électrique. Comme en électrostatique, ce déplacement de charge engendre un moment magnétique induit. Le second moment magnétique, dit moment magnétique de spin est associé au moment cinétique de spin de l'électron. De façon pratique, mais inexacte, on représente ce moment magnétique par la rotation de l'électron sur lui-même sur la Figure 1.15, car le moment magnétique engendré dépend du nombre quantique "s", qui définit l'orientation du spin de l'électron. Cependant, le moment magnétique global de l'atome ne correspond pas à la somme des moments magnétiques d'orbite et de spin. Il convient en effet de considérer le couplage spin-orbite, pour lequel si l'on se place dans le référentiel de l'électron, le noyau apparaît en mouvement, ce qui induit un champ magnétique qui interagit avec le moment magnétique de spin. Le moment magnétique global de l'atome se voit ainsi modifié par ce couplage.

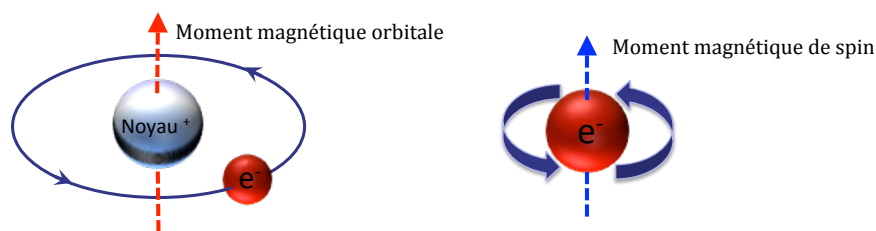


FIGURE 1.15 – Schéma représentant les deux origines du magnétisme des atomes isolés, le moment magnétique orbitale dû au déplacement de l'électron et le moment magnétique de spin lié au spin de l'électron.

Ainsi, si l'on se restreint à un atome isolé, la grande majorité des matériaux possèdent un moment magnétique. Cependant si l'on considère une structure polyatomique, très peu de matériaux conservent un moment magnétique et l'on voit apparaître différents comportements magnétiques, que nous décrirons plus tard. Toutes ces différences sont induites par l'interaction d'échange et l'anisotropie magnétocristaline.

L'interaction d'échange est une interaction électrostatique entre plus proches voisins identiques d'un système polyatomique. Elle est principalement due à la répulsion électrique de deux charges identiques et au principe d'exclusion de Pauli, selon lequel deux électrons ne peuvent pas être simultanément dans le même état quantique. Cette interaction est très intense entre plus proches voisins, mais s'atténue rapidement avec la distance. C'est elle qui dans certains matériaux favorise l'alignement des moments magnétiques des atomes les uns avec les autres. C'est cet alignement qui est à l'origine du ferromagnétisme.



Lorsque les atomes s'organisent de façon ordonnée et forment un cristal, une autre influence sur le moment magnétique global des matériaux intervient, c'est l'anisotropie magnétocristalline.

Elle est induite par l'interaction électrostatique entre la distribution des charges de l'aimantation et les orbitales des électrons de l'atome considéré, ce qui implique un champ magnétique cristallin. La variation de l'aimantation en fonction du champ et celle de la susceptibilité en fonction de la température dépendent ainsi de l'orientation du cristal. La densité d'énergie d'anisotropie cristalline permet de déterminer la direction selon laquelle l'aimantation aura le plus de facilité à s'orienter selon le cristal. Ces axes de facile aimantation dépendent donc du type de structure cristalline, une structure cubique simple n'aura pas le même axe de facile aimantation qu'une structure hexagonale. C'est pour cette raison qu'un même métal peut avoir des propriétés magnétiques opposées en fonction de son type d'organisation. Cependant dès que l'on passe à un système poly-cristalin, l'orientation aléatoire des cristaux engendre un comportement moyen qui permet de négliger l'influence angulaire.

A l'échelle d'un cristal, les électrons peuvent générer un champ magnétique de deux manières différentes, qui dépendent directement de l'élément utilisé. Pour le cas des terres rares magnétiques, les électrons de la couche  $4f$  à l'origine du phénomène, restent parfaitement localisées autour du noyau, on parle alors de magnétisme des électrons localisés. Dans ce travail nous nous concentrerons plutôt sur le magnétisme itinérant, qui concerne la couche électronique incomplète  $3d$  des trois métaux, fer (Fe), cobalt (Co) et nickel (Ni). Dans ce cas, le recouvrement d'un très grand nombre d'orbitales conduit à la formation de bandes de densité d'états électroniques. Les électrons à l'origine du magnétisme deviennent alors itinérants. Ils sont fortement délocalisés, mais le recouvrement de leur orbite par ceux des atomes voisins ne permet pas de dire qu'ils sont totalement libres.

**Les propriétés magnétiques** De façon générale, la plupart des propriétés magnétiques sont définies par la susceptibilité magnétique (sans dimension) du matériau considéré, nous définirons donc les comportements magnétiques en fonction de leur particularité et de leur susceptibilité respectives. Dans ce manuscrit, nous nous focaliserons sur le cas du ferromagnétisme, cependant, nous commencerons par différencier les comportements magnétiques les plus courants.

Tout d'abord la plus répandue, en effet, la plupart des matériaux n'ont qu'une très faible propriété magnétique une fois qu'ils sont organisés en cristaux, ils sont dits diamagnétiques. Leur susceptibilité est négative, ce qui signifie que le moment magnétique global est inverse au champ magnétique externe. A titre d'exemple, nous pouvons citer le carbone en organisation cubique simple qui a une susceptibilité de  $-2,1 \cdot 10^{-5}$ .

Vient ensuite le paramagnétisme, pour les matériaux dont la susceptibilité est très faible, même si elle reste positive. Les matériaux paramagnétiques se distinguent des ferromagnétiques du fait qu'ils ne conservent pas d'aimantation rémanente après application d'un champ magnétique. Ainsi l'aluminium a une susceptibilité de  $2,2 \cdot 10^{-5}$ .

Enfin, le plus connu d'entre eux, le ferromagnétisme, correspond à un arrangement des moments magnétiques dans les mêmes directions et sens que le champ magnétique externe appliqué. La susceptibilité magnétique d'un tel matériau est positive et élevée, par exemple dans le cas du fer à organisation cristalline cubique centré, la susceptibilité est de 2,2. Cependant, en l'absence de champ magnétique extérieur, un objet ferromagnétique possède un moment magnétique global nul. Ceci est dû à la division de l'objet en domaines magnétiques (domaines de Weiss), à l'intérieur desquels les moments magnétiques sont identiques. D'un domaine à

l'autre, la direction des moments est aléatoire, ce qui aboutit au moment magnétique global nul. Les domaines sont séparés par des parois dites de "Bloch" à l'intérieur desquels les moments magnétiques se réorganisent. Sous l'action d'un champ magnétique externe, les moments magnétiques locaux se réassignent de manière à avoir un moment global dans la direction du champ appliqué jusqu'à saturation. La division en domaine de Weiss nécessite de l'énergie, si l'on considère un objet suffisamment petit (généralement une nanoparticule de quelques  $nm$ ) l'énergie nécessaire à la division en domaine est supérieure à l'énergie de champ démagnétisant. L'objet devient automatiquement monodomaine.

**Le cycle d'aimantation** Comme nous venons de le voir, le moment magnétique global évolue en fonction du champ magnétique externe appliqué. Pour faciliter la compréhension du cycle d'aimantation, la Figure 1.16 permet de visualiser les différentes étapes. Dans le cas d'une première aimantation (Figure 1.16, courbe rouge), on part d'un moment magnétique global nul et l'on arrive à un moment magnétique global maximum (saturation) quand les moments locaux sont tous orientés dans une seule direction. À partir de ce moment, si le champ externe est arrêté, les moments magnétiques du matériau conservent un semblant d'organisation et le moment magnétique global ne retombe pas à zéro, on appelle ce phénomène l'aimantation rémanente (Figure 1.16, point rouge). Pour revenir à zéro, il est nécessaire d'appliquer un champ inverse au premier jusqu'à avoir un moment globalement nul (Figure 1.16, courbe bleue), ce champ magnétique inverse est alors appelé champ coercitif (Figure 1.16, point vert). Si l'excitation magnétique va au-delà du champ coercitif, le système tend alors vers une saturation magnétique inverse. La mesure de l'aimantation en fonction des inversions successives de champ magnétique jusqu'à saturation du système génère une boucle, qui est alors appelé cycle d'hystérésis.

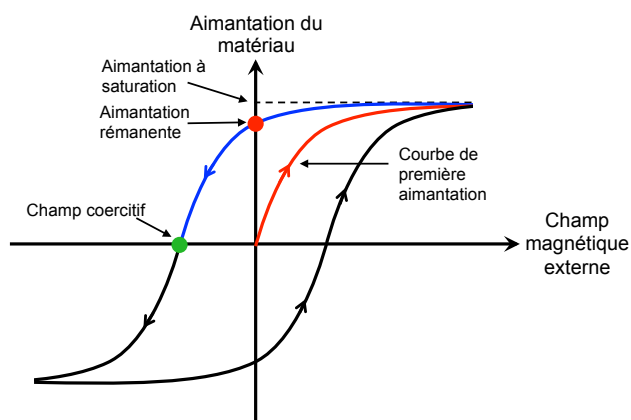


FIGURE 1.16 – Cycle d'hystérésis d'un système ferromagnétique.

**L'influence de la température sur le magnétisme** Il est impossible d'introduire le magnétisme sans évoquer l'importance de la température sur toutes les propriétés magnétiques. En effet, la température influe sur la densité d'état des électrons libres de la matière. La susceptibilité magnétique est donc dépendante de la température. De manière générale, nous pouvons dire que la susceptibilité tend vers 0 quand la température augmente. Ainsi lors d'une élévation en température, on observe une diminution de l'aimantation à saturation des matériaux ferromagnétiques et donc un affinement du cycle d'hystérésis. Les températures d'ordre (température de Curie pour les matériaux ferromagnétiques) correspondent au point où la susceptibilité du matériau est minimale. Ainsi elles représentent un moyen de "réinitialiser" l'aimantation d'un matériau. En effet, à la

température de Curie, l'énergie thermodynamique est suffisante pour défaire l'ordre magnétique du matériau, une fois la température redescendue, le matériau peut retrouver une organisation magnétique, mais il a perdu son organisation précédant l'élévation de température.

## Effets magnéto-optiques

Maintenant que nous avons introduit le magnétisme, nous pouvons nous intéresser aux effets magnéto-optiques. La plupart d'entre eux sont dus aux forces de Lorentz magnétiques appliquées aux électrons en mouvement dans la matière [70].

**Les interactions à l'échelle macroscopique** L'effet Faraday, visible sur la Figure 1.17 A, consiste en une rotation de la polarisation initiale du faisceau traversant un matériau soumis à un champ magnétique dirigé dans la même direction que le faisceau. Dans cet effet, le sens de rotation de la polarisation dépend de la direction du champ magnétique. Vient ensuite la biréfringence magnétique rectiligne quadratique. On observe la biréfringence dans des cas similaires à celui présenté sur la Figure 1.17 B, c'est à dire lorsqu'un matériau biréfringent soumis à un champ magnétique selon  $x$  et éclairé par un faisceau incident, dont la polarisation, ne coïncide pas avec  $x$  ou  $y$ . On observe alors que le faisceau sortant est polarisé elliptiquement avec une composante de polarisation orientée selon l'axe d'excitation magnétique. Enfin, le troisième effet à noter est l'effet Kerr, présenté sur la Figure 1.17 C. L'effet Kerr est un effet en réflexion, mais on peut ici considérer trois cas d'orientation du champ magnétique (polaire  $B_1$ , longitudinal  $B_2$  et transverse  $B_3$ ). Comme l'effet Faraday, les cas polaires et longitudinaux entraînent une rotation de la polarisation incidente dépendante du sens du champ. Cependant la configuration transverse est différente, avec une polarisation TM du faisceau incident, l'inversion de l'aimantation entraîne une variation de l'intensité réfléchie.

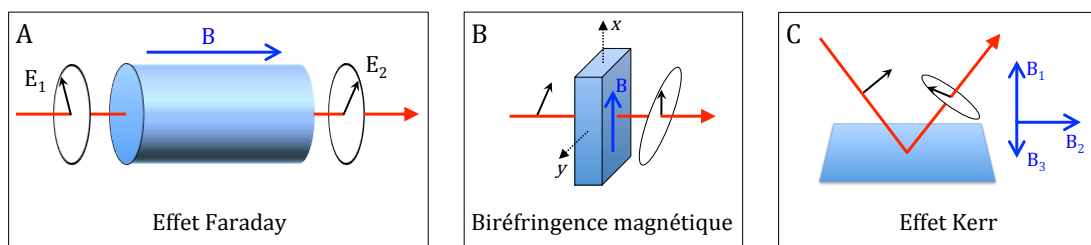


FIGURE 1.17 – Principaux effets magnéto-optiques à l'échelle macro, (A) l'effet Faraday, (B) la biréfringence magnétique rectiligne quadratique et (C) l'effet Kerr.

On peut également distinguer les effets magnéto-optiques non linéaires avec la génération de secondes harmoniques. Dans certaines configurations géométriques on peut observer que la réflexion d'une onde de pulsation  $\omega$  génère une onde de pulsation  $2\omega$ . cependant ces effets nécessitent des conditions géométriques bien particulières et sont en général de faibles intensités.

**Effets magnéto-optiques à l'échelle nanométriques** La recherche a montré de façon générale que les effets que nous venons de citer persistent à l'échelle nanométrique. On note régulièrement l'étude de l'effet Faraday,[71], [72], mais c'est surtout de l'effet Kerr qui est étudié, avec des arrangements de nanoparticules [73], des surfaces multicouches [74] ou encore des surfaces nanoporeuses [75]. Cet effet, en général noté "MO effect" pour effet Magnéto Optique [76] ou "MOKE" pour Effet Kerr Magneto Optique [77] est qualifié selon

différent type de mesures. Certaines études évaluent l'efficacité d'une structure uniquement en fonction de la rotation de la polarisation, parfois notée "rotation MOKE" [78], [79], d'autres étudient également l'ellipticité de la polarisation de l'onde réfléchie, [77] [80]. Ces études constituent la grande majorité des publications en magnéto-optique à l'échelle nanométrique, mais elles visent principalement l'élaboration de structures ayant l'effet Kerr le plus prononcé.

Dans ce travail, nous nous focaliserons plus sur les travaux exposant de nouvelles propriétés magnéto-optiques et sur l'étude de l'influence d'un champ magnétique sur des particules à propriétés plasmoniques. Ainsi on peut noter différents effets novateurs, tels que la modification de l'angle de réflexion [81], la modification de la position de pics d'extinction avec l'utilisation de matériaux ferromagnétiques [82] la génération et la modification de génération de secondes harmoniques par des nanostructures sous champ magnétique [83], la modification des propriétés de SPP pour des applications de guides d'ondes [84],[85], ou encore la modification de l'énergie absorbée par une LSPR soumise à un champ magnétique [86].

**Notre démarche** Dans ce travail, nous tenterons une autre approche de l'hybridation plasmonique/champ magnétique. Nous ne focaliserons pas l'étude sur l'évolution de la polarisation. Nous tenterons plutôt d'identifier l'influence d'un champ magnétique externe sur l'extinction de nanoparticules combinant les propriétés ferromagnétiques et plasmoniques. Nous émettons l'hypothèse de l'existence de ce type d'hybridation, car il a déjà été démontré que les forces de Lorentz magnétiques peuvent avoir d'autres influences sur les propriétés électroniques des matériaux que les effets Kerr et Faraday. À titre d'exemple, nous pouvons citer l'effet Hall [87], l'effet Hall quantique [88] et l'effet magnétoresistif "simple" [89].

Ce type d'hybridation a déjà été prédite théoriquement parlant. En effet, l'influence du moment magnétique d'une nanoparticule ferromagnétique a été envisagée comme perturbateur du système électromagnétique classique [90] (p 141). Le moment magnétique de la particule a donc été introduit dans les calculs du champ électrique à l'extérieur de la particule [91] (p 437). Ainsi en appliquant un champ magnétique externe à la particule, nous pouvons changer l'aimantation, le moment magnétique de la particule et donc faire évoluer ses propriétés électromagnétiques et plus particulièrement ses interactions avec la lumière et ses propriétés plasmoniques.

Cette approche a déjà été tentée par le passé à l'aide d'un dépôt de nanoparticules d'or recouvertes d'un film ferromagnétique de fer-cobalt [86]. De telles expérimentations ont amené à l'observation de décalage de l'extinction de la LSPR. Ainsi nous pensons qu'il est possible d'utiliser un champ magnétique externe pour modifier les propriétés plasmoniques d'un objet. Dans le cas où cette hypothèse s'avère exacte, nous souhaitons également déterminer s'il est possible d'obtenir un effet optique rémanent dû à l'aimantation des objets, caractérisé par une modification optique permanente après l'annulation du champ magnétique externe.

### 1.2.3 Influence de la température sur les propriétés plasmoniques

A l'instar de la section précédente, nous supposons une influence de la température sur les propriétés plasmoniques de nanoparticules. Il est connu que la température a une influence sur l'électronique en général [92]. Il est courant que la fonction diélectrique est une fonction de la température. Comme la LSPR et donc la polarisabilité d'une nanoparticule est fonction de  $\alpha = \alpha(\epsilon(\omega, T))$  on peut donc penser que  $\lambda_{LSPR} = \lambda_{LSPR}(T)$ . Nous supposons donc qu'il est possible de modifier l'énergie d'une LSPR non plus en jouant sur les matériaux, la forme des objets ou l'environnement des particules, mais en utilisant la température. Des études concernant les

SPP ont notamment montré une évolution de la réflexion lors d'une modification de la température [93],[94].

### 1.3 Observation et caractérisation

Nous allons présenter les moyens d'observation et de caractérisation que nous utiliserons tout au long de ce travail. Dans un premier temps, nous verrons les techniques employées pour l'observation directe de nanoparticules pour ensuite se concentrer sur les mesures des caractéristiques physiques des objets ou des solutions.

Comme dans beaucoup d'études en nanotechnologie, le recours au microscope électronique à balayage (MEB) est obligatoire pour réaliser les lithographies ainsi que les caractérisations dimensionnelles de nos objets. Dans notre laboratoire et pour cette étude, nous utiliserons principalement 2 MEB de la technologie FEG (pour Field Emission Gun ou microscope électronique à effet de champ), permettant de travailler à basse tension d'accélération des électrons ce qui permet une observation sur des matériaux fragiles, mais aussi dans certains cas sur des substrats isolants. Les deux FEG en question sont : un *SU8030* de la marque *HITACHI* et un *e-line* de la marque *RAITH*. Mis à part quelques images, nous avons utilisé le premier pour réaliser de l'imagerie et le second pour réaliser les procédés de lithographie électronique. A titre exceptionnel, certaines images des plus petites particules ont été réalisées sur un microscope électronique à transmission (TEM) du laboratoire de physique des solides de l'université Paris-sud XI.

Comme nous l'avons vu tout au long de ce chapitre, les propriétés plasmoniques de nanoparticules se caractérisent bien souvent par des phénomènes optiques. Nous utiliserons bien évidemment ce moyen pour étudier et caractériser nos objets. Que les objets soient en solution ou déposées sur un substrat, nous disposons de différents outils de spectroscopie pour les analyser. Ainsi, les mesures d'extinction optique en solution ont toutes été réalisées avec un spectromètre UV-Vis de la marque Cary. Ce spectromètre permet une caractérisation sur une gamme de longueurs d'onde allant de  $190\text{ nm}$  à  $900\text{ nm}$  dans le cas d'utilisation d'une cuvette en quartz. Les spectres que nous avons réalisés sur substrats sont eux issus de deux bancs optiques différents. L'un est adapté à une gamme de longueurs d'onde allant de  $200\text{ nm}$  à  $600\text{ nm}$  et l'autre de  $400\text{ nm}$  à  $900\text{ nm}$ . La diversité de l'étude que nous avons menée nécessitait deux types de caractérisation, la première pour l'étude de l'aluminium et du nickel et la seconde pour la plasmonique hybride que nous avons dû réaliser dans la gamme visible des longueurs d'onde.

Le premier banc optique a été assemblé par le docteur Jérôme Martin de l'UTT, son schéma est visible sur la Figure 1.18. Il s'agit d'un montage confocal adapté aux UV, les lentilles et les traitements de surface des miroirs ont donc été choisis pour ces longueurs d'onde. La démarche expérimentale consiste tout d'abord à allumer la lampe UV (*Oriel Instrument*) environ  $30\text{ min}$  avant toute mesure afin d'atteindre un régime d'émission stable. L'échantillon est ensuite placé sur son support et une mise au point est réalisée sur le capteur CCD par déplacement de l'échantillon. Le porte-échantillon reste mobile dans toutes les directions, ce qui permet de choisir la zone à caractériser grâce à l'image obtenue par la CCD. La réflexion d'un laser à  $405\text{ nm}$  d'émission sur la première face de l'échantillon permet de viser avec précision sur la CCD la zone à mesurer. Celle-ci représente une aire circulaire d'environ  $12,5\text{ }\mu\text{m}$  de diamètre, déterminée par le coeur de  $100\text{ }\mu\text{m}$  de la fibre optique utilisée pour le laser et la collection et par le grossissement du montage ( $\times 8$ ). Une fois le positionnement établi, un switch optique permet d'utiliser la fibre optique non plus pour viser, mais pour collecter la lumière vers le spectromètre (*Ocean Optics USB2000<sub>X</sub>R1 - ES*). En réalisant des

mesures successivement sur substrat nu puis sur particules, nous sommes ainsi capables d'obtenir les courbes d'extinction UV des nos particules sur substrat.

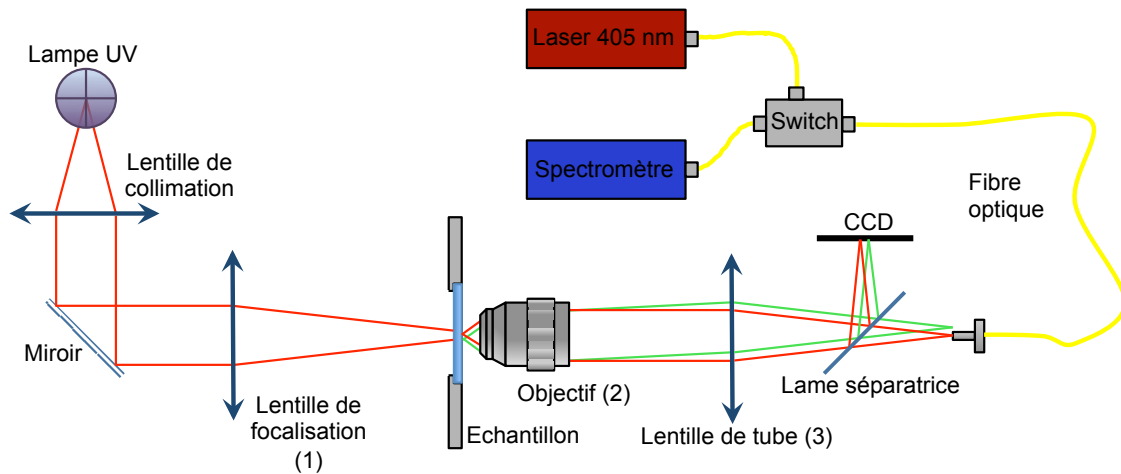


FIGURE 1.18 – Schéma du banc optique permettant de réaliser des mesures d'extinction dans le domaine de l'ultra violet. Les caractéristiques optiques majeures sont les suivantes : lentille de focalisation (1)  $f=100\text{ mm}$   $d = 2''$ , objectif (2)  $\times 10$ , lentille de tube (3)  $f=150\text{ mm}$   $d = 1''$ .

Le second banc optique, présenté sur la Figure 1.19 permet de réaliser des mesures dans le domaine visible. Il a été monté sur un microscope (NIKON Eclipse TE 2000 – U) adapté en confocal et sur lequel nous avons positionné des dispositifs magnétiques ou thermiques.

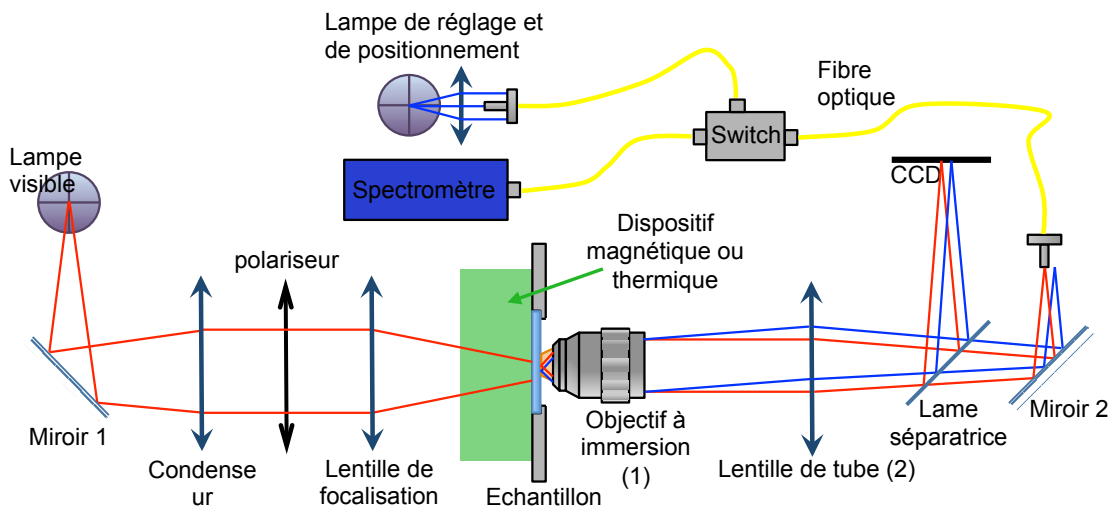


FIGURE 1.19 – Schéma du banc optique adapté sur un microscope (NIKON Eclipse TE 2000 – U) permettant de réaliser des mesures d'extinction dans le domaine du visible avec possibilité d'utiliser un module d'application de champ magnétique ou de température. Les caractéristiques optiques majeures sont les suivantes : objectif à immersion (1)  $\times 60$ , lentille de tube (2)  $f=100\text{ mm}$   $d = 1''$

La procédure expérimentale est sensiblement la même que pour le premier banc optique. La lampe halogène de référence n'est utilisée qu'après 30 min de stabilisation. Elle est collimatée et un objectif à immersion à huile est utilisé pour focaliser le faisceau sur la seconde face de l'échantillon. On utilise ensuite une autre lampe collimatée pour viser la zone à caractériser, la réflexion de son faisceau sur la seconde face de l'échantillon permet de visualiser sur la CCD la zone où l'extinction sera mesurée. Un switch optique est ensuite

utilisé pour convertir la fibre optique de réglage en fibre de collection, acheminée jusqu'au spectromètre visible (*Ocean Optics QE65 pro*). Comme pour le premier montage, l'échantillon reste mobile pour changer la zone et pouvoir effectuer des références à proximité des ensembles de particules sondées.

## **1.4 En bref**

Nous avons donc présenté la théorie des principaux phénomènes étudiés (plasmon, champ magnétique) ainsi que celle des moyens mathématiques que nous utiliserons pour prévoir les réponses optiques possibles de nos objets (théorie de Mie). Les objectifs majeurs de ce travail ont été établis (réaliser de nouveaux moyens de synthèse en plasmonique UV et identifier et caractériser des phénomènes d'interactions LSPR/magnétisme et LSPR/température). Enfin, nous avons identifié les moyens techniques à notre disposition pour réaliser ces différentes études. Ne nous reste qu'à présenter les résultats issus de nos travaux ainsi que les analyses et les théories qui y sont affiliées.

## CHAPITRE

# 2

# L'ALUMINIUM ET LA PLASMONIQUE UV

La plupart des études sur la plasmonique UV et concernant des nanostructures d'aluminium se situent dans le domaine de la recherche fondamentale. L'un des enjeux actuels concerne la difficulté à synthétiser de telles nanostructures en grande quantité [95], [96], [97]. Dans ce chapitre, nous proposerons deux nouveaux procédés de synthèses de nanoparticules d'aluminium ainsi que les caractérisations des NPs ainsi produites. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, les techniques de fabrication de nanoparticules d'aluminium sont très coûteuses et ne permettent pas d'obtenir de grande quantité de particules. Les principales synthèses de nanoparticules d'aluminium publiées découlent du principe top-down (lithographie électronique[98], ablation laser [99] et dans quelques rares cas par recuit de couches minces [100]). Quelles améliorations pouvons-nous apporter au domaine de la synthèse de particules pour permettre la fabrication de larges quantités de NPs d'Al présentant des propriétés plasmoniques optimales ?

### **Nouvelles synthèses de nanoparticules d'aluminium**

Nous verrons dans un premier temps une synthèse de type top-down entièrement mise au point dans le cadre de ce travail de doctorat. Par la suite, nous parlerons d'une technique de synthèse bottom-up par voie chimique issue d'une étude réalisée par un autre laboratoire [101], que nous avons améliorée et adaptée de façon à la rendre utilisable à grande échelle.

## **2.1 Synthèse par ablation acoustique**

### **2.1.1 Principe de la synthèse**

Le principe de la synthèse proposée ici utilise le phénomène de cavitation qui consiste en l'implosion d'une microbulle de vapeur pouvant entraîner la dégradation mécanique de matériaux. Dans la plupart des cas, la cavitation est un phénomène contraignant. Il génère de l'usure mécanique à la surface de pièces soumises à des



vibrations ou à des écoulements de fluides. Elle est généralement évitée par adaptation des surfaces de contact, des vitesses d'écoulement ou des fréquences de vibration. De notre côté, nous avons au contraire cherché à utiliser l'usure mécanique générée par la cavitation pour synthétiser des particules. Ces particules sont ensuite triées puis recuites en solution afin de générer des nanoparticules. Les différentes étapes du principe de synthèse sont schématisées sur la Figure 2.1.

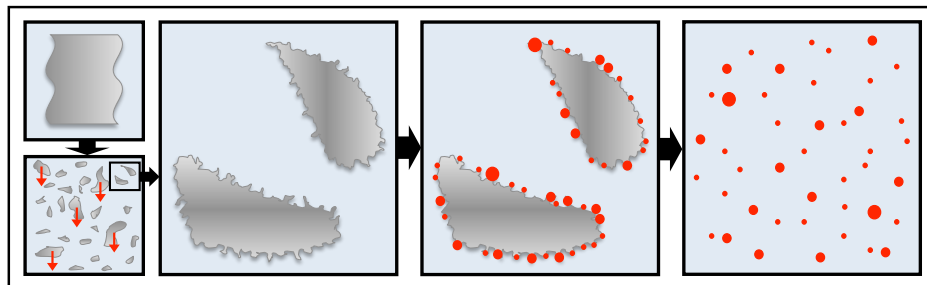


FIGURE 2.1 – Schéma du principe de la synthèse de nanoparticules d'aluminium par acousto-destruction. Un feuillet d'aluminium est d'abord broyé dans un bain ultrasonique. Un tri des microparticules est fait par décantation. Enfin les plus petites particules et les aspérités à la surface des particules sont recuites afin de former des nanoparticules en solution.

### Le phénomène de cavitation

La cavitation est un processus de création de bulles de gaz dans une solution soumise à une dépression brusque [102]. Les espèces chimiques peuvent se présenter sous trois formes différentes, solide, liquide ou gazeuse. La pression et la température gouvernent les transitions d'un état à l'autre. Ainsi en partant d'une espèce en phase liquide, si celle-ci est soumise à une dépression suffisante, on observe une transition vers la phase gazeuse, comme schématisé par la flèche rouge sur la Figure 2.2. Cette transition de phase est similaire à l'ébullition, qui elle, survient à la suite d'une augmentation de la température, comme schématisée par la flèche verte sur la Figure 2.2. Par la suite, le retour à pression normale entraîne l'implosion de la bulle de gaz. Cette implosion est non uniforme si la bulle se situe à proximité d'une surface solide [103]. On obtient alors une implosion directionnelle, schématisée sur la Figure 2.3, qui entraîne un mouvement rapide de l'eau dans une direction, pouvant aisément atteindre  $90 \text{ m/s}$  voir en théorie  $140 \text{ m/s}$  [104].

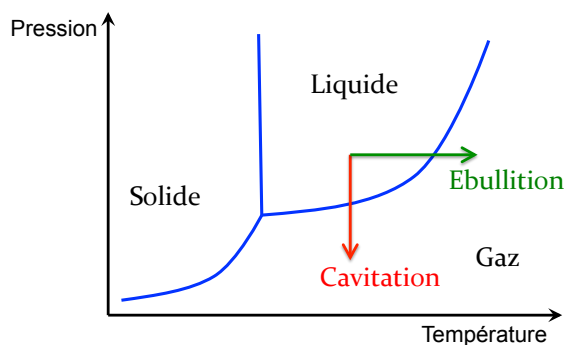


FIGURE 2.2 – Schéma représentant les transitions de phase par cavitation (flèche rouge) et par ébullition (flèche verte) sur un diagramme le diagramme de phase de l'eau.

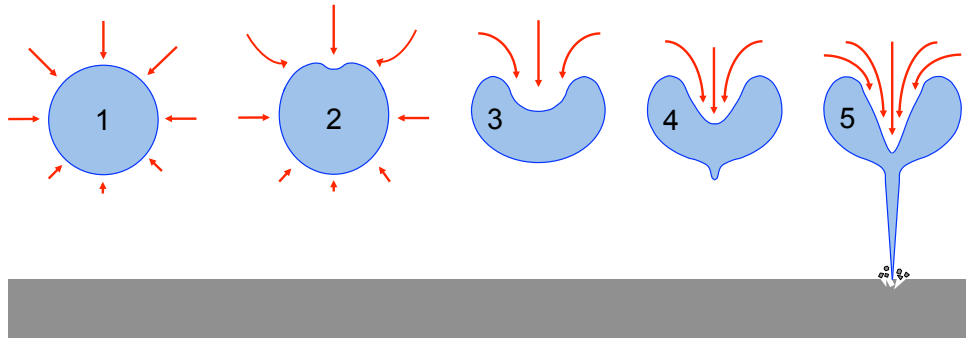


FIGURE 2.3 – Schéma représentant l'implosion d'une bulle de cavitation, juste après la formation de la bulle par une dépression locale (étape 1). Si la bulle se situe à proximité d'une surface solide, il existe un déséquilibre des forces tendant à faire imploser la bulle (étape 2). La bulle poursuit son implosion dans la direction où elle subit le moins de force, c'est-à-dire vers la surface solide (étapes 3 à 4). L'inhomogénéité de l'implosion crée un jet de gaz et de fluide dans la direction de la surface solide (étape 5). Ce jet entraîne des dégradations par érosion sur la surface.

Le déplacement rapide de matière engendre une force qui peut générer des déformations voir des dommages par érosion, comme on peut le voir sur la Figure 2.4. La cavitation peut être générée par deux phénomènes différents. Le phénomène le plus fréquemment à l'origine de la dépression est l'écoulement de fluides dans des pompes ou sur des hélices de propulsion. Plus rarement, la cavitation provient de vibrations sonores se propageant dans un fluide. Ces vibrations provoquent un abaissement local de la densité du liquide. Il s'agit alors de cavitation acoustique, c'est elle que nous utiliserons pour notre procédé.

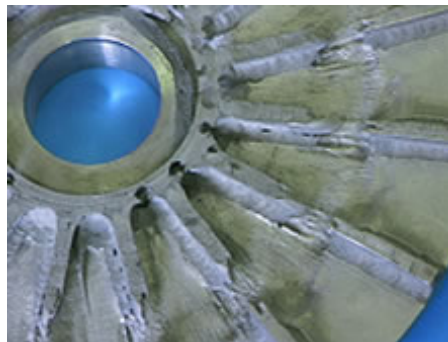


FIGURE 2.4 – Exemple de dégradation d'une aube de pompe métallique due à un phénomène de cavitation (source image : laboratoire MATEIS INSA LYON, <http://www.cdcorrosion.com>).

### Notre utilisation de la cavitation

Dans notre cas, nous utilisons un bain de nettoyage à ultra-son pour créer une cavitation acoustique sur des feuillets d'aluminium commerciaux. L'apparition d'un phénomène de cavitation dans un bain de nettoyage peut paraître surprenante, car celui-ci est fait pour résister à des utilisations répétées et prolongées. Il est connu que l'apparition d'un phénomène de cavitation acoustique dépend du couple puissance surfacique/fréquence mise en jeu, comme on peut voir sur la Figure 2.5 [105]. Ainsi si l'on utilise l'eau comme milieu propagatif d'ondes sonores, un appareil utilisant une fréquence de vibration de  $100\text{ kHz}$  ne doit pas excéder une puissance surfacique d'environ  $2\text{ W/cm}^2$  pour ne pas subir de détérioration. D'une manière générale, la majorité des instruments ont une puissance calibrée juste au-dessous du domaine de cavitation. Ce réglage vise un maximum d'efficacité de nettoyage sans risque de dégât pour la pièce ou l'appareil. En outre dans le cas d'un bain à

ultra-son, la cavitation n'apparaît qu'en des zones très spécifiques, correspondantes aux ventres de vibration acoustique du bain. C'est dans ces ventres de vibration qu'a lieu la plus forte dépression. Il est ainsi possible de modifier la puissance de vibration par la position de l'échantillon dans le bain.

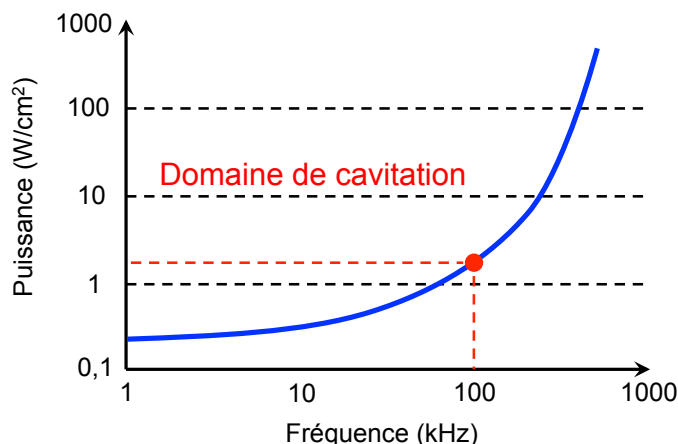


FIGURE 2.5 – Schéma représentant la limite d'apparition du phénomène de cavitation acoustique dans un bain à ultra-son. La plupart des appareils sont réglés juste en dessous de cette limite [105].

Dans ces conditions, il devient possible d'obtenir une cavitation acoustique, mais le temps nécessaire à la fabrication d'un grand nombre de particules est important. Cependant, comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, la cavitation est un phénomène similaire à l'ébullition. Ainsi comme on peut le voir sur la Figure 2.2, une montée en température permet de réduire le différentiel de pression nécessaire à l'apparition d'une cavitation acoustique. Par exemple, pour de l'eau à  $25^{\circ}\text{C}$  un différentiel de pression ( $\Delta P$ ) de  $99\text{ kPa}$  est nécessaire pour faire apparaître une cavitation. Tandis que pour une eau à  $70^{\circ}\text{C}$ , un  $\Delta P$  de  $75\text{ kPa}$  est suffisant. Une montée en température augmente la cavitation et réduit donc le temps nécessaire à la formation de particules d'aluminium.

Un autre moyen d'augmenter la cavitation est de modifier la viscosité du solvant. Nous savons en effet que plus les mouvements seront faciles au sein du fluide, plus la cavitation sera élevée [106].

La clef de cette synthèse tient donc du choix du solvant utilisé. Tout d'abord, le liquide doit avoir des transitions de phase permettant la génération d'une cavitation acoustique à pression et température ambiante. Ensuite, la viscosité doit être suffisamment faible pour permettre une action efficace de la cavitation. Enfin, ce solvant doit nous permettre de travailler à des températures suffisamment hautes pour modifier les particules avec un recuit en solution.

Notre choix s'est dès le début tourné vers l'éthylène glycol ( $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ ) pour ces différentes raisons. Une raison supplémentaire qui justifie ce choix de solvant est l'absorption du solvant. En effet, les particules d'aluminium sont connues pour avoir des résonances LSPR dans l'UV [107]. Il est donc nécessaire d'avoir un solvant transparent à ces longueurs d'onde. L'éthylène glycol convient parfaitement pour cette application du fait de sa faible absorption (97% de transmittance à  $220\text{ nm}$ ) [108].

Au cours de ce chapitre, nous verrons les différentes procédures rendues accessibles expérimentalement par les propriétés physico-chimiques de l'éthylène glycol (EG). Cependant, on peut voir en premier lieu que dans les conditions normales de pression et de température ( $1013\text{ hPa}$  et  $25^{\circ}\text{C}$ ) il est bien plus difficile d'obtenir une cavitation dans l'éthylène glycol plutôt que dans l'eau. On peut voir sur la Figure 2.6 A, la barrière de transition

entre les phases liquide et vapeur de l'éthylène glycol. On note que le différentiel de pression nécessaire à une cavitation est plus important que pour l'eau. En effet, à  $25^{\circ}\text{C}$ , un  $\Delta P$  de  $99,98\text{ kPa}$  est nécessaire pour l'éthylène glycol. De plus, sa viscosité est environ 8 fois supérieure à celle de l'eau à  $25^{\circ}\text{C}$ . Un travail à température plus élevée est donc nécessaire avec ce solvant. Ainsi à  $70^{\circ}\text{C}$ , le différentiel de pression nécessaire est encore de  $99,6\text{ kPa}$  mais la viscosité descend de  $14\text{ mPa}\cdot\text{s}$  à  $4\text{ mPa}\cdot\text{s}$ , ce qui nous rapproche de la viscosité de l'eau à  $25^{\circ}\text{C}$  qui est de  $1\text{ mPa}\cdot\text{s}$  (voir Figure 2.6 B), [108]. L'éthylène glycol ne semble donc pas être le meilleur solvant pour engendrer un phénomène de cavitation. Cependant ce solvant ne risque pas de corroder les particules et nous permettra par la suite de réaliser des recuits à plus de  $180^{\circ}\text{C}$ . La cavitation étant possible une fois que la viscosité est diminuée du fait de la température, nous avons donc définitivement choisi l'EG comme solvant pour nos expérimentations.

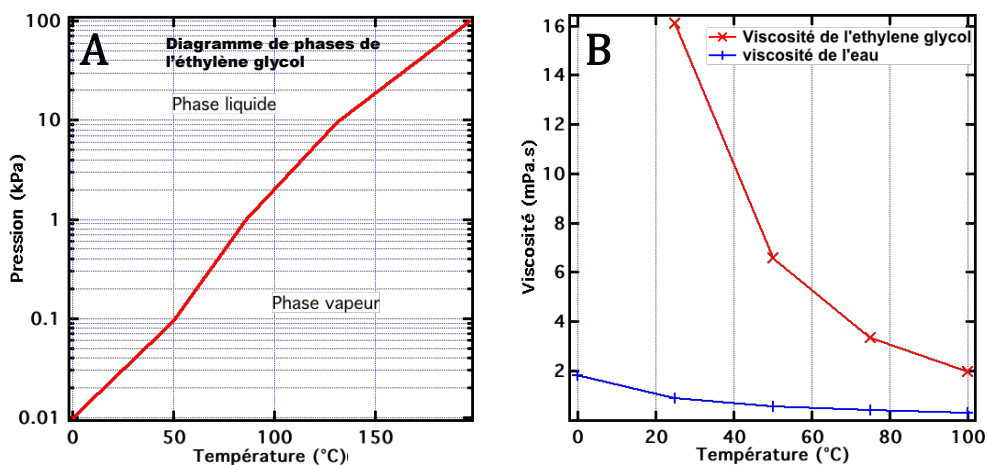


FIGURE 2.6 – A : graphique représentant un détail du diagramme de phases de l'éthylène glycol. Dans les conditions normales de pression et de température (1 bar à  $25^{\circ}\text{C}$  flèche bleue) [108], la cavitation est très dure à atteindre, en élevant la température à  $70^{\circ}\text{C}$  (flèche rouge) le différentiel de pression nécessaire est un peu réduit. B : graphique représentant l'évolution de la viscosité de l'éthylène glycol (courbe rouge) et de l'eau (courbe bleue) [108]. Même si la viscosité de l'éthylène glycol est importante à température ambiante ( $25^{\circ}\text{C}$ ), elle diminue beaucoup plus rapidement que celle de l'eau avec l'élévation de la température et atteint à  $70^{\circ}\text{C}$  un niveau comparable à la viscosité de l'eau à  $25^{\circ}\text{C}$ .

## 2.1.2 Procédure expérimentale

Pour développer cette synthèse, nous choisissons des feuilles d'emballage en aluminium que l'on peut acheter dans le commerce. Ce produit étant vendu au mètre, les feuilles commerciales les moins chères sont celles qui ont été les plus laminées en industrie et comportent donc moins de matière. Nous choisissons les feuilles les plus fines pour faciliter leur destruction lors de la cavitation (épaisseur inférieure à  $20\ \mu\text{m}$ ). En outre, ces feuilles à faibles prix ne sont généralement pas recouvertes de film alimentaire, contrairement à certains produits plus dispendieux. Ces feuilles sont ensuite découpées aux ciseaux en fines lamelles d'environ  $5\text{ cm}$  de longueur sur environ  $0,5\text{ cm}$  de largeur. Lors de cette manipulation, il est nécessaire de faire attention à ne pas tasser les feuillettes. En effet, cela annulerait l'avantage de leur finesse. Nous plaçons  $300\text{ mg}$  de ces feuillettes dans un pilulier de  $30\text{ mL}$  que nous remplissons ensuite de  $25\text{ mL}$  d'éthylène glycol comme on peut le voir dans le premier pilulier de la Figure 2.7. Le pilulier est ensuite placé dans un bain de nettoyage à ultra-sons pour une durée de 72 heures (h). L'échauffement naturel de ce type de matériel fournit la température nécessaire à l'apparition de la cavitation acoustique dans l'éthylène glycol. L'eau du bain atteint environ  $70^{\circ}\text{C}$ . À l'issue

de ce broyage acoustique, on obtient donc une solution noirâtre. On distingue cependant un moirage (contraste changeant) et de nombreux scintillements argentés dans la solution, visibles dans le second pilulier de la Figure 2.7.

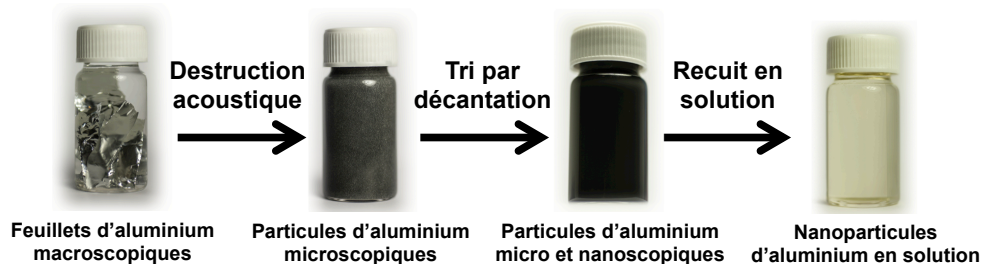


FIGURE 2.7 – Sélection de photos de piluliers à différentes étapes de la réaction. 1 : découpe de l'aluminium ; 2 : broyage de l'aluminium par cavitation ; 3 : décantation des grosses microparticules ; 4 : recuit de la solution.

### Tris par décantation

Les particules générées par acousto-destruction sont de tailles très variables. Des observations rapides au MEB nous ont permis de déterminer des tailles allant de quelques  $nm$  à  $10 \mu m$ . Les plus grandes de ces particules ne nous intéressant pas, nous effectuons un premier tri par décantation. Le temps de décantation dépend principalement du poids des NPs, de la poussée d'Archimède de la viscosité du solvant et du mouvement brownien et donc de la température de la solution. Dans notre cas, l'aluminium est un métal très léger (masse volumique de l'aluminium :  $2,699 g/cm^3$  ; masse volumique de l'argent :  $10,5 g/cm^3$ ). Ensuite, comme nous l'avons vu précédemment, la viscosité dynamique de l'éthylène glycol est élevée ( $16,06 \cdot 10^{-3} Pa.s$  à  $25^\circ C$ ). Du fait de ces contraintes, nous avons déterminé expérimentalement que pour une hauteur de 5 cm de solution, une décantation d'une journée est nécessaire pour éliminer les plus grosses particules. Lors de la décantation, la vitesse de dépôt est importante au début puis décroît progressivement. Nous avons observé qu'aucune nouvelle particule ne décantait au-delà d'une journée de repos. A l'issue de cette phase, nous obtenons une solution opaque de couleur gris sombre avec un dépôt d'environ  $0,5 mm$  de couleur gris aux reflets argentés. Le dépôt est éliminé par un simple pipetage de la partie supérieure de la solution. Une partie de la solution (2 à 3 mm au-dessus du dépôt) est laissée dans le contenant initial afin d'éviter toute perturbation du dépôt et une pollution par les grosses particules. Il en résulte une solution homogène, visible dans le troisième pilulier de la Figure 2.7

### Recuit des particules

Les particules ainsi triées sont stables en suspension, même au-delà d'un repos de plusieurs jours. Nous pouvons donc procéder à un recuit sur une longue période. Cependant, certaines des particules sont encore très grosses (jusqu'à  $1 \mu m$ ) comme on peut le voir sur la Figure 2.8 A. Le recuit a pour objectif de transformer les plus petites particules ainsi que les aspérités à la surface de ces grosses particules. Dans les métiers de la métallurgie, si l'on exclut les nécessités liées à la cristallographie de certains métaux, il est admis que pour travailler aisément un métal, il est nécessaire de l'amener au moins à la moitié de sa température de fusion ( $T_f$ ). L'aluminium ayant une  $T_f$  de  $660^\circ C$  il peut être travaillé à approximativement  $330^\circ C$ . Cette température nous est inatteignable dans l'éthylène glycol. Pour que cette étape soit réalisable en solution, nous bénéficions

du fait qu'à l'échelle nanométrique, certains métaux voient leur température de fusion fortement abaissée. Cette chute de la température de fusion vient de l'augmentation de l'énergie de surface due à la présence de défauts ou d'irrégularité dans la structure cristalline [109]. Malheureusement, nous n'avons aucune idée de la température théorique limite pour nos expérimentations. Cependant, l'expérimentation nous a permis d'établir qu'il est possible de créer des nanoparticules grâce à un tel procédé. La Figure 2.8 B nous montre le processus de recuit des aspérités. Cette image MEB a été obtenue par un échantillonnage une heure après le début du recuit. L'utilisation de l'éthylène glycol nous offre un nouvel avantage du fait de sa température d'ébullition à  $197^{\circ}C$ . Nous avons ainsi une large gamme de température de travail possible. Sur cette dernière image, les nanoparticules d'aluminium sont visibles par contraste sur les feuillets d'aluminium. Cette différence de contraste est en majeure partie due à la forme sphérique, qui diffusent mieux les électrons et à la recristallisation de l'aluminium des nanoparticules par rapport à l'aluminium écroui des feuillets.

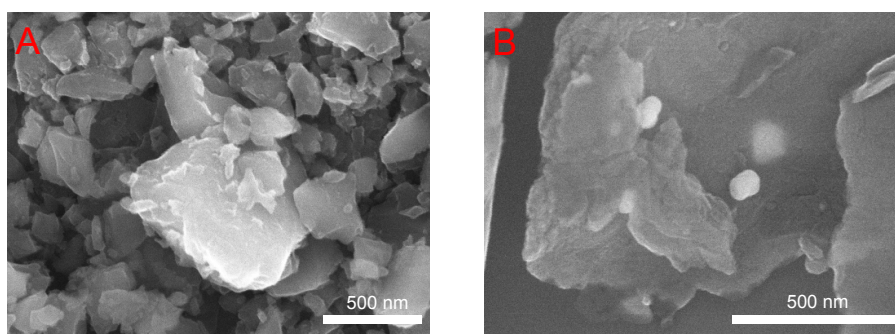


FIGURE 2.8 – Images MEB de microparticules d'aluminium obtenues par cavitation. A : microparticules avant le recuit, on peut observer la grande diversité de tailles disponible en solution. B : détail d'une microparticule pendant un recuit. L'échantillon a été prélevé 1 heure après le début du recuit. On peut observer la formation de nanoparticules par recristallisation de l'aluminium à la surface de la microparticule. Les nanoparticules observées ici sont de taille variables, allant de 10 nm à 100 nm elles diffusent différemment les électrons à cause de la coquille d'alumine dont nous discuterons ultérieurement.

Pour procéder à ce recuit, nous avons mis en place un chauffage à reflux. La solution est versée dans un ballon de 30 mL. Une colonne à reflux est positionnée au-dessus du ballon, refroidie par un flux constant d'eau du robinet. Enfin le ballon est placé dans un bain-marie de sable, chauffé par une plaque chauffante classique. Le bain de sable permet d'éviter un gradient de température entre le haut et le bas de la solution. Il permet ainsi de diminuer les pertes thermiques et nous donne une bonne stabilisation de la température dans le temps. La solution est constamment soumise à l'agitation d'un barreau aimanté recouvert de verre. Un schéma du montage est visible sur la Figure 2.9. La solution commence à changer de couleur quelques dizaines d'heures après le début du recuit. L'opacité diminue peu à peu et la solution devient complètement transparente entre 30h et 40h après le début du recuit, comme on peut le voir avec le dernier pilulier de la Figure 2.7. Le temps nécessaire à cette transformation dépend de la température du recuit. Plus la température de travail choisie est élevée, plus la transition est rapide. En même temps que ce changement de couleur, on observe la formation d'un dépôt gris sur la surface du ballon. Ce dépôt est régulièrement arraché par les fluctuations et les frottements du barreau aimanté et forme des agglomérats en solution. Ces particules sont par la suite à nouveau déposées sur la surface du ballon et ainsi de suite.

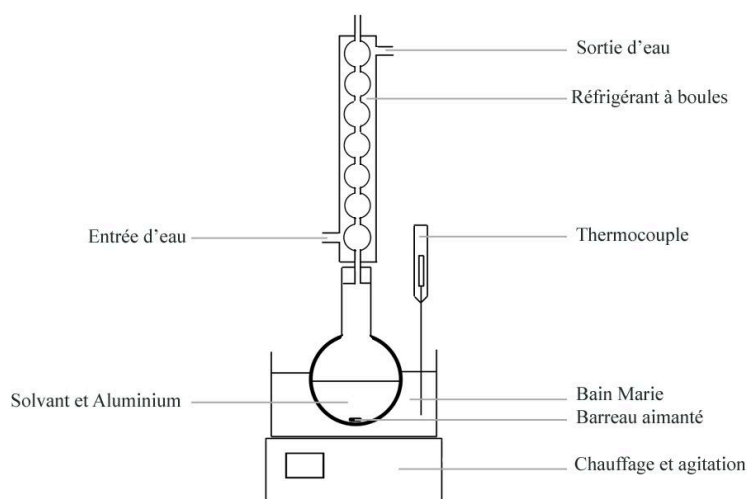


FIGURE 2.9 – Schéma représentant le montage de chauffage à reflux utilisé pour recuire les solutions de microparticules d'aluminium.

### Résultats attendus et calcul de Mie

Comme nous l'avons indiqué précédemment, notre température de travail ( $197^{\circ}\text{C}$  au maximum) ne nous permet pas de synthétiser de très grosses particules, car rappelons-le, le diamètre maximal de particules que l'on peut obtenir par ce procédé dépend directement de la température de recuit. Pour obtenir de plus grosses particules, il est nécessaire de fournir plus d'énergie et donc de chauffer plus fort. Nous avons utilisé un calcul de Mie pour prévoir les réponses optiques de nanoparticules d'aluminium de diamètre compris entre 1 et  $50\text{ nm}$ . Nous utiliserons ces calculs pour déterminer la taille approximative des particules que nous aurons synthétisées. Cependant le procédé de synthèse nécessite un chauffage de la solution. Ceci pose problème, car l'éthylène glycol contient une part d'eau résiduelle  $< 0.05\%$  (provenance : 293237 SIGMA-ALDRICH Ethylene glycol spectrophotometric grade  $\geq 99\%$ ). L'élévation de température étant un catalyseur d'oxydation, nous supposons que les particules seront entièrement recouvertes d'une couche d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  à l'issue de la synthèse. Il est connu que les particules d'aluminium s'oxydent en surface et forment une couche de passivation d'environ  $3\text{ nm}$  [110]. Cette couche de passivation est stable dans le temps et jusqu'à de hautes températures ( $600^{\circ}\text{C}$ ) [111]. Nous faisons donc l'approximation que l'épaisseur de cette coquille vaut  $3\text{ nm}$ . Nous avons réalisé des calculs dans une gamme spectrale entre 190 et  $600\text{ nm}$  car comme nous l'avons vu, ces particules sont connues pour avoir une résonance LSPR dans l'UV [107]. On peut observer sur la carte des spectres d'extinction calculés (cf Figure 2.10 A) que pour les petites particules (diamètre compris entre 2 et  $12\text{ nm}$ ) lorsque le diamètre augmente, le pic subit un décalage vers le bleu.

Ce premier décalage dû au confinement du champ électrique des plus petites particules. Lorsque le diamètre des particules augmente, la LSPR est de plus en plus influencée par l'indice optique au-delà de la coquille d'alumine. L'indice optique de l'éthylène glycol ( $n=1,43$ ) étant plus faible que celui de l'alumine ( $n=1,85$ ), cela entraîne un décalage vers le bleu plus important que le décalage vers le rouge induit par l'augmentation du diamètre et donc de la section efficace d'extinction. Pour des tailles de particules plus importantes (de  $14\text{ nm}$  à  $40\text{ nm}$ ), le décalage vers le rouge reprend le dessus. Enfin pour les tailles au-delà de  $40\text{ nm}$ , on peut voir l'apparition d'un second mode aux plus basses longueurs d'onde. Ces calculs nous permettront donc d'avoir

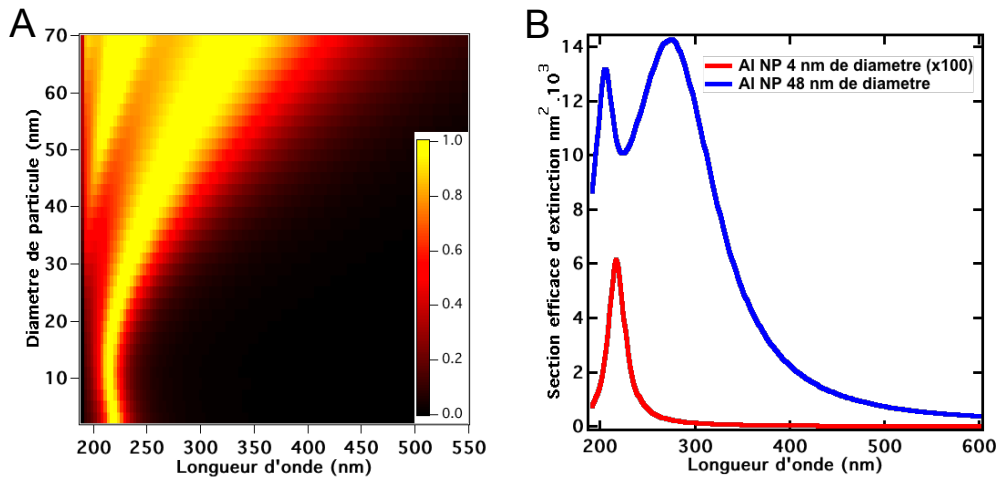


FIGURE 2.10 – A : graphique représentant la carte des spectres d’extinctions théoriques de particules d’aluminium recouvertes d’une coquille de 3 nm d’  $Al_2O_3$ . Ces spectres ont été normalisés pour une meilleure lisibilité. B : Spectres d’extinctions théoriques de particules de 4 et 48 nm de diamètre recouvertes de 3 nm d’alumine. On observe un rapport d’environ 200 entre les deux pics. Cette comparaison nous donne des indications sur la répartition en taille et en nombre de particules présentes en solution. Les calculs ont été faits par la théorie de Mie en considérant des particules dans un milieu d’indice homogène correspondant à l’éthylène glycol ( $n=1,43$ ).

une idée des gammes de tailles théoriques de particules par une simple analyse d’extinction des solutions issues du recuit. Cependant, nous pouvons aussi déduire de ces calculs que pour des particules allant de 2 à 22 nm de diamètre, la résonance LSPR subira peu de variation et restera stable entre 205 et 220 nm. C’est seulement pour des diamètres plus importants que l’on pourra déduire une taille de NP à partir des spectres d’extinction expérimentaux.

### 2.1.3 Résultats des recuits

Nous avons fait varier aussi bien les températures que les temps de recuit. D’une manière générale, nous nous sommes aperçus que plus la température est haute ou plus le temps de recuit est long, plus la concentration en particules augmente et plus la part de grosses particules augmente. Nous reviendrons plus en détail sur ces observations lors de la section suivante.

### Analyse optique des solutions

Nous avons procédé à de multiples mesures d’extinction afin de caractériser nos différents résultats. Le spectromètre d’extinction est un instrument très utile dans le cas d’une étude de synthèse de nanoparticules. Il nous permet d’avoir une idée de la taille des particules et de leur concentration en solution. Du fait de la position des pics LSPR entre 200 et 300 nm, il nous a été nécessaire d’utiliser un spectromètre UV (CARY ECLIPSE) et des cuves en quartz (transparentes dans l’UV contrairement au polystyrène, généralement utilisé pour les cuves de spectromètre). Du fait de leur forte extinction dans l’UV, toutes les solutions dont les spectres sont présentés dans ce chapitre ont été diluées 10 fois dans un volume de solvant identique à celui utilisé pour le recuit.

Tout d’abord, nous pouvons nous intéresser à l’évolution de l’extinction des solutions avant et après un recuit. On peut voir sur la Figure 2.11 A, les courbes d’extinction avant recuit (en bleu) et après un recuit



de 20h (en rouge). La solution grise non recuite absorbe toute la partie visible du spectre lumineux. Toute cette partie de l'extinction disparaît avec le recuit de la solution. En effet, l'extinction passe de 0,26 à 0 à une longueur d'onde de 600 nm. Ceci nous indique que les plus grosses particules réagissent et sont extraites de la solution. Ce sont elles qui en s'agglomérant forment le dépôt gris visible sur la surface du ballon lors du recuit. En revanche, l'extinction reste stable dans l'UV, à 200 nm, elle passe de 0,22 à 0,16. Qu'il s'agisse de nouvelles particules formées par le recuit d'excroissance ou de nanoparticules déjà en solution avant le recuit, nous savons donc que la population en nanoparticules reste importante en solution après le recuit. Nous pouvons voir que l'extinction est fortement modifiée par le temps de recuit (cf Figure 2.11 B). Nous remarquons à nouveau la diminution de l'extinction dans le visible. Mais de façon plus intéressante, on observe une très forte augmentation de l'extinction dans l'UV. Celle-ci va même jusqu'à dépasser son niveau avant recuit. On note alors l'apparition progressive de deux pics d'extinction, le premier évoluant entre 205 et 215 nm le second restant aux environs de 255 nm puis d'un troisième, moins intense à 300 nm. Nous avons effectué des recuits à différentes températures (85 ; 130 ; 170 et 190°C) et différents temps, dont les spectres sont visibles sur les Figures 2.11 C et D, afin de pouvoir étudier l'influence de la température.

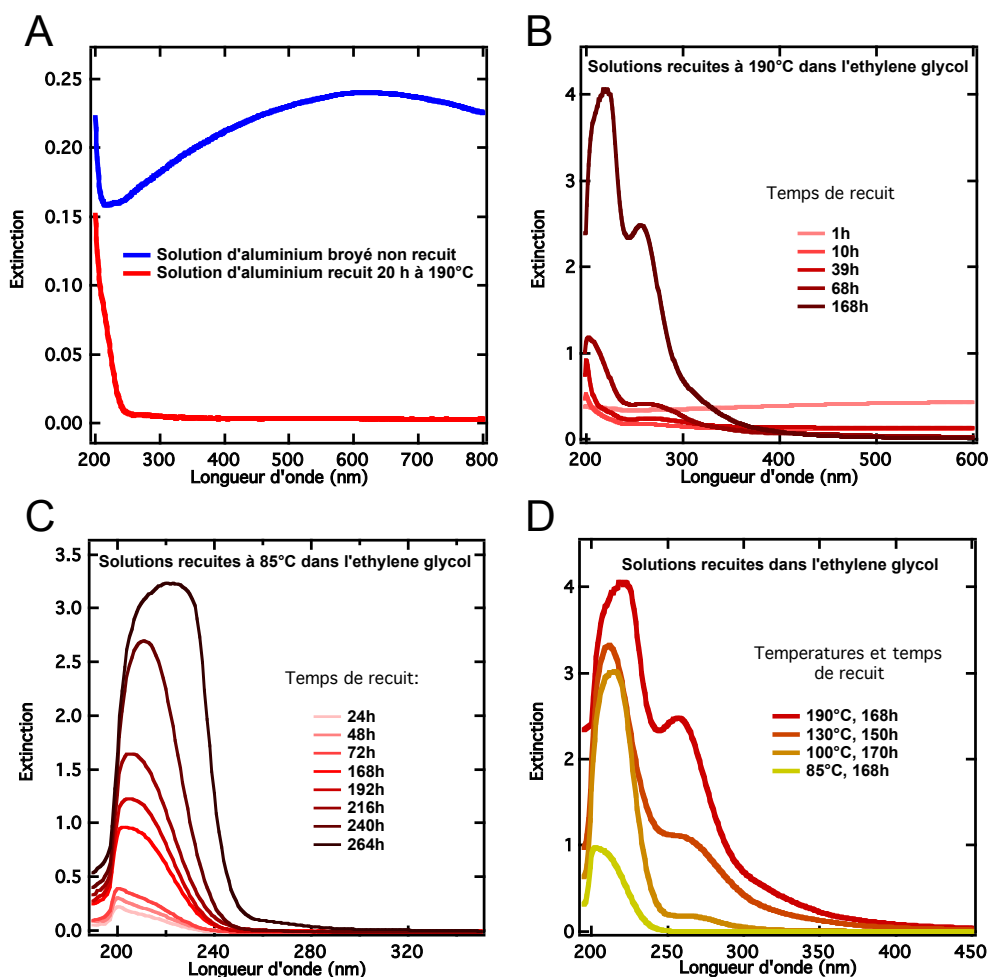


FIGURE 2.11 – Spectres d'extinction des solutions de nanoparticules d'aluminium recuites dans l'éthylène glycol. A : comparaison des spectres d'une solution non recuite à celui d'une solution recuite. B : ensemble des spectres obtenus à différents temps de recuit pour une température de 190°C. C : ensemble des spectres obtenus à différents temps de recuit pour une température de 85°C. D : Spectres d'extinction obtenus pour des temps de recuits équivalents à des températures de : 85 ; 100 ; 130 et 190°C.

En premier lieu, nous déduisons de la présence de ces deux pics qu'il existe au moins deux familles de particules présentes en solution. Nous utilisons les calculs de Mie réalisés précédemment sur la Figure 1.10 A pour estimer les gammes de tailles de ces deux familles. La première (correspondant au pic LSPR à 210 nm) est valide pour des tailles allant de 2 à 20 nm de diamètre. La seconde famille (correspondant au pic LSPR à 255 nm) est valide pour des tailles allant de 35 à 45 nm de diamètre. Enfin, le faible pic à 300 nm correspond à une taille d'environ 60 nm de diamètre. Mais ceci nous indique aussi que la proportion de petites particules est très importante. Cette proportion est d'autant plus grande que les petites particules ont une section efficace d'extinction extrêmement faible comparée aux plus grandes. Pour une extinction similaire, il faut donc beaucoup plus de petites particules que de grosses. Pour illustrer ceci, il suffit d'observer les spectres issus de calculs de Mie correspondant à des particules de tailles différentes, réalisés sur la Figure 1.10 B.

Nous pouvons déjà faire plusieurs déductions de l'évolution de ces différents pics. Tout d'abord, la concentration en particules semble augmenter constamment en solution. Quelle que soit la température de recuit, l'extinction augmente constamment avec le temps de recuit, comme on peut le voir sur les Figures 2.11B et C. On remarque cependant sur la Figure 2.11D que pour des temps de recuit équivalents, la température de recuit influe sur la concentration en particules ainsi que sur la proportion de grosses particules en solution. Ainsi une température plus élevée permet d'obtenir plus de particules et une plus grande dispersion en taille des particules.

Par la suite, nous nous intéressons particulièrement à l'amplitude du second pic d'extinction. Comme nous l'avons vu, celle-ci nous donne une idée de la proportion en grosses particules. Pour étudier ces influences avec plus de précision, nous effectuons des déconvolutions mathématiques sur un échantillonnage de courbes, ce qui permet d'isoler le second pic pour en extraire sa position ou son amplitude exacte.

**Evolution de l'extinction en fonction du temps** Pour l'étude du temps de recuit, nous choisissons une température fixe de 130°C dont les spectres normalisés sont visibles sur la Figure 2.12 A. Nous avons choisi cette température, car elle nous permet d'étudier les deux pics d'extinctions principaux à 210 et 255 nm sans qu'ils soient pollués par le faible pic à 300 nm. Après une régression mathématique par une double lorentzienne, nous pouvons isoler les seconds pics LSPR (Figure 2.12 B). Il est aisé de voir l'évolution de l'extinction, mais nous traçons les maximums d'intensité de ces pics en fonction des temps de recuit afin d'isoler une tendance, visible sur la Figure 2.12 C. On peut noter le décalage du premier pic vers le rouge. Ceci signifie que la première famille voit sa population de particules de taille supérieure à 20 nm de diamètre augmenter avec la température. Nous pouvons aussi déduire de cette cinétique que les particules acquièrent immédiatement leur taille définitive et que la progression de la population est quasiment linéaire dans l'échelle de temps testée.

**Evolution de l'extinction en fonction de la température** Une étude similaire est réalisée en fonction de la température de recuit. Pour celle-ci, des temps équivalents ont été sélectionnés (168h à 85°C ; 170h à 100°C ; 150h à 130°C et 168h à 190°C) (voir Figure 2.12 D). Malheureusement, ces temps ne sont pas strictement égaux du fait de contraintes expérimentales, mais la proximité en temps des échantillonnages nous permet quand même de faire une étude qualitative. De la même façon que précédemment, nous isolons les seconds pics LSPR, visibles sur la Figure 2.12 E. Nous traçons ensuite l'évolution du niveau d'extinction en fonction du temps de recuit (voir Figure 2.12 F). Comme précédemment, on note également le décalage du premier pic vers le rouge. La population de particules de taille supérieure à 20 nm de diamètre augmente donc avec la

température de recuit.

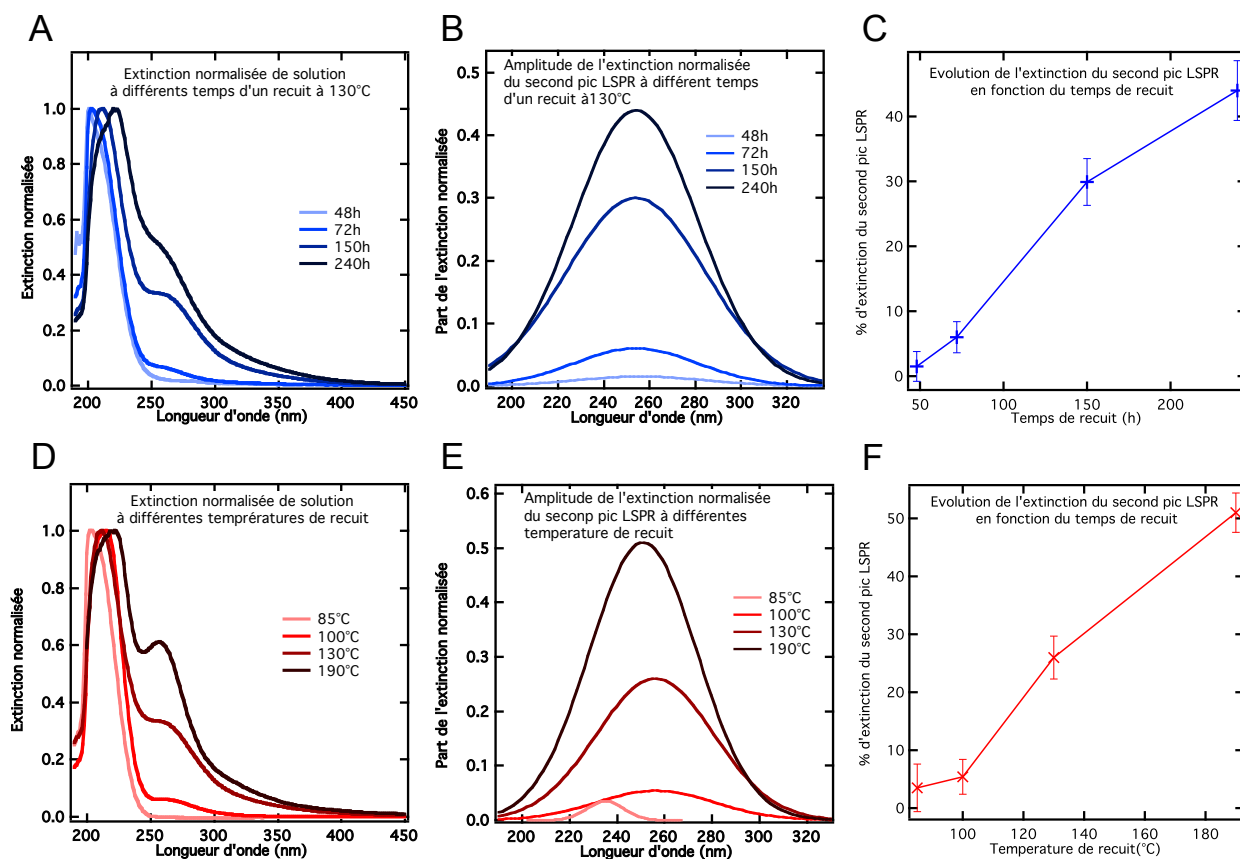


FIGURE 2.12 – Etude de l'évolution de l'extinction des solutions en fonction du temps de recuit (graphiques A ; b et C) et en fonction de la température de recuit (graphiques D ; E et F). On observe que plus la température et plus le temps de recuit sont importants, plus la proportion du second pic LSPR augmente.

Nous observons des tendances et des proportions d'évolution similaires dans les deux études. En tirant parti de l'influence de la température et du temps sur la taille des NPs, il est possible d'obtenir séparément des solutions contenant soit : uniquement des petites particules (température faible et temps de recuit moyen), soit des solutions contenant une forte concentration de grosses particules en présence de petites particules (température élevée et temps de recuit long).

Nous avons ensuite cherché à augmenter significativement la température pour tenter de synthétiser des particules plus grosses encore. Nous avons donc choisi un solvant avec une température d'ébullition supérieure à celle de l'éthylène glycol ( $197^{\circ}\text{C}$ ). Nous avons réalisé plusieurs essais avec un mélange de dodécane ( $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ ) ( $T_e=216^{\circ}\text{C}$ ) et de docosane ( $\text{C}_{22}\text{H}_{46}$ ) ( $T_e=368^{\circ}\text{C}$ ). Ce mélange en proportion de (70%/30%) respectivement, nous permet d'atteindre une température d'environ  $261^{\circ}\text{C}$  au maximum. Un mélange de solvant est nécessaire, car le docosane a une température de fusion élevée ( $44,4^{\circ}\text{C}$ ), ce qui empêche tout travail à température ambiante. Nous réalisons des recuits de solutions à plusieurs températures ( $170$ ;  $199$  et  $250^{\circ}\text{C}$ ) dont les courbes d'extinction en cours de recuit sont visibles sur la Figure 2.13. Du fait des hautes températures de recuit, les solutions sont très concentrées et ont dû être diluées 20 fois pour leur passage au spectromètre. A première vue, le comportement de réaction semble le même que pour l'éthylène glycol. Cependant, en réalisant la même étude que précédemment, en nous référant uniquement à l'amplitude du second pic d'extinction, qui correspond à l'extinction des plus grosses particules, nous nous sommes aperçu que la mécanique de synthèse est différente

par rapport à celle de l'éthylène glycol seul. On peut noter que pour des temps et des températures équivalentes, l'amplitude du second pic est moins importante dans le cas du dodécane (comme on peut l'apprécier sur la Figure 2.14 A). Ainsi, le solvant ne joue pas uniquement le rôle de milieu de recuit inertes. Il s'agit donc de deux procédés de synthèses différents. Une autre façon d'imager la différence de résultats est de tracer l'évolution du maximum d'extinction en fonction du temps de recuit pour différentes températures et pour les deux solvants (voir Figure 2.14 B). Sur ce graphique, il nous est impossible de déterminer une évolution du maximum d'extinction en fonction de la température, indépendamment du solvant. Il apparaît donc que le simple fait de changer le milieu de recuit modifie à la fois la quantité de particules synthétisées et la proportion des tailles finales de particules. Ces différences s'expliquent en général par l'action du solvant sur les précurseurs des nanoparticules voir sur les nanoparticules elles-mêmes. D'une manière générale, une synthèse de nanoparticules aura des résultats différents si l'on change le solvant utilisé.

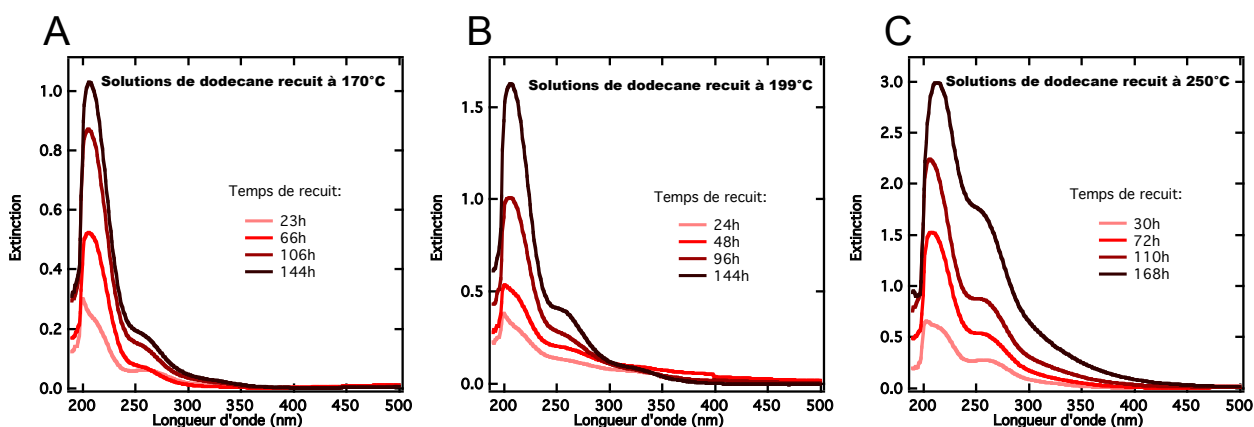


FIGURE 2.13 – Spectre d'extinction des solutions de nanoparticules d'aluminium recuites dans le dodécane à : A : 170 ; B : 199 et D : 250°C. Ces solutions ont été diluées 20 fois, à cause de leur concentration plus élevée que pour les recuits réalisés dans l'éthylène glycol.

### Observation par microscopie électronique à transmission

Suite à ces caractérisations optiques, nous avons réalisé des images par microscopie électronique à transmission (TEM) sur un échantillon (recuit 168h à 197°C) afin de déterminer les tailles exactes des particules. Nous utiliserons ces images pour dresser la distribution des diamètres de particules. Comme attendu, l'imagerie nous a montré une très grande majorité de très petites particules comprises entre 2 et 20 nm (voir Figure 2.15 A) et quelques particules de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres de diamètre (voir Figure 2.15 B).

Ainsi, on peut voir la présence des deux familles de tailles attendues à l'issue des calculs de Mie. Nous avons réalisé des ajustements numériques gaussiens sur les différentes familles de tailles. Ces ajustements visibles sur la Figure 2.16 nous permettent d'accéder aux valeurs moyennes des familles de particules identifiées par spectrométrie d'extinction. Tout d'abord, on observe deux populations distinctes dans la première famille, centrées à 3, 4 et 10, 9 nm de diamètre. On relève ensuite la présence d'une faible proportion de particules ( $\approx 0,5\%$ ) de particules comprises entre 30 et 35 nm. Enfin, de manière épisodique, on relève de très grosses particules dont le diamètre varie entre 50 et 80 nm. Ces derniers relevés n'ont pas été introduits dans l'histogramme pour une meilleure lisibilité.

Nous avons utilisé les calculs de Mie réalisés sur la Figure 1.10 A, pour trouver des corrélations entre

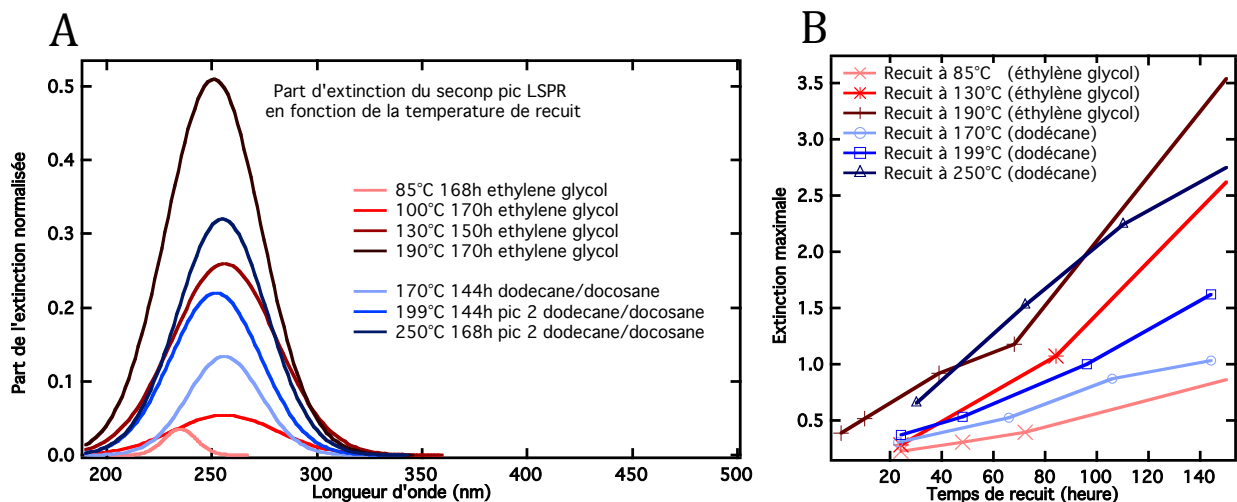


FIGURE 2.14 – A : graphique représentant les seconds pics LSPR issus de la déconvolution des courbes d'extinction normalisées des solutions d'éthylène glycol et du mélange dodécane/docosane. Malgré le fait que les solutions aient été recuites des durées similaires, nous n'observons aucune continuité avec la température. B : Graphique représentant l'évolution des maximums d'extinction en fonction du temps de recuit à différentes températures pour les deux solvants utilisés. Il est impossible de tracer une évolution de l'extinction indépendamment du choix du solvant. Après analyse de ces deux graphiques, nous pouvons déduire qu'il s'agit de deux synthèses bien distinctes.

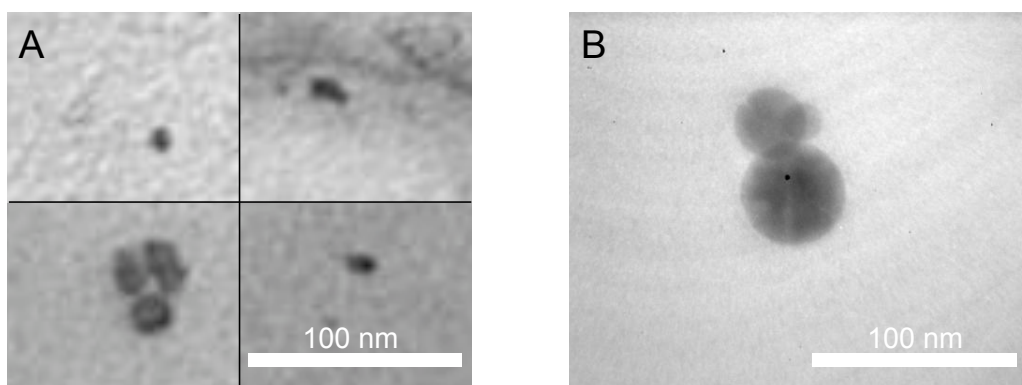


FIGURE 2.15 – Images TEM de nanoparticules d'aluminium obtenues par recuit d'une solution de microparticules réalisées par cavitation. A : échantillonnage d'images de particules de petite taille. B : Image de particules de plus de 30 nm. Les plus grosses particules sont beaucoup plus rares que les petites sur les images TEM.

la spectrométrie d'extinction et l'imagerie TEM. Tout d'abord, le pic LSPR relevé aux environs de 210 nm englobe donc 2 familles bien distinctes de particules. L'origine de la différenciation de ces deux familles nous reste inconnue. Nous excluons la possibilité de plusieurs modes de résonance pour une seule taille de particules, car comme on peut le voir sur la Figure 1.10 A, un second mode de résonance n'apparaît que pour les particules d'un diamètre supérieur à 40 nm. Nous supposons donc que la première famille (centré à 3, 4 nm) correspond au recuit des excroissances à la surface des microparticules (visibles sur la Figure 2.8 B) et que la seconde (centrée à 10, 9 nm) correspond au recuit des particules broyées d'une taille similaire avant recuit (visibles sur la Figure 2.8 A) et qui ont été recristallisées et oxydées en surface. Le pic LSPR à 255 nm correspond parfaitement aux particules comprises entre 30 et 35 nm. Enfin les quelques particules mesurées à plus de 50 nm expliquent l'apparition du pic d'extinction à 300 nm.

Nous pouvons donc réellement effectuer une estimation rapide des tailles et des proportions de particules

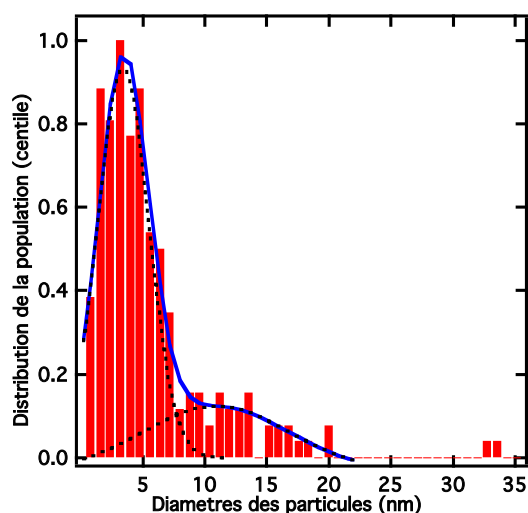


FIGURE 2.16 – Distribution des tailles de particules obtenues par acousto-destruction. On relève principalement deux familles de tailles, centrées par ajustement numérique à : 3,4 nm et 10,9 nm. Il est important de noter la présence de particules à des diamètres de plus de 30 nm du fait de leur grande extinction optique. L'histogramme a été obtenu à partir de mesures réalisées sur plus de 500 particules.

à partir des spectres d'extinction et des intensités respectives des pics LSPR, visibles sur les graphiques C et F de la Figure 2.12. Ceci conforte donc notre hypothèse de la présence d'une coquille d'alumine de 3 nm faisant office de couche de passivation. Ainsi les plus petites particules mesurées seraient totalement oxydées et le premier pic visible sur les spectres d'extinction serait en réalité dû à l'absorption de l'alumine plutôt qu'à une LSPR.

L'analyse par spectrométrie d'extinction nous donne donc une idée de la taille des particules, mais ne permet pas de l'établir avec certitude, contrairement à des particules de composition différentes, par exemple d'or ou d'argent [112]. Il sera donc nécessaire pour des études ultérieures de réaliser une grande série d'images par TEM afin de caractériser complètement les tailles des particules que l'on peut synthétiser par ce nouveau procédé.

#### 2.1.4 Bilan de la synthèse

Nous avons donc mis au point une synthèse de nanoparticules d'aluminium en solution, recouverte d'une couche d'alumine dont l'épaisseur est supposée à 3 nm par d'autres travaux. Ce nouveau procédé de synthèse est très simple, comme on peut le voir sur la Figure 2.7 et permet d'obtenir un très grand nombre de particules pour un faible coût de production. Le procédé mis en oeuvre permet de faire varier la concentration en particules de façon très importante (variation de l'extinction d'un facteur 10 entre la plus concentrée et la moins concentrée). Malheureusement les particules synthétisées n'ont que trois gammes de tailles possibles (3,4 ; 10,9 et 35 nm) et les plus petites d'entre elles seraient totalement composées d' $Al_2O_3$ . Néanmoins, nous avons déterminé le moyen de faire varier les proportions respectives de ces solutions en gouvernant la réaction par le biais du temps et de la température de recuit. Nous n'avons pas effectué de test sur l'influence du temps de broyage par ultra-son. Nous avons en effet systématiquement cherché le broyage maximum pour obtenir les concentrations maximales atteignables par cette technique.

Des particules d'aluminium de cette taille sont difficilement observables au MEB. Cependant, en augmen-

tant au maximum la concentration en grosses particules, nous sommes quand même arrivés à en observer (voir la Figure 2.17). Cette synthèse remplit donc les objectifs que nous visions : créer une synthèse de toute pièce et la rendre abordable pour une recherche applicative. C'est pour cette raison qu'elle a été brevetée (numéro de brevet : EP2808105 A1 (2014)).

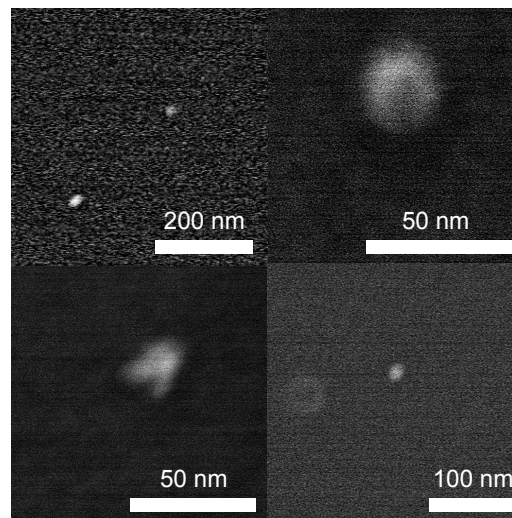


FIGURE 2.17 – Echantillonnage d'images MEB de nanoparticules issues d'un recuit à 190°C pendant 168 h.

## 2.2 Synthèse par réduction alcaline

En parallèle à l'étude précédente, nous avons cherché à mettre au point une technique de synthèse bottom-up, plus traditionnelle. L'idée d'origine était de réaliser une réduction de sel métallique, comme c'est le cas pour de nombreuses synthèses chimiques de nanoparticules métalliques, par exemple celles : d'or [113], d'argent [114] ou de cuivre [115].

### 2.2.1 Principe de la synthèse

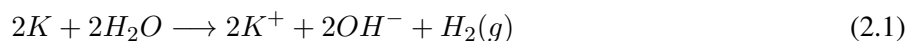
Le sel métallique que nous utilisons dans cette section a déjà été étudié lors d'une étude préliminaire [101], présentant la synthèse de particules incluses dans des agglomérats de *NaCl* et *LiCl*. Nous tentons ici de perfectionner cette technique de synthèse afin d'obtenir des particules libres en solution par un moyen de synthèse à grande échelle et peu coûteux.

#### La réaction chimique

Du fait de son potentiel d'oxydoréduction très négatif ( $-1,66 \text{ V/ESH}$ ) l'aluminium n'est réductible que par un nombre limité d'éléments chimiques. Choisir le bon réducteur de l'aluminium n'est pas aisé. On peut voir sur la Figure 2.18 un tableau des différents couples oxydoréducteurs, candidats à cette réduction. La grande majorité d'entre eux n'est pas envisageable pour une utilisation à grande échelle. On peut par exemple voir que les éléments de la famille des actinides sont radioactifs, et donc interdits. D'autres sont toxiques (*Be*) ou ont une trop forte réactivité avec l'oxygène présent dans l'air (*Ba*) ou avec l'eau (*Ru*) et sont donc trop dangereux

pour une utilisation à grande échelle. Enfin certains d'entre eux ne sont pas ou peu dangereux, mais coûtent trop cher pour une application industrielle, ce sont soit des terres rares ( $La$ ), soit des gaz ( $H_2$ ).

Nous nous sommes donc concentrés sur certains métaux alcalins ou alcalino-terreux, la plupart d'entre eux réagissent fortement avec l'eau du fait de deux réactions différentes. Par exemple, si l'on considère le cas du potassium ( $K$ ). Dans un premier temps, le potassium réagit avec l'eau de façon exothermique en suivant l'Equation de réaction (2.1).



On observe un dégagement de dihydrogène ( $H_2$ ) gazeux. Celui-ci sous l'action de la chaleur dégagée lors de l'Equation (2.1) subit une combustion et explose en suivant l'Equation (2.2).



Ainsi selon le caractère exothermique de la réaction entre le métal et l'eau, les différents mélanges sont plus ou moins dangereux. On note que le lithium ( $Li$ ), le sodium ( $Na$ ), le calcium ( $Ca$ ) et le strontium ( $Sr$ ) sont les moins réactifs des éléments utilisables pour une réduction de sels d'aluminium. La différenciation entre ces quatre éléments se fait simplement d'un point de vue pratique pour nos expérimentations. Par facilité nous avons donc choisi le ( $Na$ ), qui sera facilement extrait de la solution après la réaction. D'un point de vue économique, c'est également le moins dispendieux.

Tableau des couples oxydo-réducteurs possibles pour la réduction des sels d'aluminium

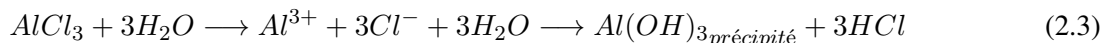
| Code couleur de l'utilisabilité |                  |                             |                         |                                   |               |   |
|---------------------------------|------------------|-----------------------------|-------------------------|-----------------------------------|---------------|---|
|                                 |                  |                             |                         |                                   |               |   |
| Couples oxydo-réducteurs        | Nom de l'élément | Potentiel d'oxydo-réduction | Familles                | Inconvénients                     | Utilisabilité | Prix (€/Kg) (pureté:99.9%)<br>ref:SIGMA ALDRICH |
| $Al^{3+}$                       | Al               | -1,66                       | Métaux pauvres          | Aucun                             |               |   |
| $U^{3+}$                        | U                | -1,66                       | Actinides               | radioactif / toxique              |               |   |
| $Be^{2+}$                       | Be               | -1,85                       | Métaux alcalino-terreux | toxique                           |               |   |
| $Ac^{3+}$                       | Ac               | -2,2                        | Actinides               | radioactif                        |               |   |
| $H_2$                           | $2H^+$           | -2,25                       | Non-métaux              | gaz                               |               |   |
| $Mg^{2+}$                       | Mg               | -2,37                       | Métaux alcalino-terreux | explosif au contact de l'eau      |               |   |
| $La^{3+}$                       | La               | -2,37                       | Lanthanides             | terre rare (très cher)            |               |   |
| $Na^+$                          | Na               | -2,71                       | Métaux alcalins         | s'enflamme au contact de l'eau    |               | 780   |
| $Ra^{2+}$                       | Ra               | -2,8                        | Métaux alcalino-terreux | radioactif                        |               |   |
| $Eu^{2+}$                       | Eu               | -2,81                       | Lanthanides             | terre rare (très cher)            |               |   |
| $Ca^{2+}$                       | Ca               | -2,86                       | Métaux alcalino-terreux | s'enflame au contact de l'eau     |               | 32200   |
| $Sr^{2+}$                       | Sr               | -2,89                       | Métaux alcalino-terreux | s'enflamme au contact de l'eau    |               | 75200   |
| $Ba^{2+}$                       | Ba               | -2,91                       | Métaux alcalino-terreux | s'enflame au contact de l'oxygène |               |   |
| $K^+$                           | K                | -2,93                       | Métaux alcalins         | explose au contact de l'eau       |               |   |
| $Rb^+$                          | Rb               | -2,98                       | Métaux alcalins         | s'enflame au contact de l'oxygène |               |   |
| $Cs^+$                          | Cs               | -3,02                       | Métaux alcalins         | explose au contact de l'eau       |               |   |
| $Li^+$                          | Li               | -3,04                       | Métaux alcalins         | réagit violemment avec l'eau      |               | 4410  |
| $N_2$                           | $HN_3$           | -3,09                       | Non-métaux              | gaz                               |               |   |

FIGURE 2.18 – Tableau présentant les différents couples oxydoréducteurs envisageables pour la réduction de sels d'aluminium. Les couples sont classés par potentiel d'oxydoréductions croissants.

Nous avons ensuite choisi l' $AlCl_3$  comme précurseur de l'aluminium. Notre choix s'est porté sur ce sel en particulier pour extraire facilement les autres produits de la réaction, nous clarifierons cette étape ultérieure-



ment. Cependant,  $AlCl_3$  au contact de l'eau réagit fortement pour former de l'acide chlorhydrique ( $HCl$ ) (voir l'Equation 2.3), qui est un oxydant pour l'aluminium et de l' $Al(OH)_3$  qui est extrêmement stable et soluble uniquement dans les acides.



Ceci signifie qu'il est nécessaire d'utiliser le trichlorure d'aluminium en phase anhydre pour éviter la corrosion systématique des particules en cours de synthèse. On doit cependant noter qu'une part d'eau est essentielle en solution, car en plus de nous fournir une phase de solubilité pour l' $AlCl_3$ , celle-ci nous assure également la présence d'ions  $Al^{3+}$ . En effet, nous savons des manuels de chimie universitaires [116] que la réduction de l'ion  $Al^{3+}$  en atome  $Al$  doit se faire en milieu acide ( $pH \leq 2,6$ ), comme représenté par la flèche rouge sur la Figure 2.19. Après une mesure de pH d'une solution d' $AlCl_3$  saturée en phase aqueuse, nous savons que le pH est inférieur à 2,5.

Nous obtenons ainsi une solution dans laquelle des ions  $Al^{3+}$  sont disponibles à la réduction par le sodium métallique. La réaction de réduction se fait au contact des deux éléments, du fait des potentiels d'oxydoréductions, visibles sur la Figure 2.18. La réaction se déroule suivant l'Equation (2.4).

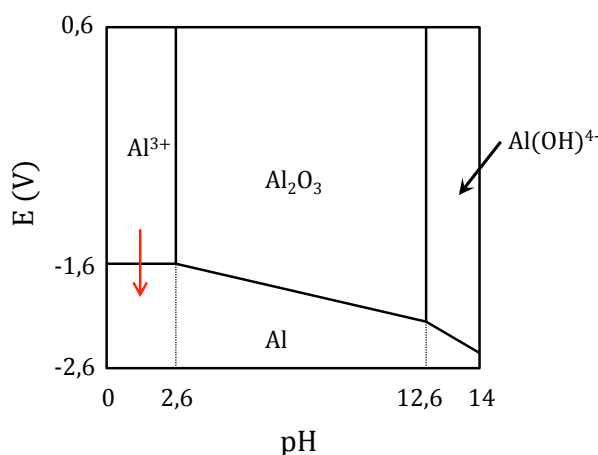


FIGURE 2.19 – Schéma présentant les conditions de pH et de potentiel d'oxydoréduction nécessaire à différentes réactions de réduction d'aluminium. On observe que pour une réduction d'ions  $Al^{3+}$  en  $Al$  (flèche rouge), il est nécessaire d'avoir un pH inférieur à 2,6 et un potentiel de  $-1,6 V$  [116].

Ceci nous amène donc au choix du solvant. Celui-ci doit être anhydre pour éviter une trop grande formation de  $HCl$ , mais doit quand même contenir une très faible part d'eau afin d'avoir des ions  $Al^{3+}$  en solution. Notre choix s'est donc porté vers les alcanes, de formule générale  $C_nH_{2n+2}$ . Cette famille de solvants nous est très pratique, car ils sont apolaires, leur miscibilité avec l'eau est donc très faible. En outre il est possible de modifier la part d'eau en solution en changeant d'alcane comme solvant. En effet, plus la chaîne carbonée est longue, moins celle-ci sera miscible avec l'eau [117]. Nous pouvons donc dresser un tableau des différentes solubilités, visible sur la Figure 2.20 A. Nous avons tracé l'évolution du logarithme de la solubilité des alcanes dans l'eau en fonction du nombre d'atomes de carbones qui compose la chaîne alcane (voir Figure 2.20 B). Un ajustement numérique linéaire montre la décroissance linéaire du  $\log$  de la solubilité en fonction de la longueur de la chaîne

carbonée. Dans un premier temps, nous avons choisi le solvant avec la plus grande part d'eau afin de faciliter la réaction. Dans notre cas, il s'agit de l'hexane. En effet, les alcanes avec une chaîne carbonée plus courte que celle de l'hexane ont une température d'ébullition trop basse. Par exemple, la température d'ébullition du pentane est de  $36,06^{\circ}\text{C}$ . Ils s'évaporent trop vite et ne permettent pas le suivi d'une réaction sur plusieurs jours, comme nous le souhaitons.

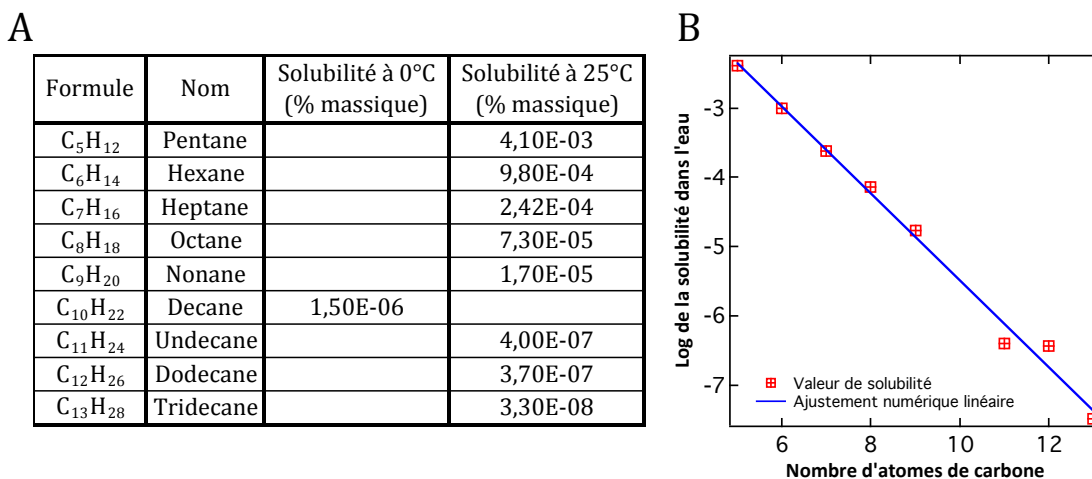


FIGURE 2.20 – Evolution de la solubilité des alcanes dans l'eau. A : classification des alcanes en fonction de la longueur de la chaîne carbonée. On peut aisément voir que plus la chaîne carbonée est longue, moins l'alcane est miscible dans l'eau [108]. B : graphique représentant l'évolution du logarithme de la solubilité des alcanes dans l'eau en fonction du nombre d'atomes de carbones composant la chaîne. On note la décroissance linéaire du log en fonction de la longueur de la chaîne.

La température est un moyen de contrôle de beaucoup de synthèses de nanoparticules [113], [118]. Même si très souvent la température joue des rôles différents d'une synthèse à l'autre, nous allons également en profiter pour contrôler notre réaction chimique. En effet la solubilité de l'eau dans un autre solvant dépend uniquement de la température [108]. L'augmentation de la température augmente toujours la solubilité de l'eau. Ceci signifie qu'en augmentant la température de nos solutions, la part d'eau présente augmente par captation de l'humidité présente dans l'air à la surface de la solution. La part d'eau augmentant, la probabilité de rencontre entre les ions  $\text{Al}^{3+}$  et le sodium métallique augmente, ce qui modifie la réaction.

### 2.2.2 Le procédé expérimental

$\text{AlCl}_3$  se présente sous la forme d'une poudre blanche broyée finement. Elle réagit fortement de manière exothermique au contact de l'eau en provoquant un dégagement de vapeurs d'acide chlorhydrique. Il est donc nécessaire de le garder sous atmosphère contrôlée pour éviter toute réaction avec l'humidité ambiante.  $\text{Na}$  est très réactif avec l'eau. En petite quantité (quelque dizaine de milligrammes), il n'est qu'effervescent, mais les gaz issus de la réaction peuvent quand même s'enflammer. En quantité plus importante (au-delà du gramme), il devient explosif et nécessite des précautions de stockage. Un stockage assurant une bonne conservation du métal nécessite de le plonger dans un volume d'alcanes anhydre. Ce métal étant très malléable, nous découpons de petits bouts de métaux de l'ordre de  $1\text{ mm}$  à l'aide de spatules. La découpe est réalisée en immersion dans le contenant de stockage afin d'éviter l'oxydation rapide du métal. Les grains de métal sont ensuite mis dans la solution, déjà soumise à une forte agitation, pour assurer la saturation de la part d'eau en  $\text{Al}^{3+}$ .

Le solvant nous sert ici de milieu stable pour les différents réactifs et la réaction 2.3 a lieu dans la faible part d'eau présente en solution. L'hexane a été acheté chez Sigma-Aldrich ®, qui spécifie une présence de moins de 0,001% d'eau. On place donc d'abord l' $AlCl_3$  dans la solution afin de saturer la part d'eau en ions  $Al^{3+}$ . On peut ensuite ajouter le métal qui jouera le rôle de réducteur. La réaction de synthèse des particules a lieu lors de la rencontre entre le métal avec de l'eau contenant les ions aluminium. La faible probabilité de rencontre augmente fortement le temps de réaction. Nous avons dû laisser la réaction se produire pendant deux semaines pour obtenir des solutions suffisamment concentrées.

### Extraction de l'autre produit de réaction

La réaction de réduction des ions aluminium n'est pas la seule à avoir lieu en solution. En effet, si la réaction représentée par l'Equation (2.4) est celle qui nous intéresse, il reste les ions  $Cl^-$  ainsi que les ions métalliques. Ceux-ci ont tendance à réagir entre eux et à former du sel  $NaCl$ . La présence de ce produit secondaire en solution n'est pas d'une grande nuisance. En effet, ce composé n'absorbe pas la lumière aux longueurs d'onde LSPR de l'aluminium (200 à 600 nm pour des diamètres variants de 2 à 200 nm). Cependant, il pose un problème pour les analyses par imagerie MEB ou TEM comme on peut le voir sur la Figure 2.21. Lors du dépôt de la solution sur un substrat de silicium, le solvant s'évapore et le sel présent en solution cristallise à la surface. Ces cristaux sont de tailles variables, de quelques dizaines à quelques centaines de nm (voir la Figure 2.21 A). Dans certains cas extrêmes, il arrive même d'observer des polycristaux de  $NaCl$  (voir la Figure 2.21 B). Tous ces cristaux posent un problème pour la caractérisation. Il est en effet compliqué de différencier les cristaux de sel et les nanoparticules d'aluminium. Pour remédier à ce problème, après la fin de réaction, nous réalisons donc plusieurs lavages de la solution avec de l'eau. La procédure de lavage que nous avons mise au point a lieu dans un pilulier de 20 mL. Un volume de 5 mL de solution est placé en premier, puis un volume de 5 mL d'eau. L'eau n'étant soluble que de  $9,5 \text{ mg.L}^{-1}$  à  $25^\circ C$ , on peut voir deux phases nettement séparées. Le pilulier fermé est ensuite soumis à une forte agitation pendant 2 minutes puis placé dans un bain à ultrasons pendant 5 minutes. Les ultrasons sont cette fois utilisés pour augmenter la surface entre les deux liquides non miscibles [119] et même de créer une micro émulsion.

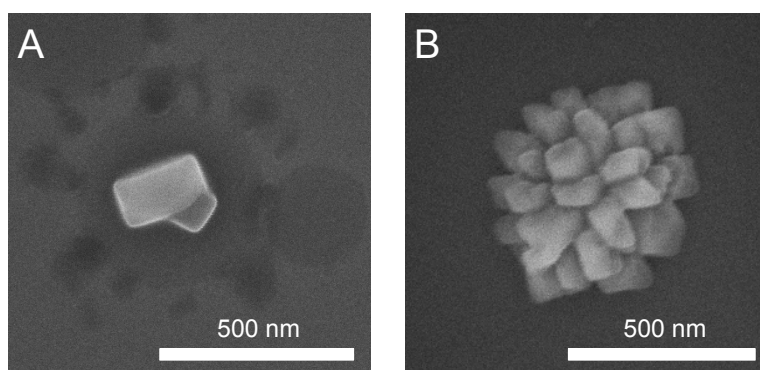


FIGURE 2.21 – Images MEB de cristaux de  $NaCl$  (image A) et d'un polycristal de  $NaCl$  (image B) à la surface d'un substrat après évaporation du solvant. Les cristaux polluent fortement l'observation et rendent l'imagerie de nanoparticules très difficiles.

À l'issue de cette procédure, la solution devient trouble. Le rapport des tensions superficielles (Eau/Alcane  $\geq 10$ ), nous permet de dire que cette turbidité vient de l'émulsion de microbilles d'eau dans l'hexane. Les interactions entre les molécules d'eau étant très fortes, celles-ci ont tendance à rester ensemble et à minimiser

l'énergie de surface en formant des gouttes. A l'inverse, les interactions entre différentes chaînes alcanes sont très faibles du fait de leur apolarité. Elles se séparent donc facilement et ne cherchent pas à se rassembler. Nous avons ainsi fortement augmenté la surface de contact entre l'eau et notre solution. A la surface d'interaction de ces deux liquides, les molécules très miscibles dans l'eau peuvent changer de solvant, tandis que les particules d'aluminium restent dans l'hexane du fait de sa faible tension de surface [120]. La solution est alors centrifugée afin de séparer les deux phases. L'eau ayant une masse volumique plus importante que l'hexane (respectivement  $1 \text{ g/cm}^3$  et  $0,67 \text{ g/cm}^3$ ), la phase du dessus est notre solution de nanoparticules d'aluminium. Cette étape de nettoyage doit être répétée au moins trois fois pour se débarrasser de la grande majorité du sel présent en solution. Nos observations MEB ne révèlent plus la présence de cristaux au-delà de 3 lavages.

### 2.2.3 Résultats des synthèses

#### Observation TEM

Un échantillon de la solution d'hexane après 96 heures de réaction a été observé au TEM afin de dresser une répartition des tailles de particules présentes en solution. Ces images nous donnent une bonne idée de la taille des petites particules (voir Figure 2.22).

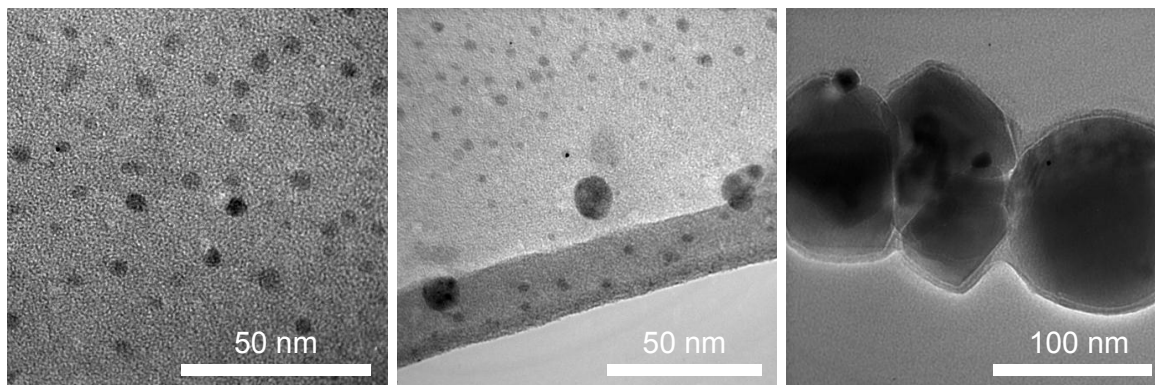


FIGURE 2.22 – Image TEM de particules synthétisées dans l'hexane. On peut dès à présent voir qu'il existe une répartition en deux populations bien distinctes sur les deux premières images ainsi que quelques exceptions avec des particules submicroniques sur la troisième image.

Les NPs semblent être en très grand nombre et de forme régulière. Nous avons dressé l'histogramme des tailles, visible sur la Figure 2.23 pour l'échantillon testé. On y voit clairement la présence des deux familles distinctes. Ces deux familles ont été présentées sur deux histogrammes séparés à cause de la grande différence de population. Une première famille (A), la plus importante en nombre est centrée à environ  $1.8 \text{ nm}$  de diamètre. La seconde famille (B), est bien plus faible en quantité (environ  $200\times$  moins), mais les tailles y sont plus importantes, celle-ci est centrée à  $19 \text{ nm}$  de diamètre et on y relève des particules allant jusqu'à  $40 \text{ nm}$  de diamètre. Enfin, nous relevons également quelques particules submicroniques, cependant leur nombre est si faible qu'il est inutile de les représenter dans la distribution des tailles de particules.

#### Caractérisation par spectrométrie d'extinction

Les solutions synthétisées ont ensuite été caractérisées par spectrométrie d'extinction. Comme nous l'avons vu lors de la synthèse précédente, des particules d'aluminium munies d'une couche de passivation de  $3 \text{ nm}$

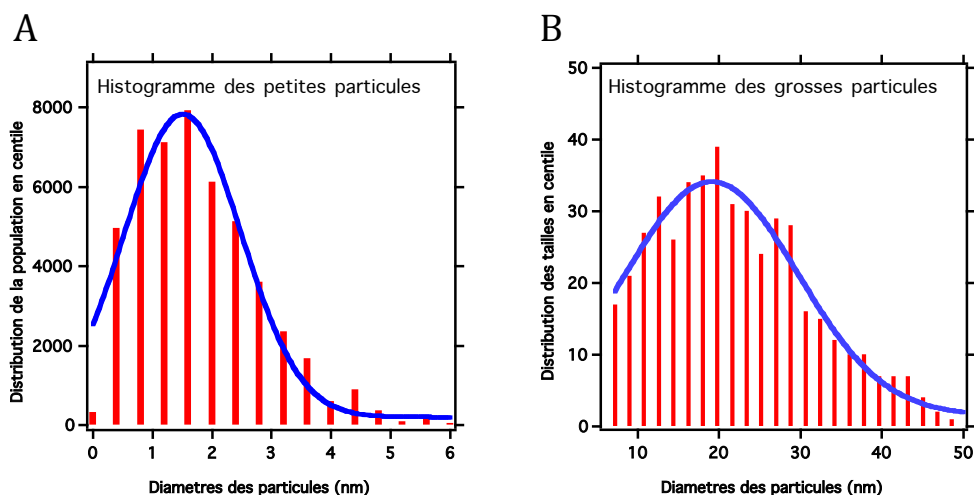


FIGURE 2.23 – Distribution des diamètres de particules d'aluminium mesurées sur un échantillonnage d'images TEM. On observe deux familles distinctes. La différence en nombre de particules entre ces deux familles nécessite de séparer les deux histogrammes pour une meilleure lisibilité. La première (A) centrée à 1,8 nm et la plus importante en nombre et une seconde (B) centrée à 19 nm.

d'alumine ont une résonance LSPR comprise entre 205 et 300 nm pour des tailles comprises entre 2 et 70 nm de diamètre. Nous utiliserons évidemment des calculs de Mie similaires pour faire une première évaluation de la taille et de la concentration des particules synthétisées. La Figure 2.24 A présente l'évolution des spectres d'extinction en fonction du temps de réaction. D'une manière générale, plus le temps de réaction est long, plus l'extinction augmente. Ceci nous indique que la concentration en nanoparticules d'aluminium augmente bien au cours de la réaction.

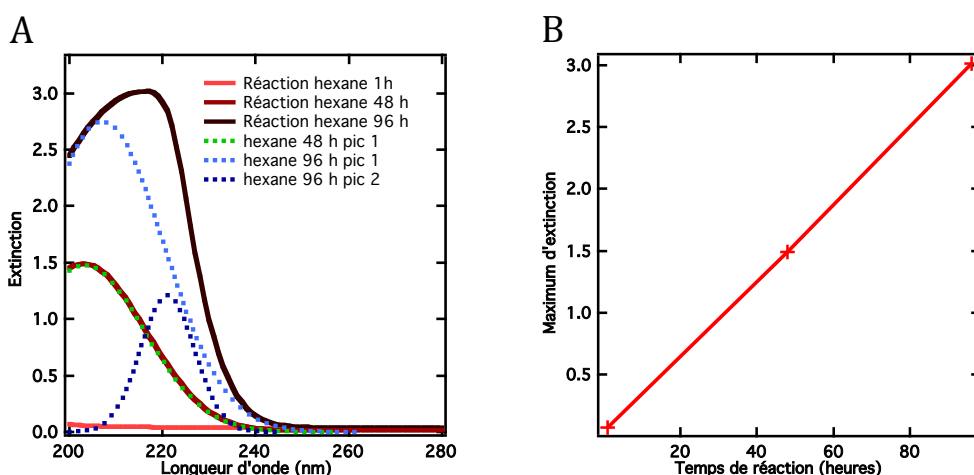


FIGURE 2.24 – A : spectres d'extinction d'une solution de nanoparticules d'aluminium synthétisées dans l'hexane. Les spectres ont été réalisés après 1 ; 48 et 96 heures de réaction. Les courbes pointillées représentent les contributions optiques respectives des deux familles de particules à l'extinction optique globale de la solution de nanoparticules d'aluminium dans l'hexane. Ces contributions ont été déterminées par déconvolution mathématique. B : évolution de l'extinction et donc l'augmentation de la concentration en nanoparticules en fonction du temps de réaction.

De façon plus intéressante, en effectuant une déconvolution mathématique de ces différents spectres, ainsi qu'une série de calculs de Mie pour différentes tailles de particules, on peut avoir une idée des dimensions des particules synthétisées. Ainsi, si l'on suit les déconvolutions des pics LSPR, visibles en pointillés sur la

Figure 2.24 A, on peut voir qu'il n'y a qu'une seule population à 48h de réaction, dont le pic LSPR est centré à 203 nm. En revanche, après 96h de réaction, on observe que le pic LSPR de cette première population s'est légèrement déplacé jusqu'à 207 nm et qu'une deuxième population est apparue aux environ de 221 nm. La réaction de réduction des sels d'aluminium ayant lieu dans la phase aqueuse de la solution, nous émettons l'hypothèse que la surface des nanoparticules d'aluminium est recouverte d'une couche d'oxyde d'aluminium ( $Al_2O_3$ ) d'environ 3 nm, constituant une coquille de passivation [110]. Nous avons donc effectué une série de calculs de Mie pour des particules munies d'une coquille d'alumine et en solution dans un milieu d'indice optique identique à celui de l'hexane ( $n=1,452$ ) (voir la Figure 2.25 A). Cependant, on peut voir sur cette carte de spectres calculés qu'aucun pic ne peut correspondre avec ceux que nous avons obtenus par spectrométrie. En effet, la position minimale des pics LSPR est à 218 nm. Ceci signifie que notre première estimation d'une coquille de 3 nm d'alumine est surestimée. Les particules en solution sont moins oxydées que nous le supposons. Nous avons donc effectué d'autres calculs de Mie en réduisant progressivement l'épaisseur de la coquille à 2 ; 1 ; 0,5 nm et enfin sans coquille (voir la Figure 2.25 B ; C ; D et E). Ces différents calculs nous permettent d'établir plusieurs diamètres théoriques de particules, visibles sur le tableau F dans la Figure 2.25.

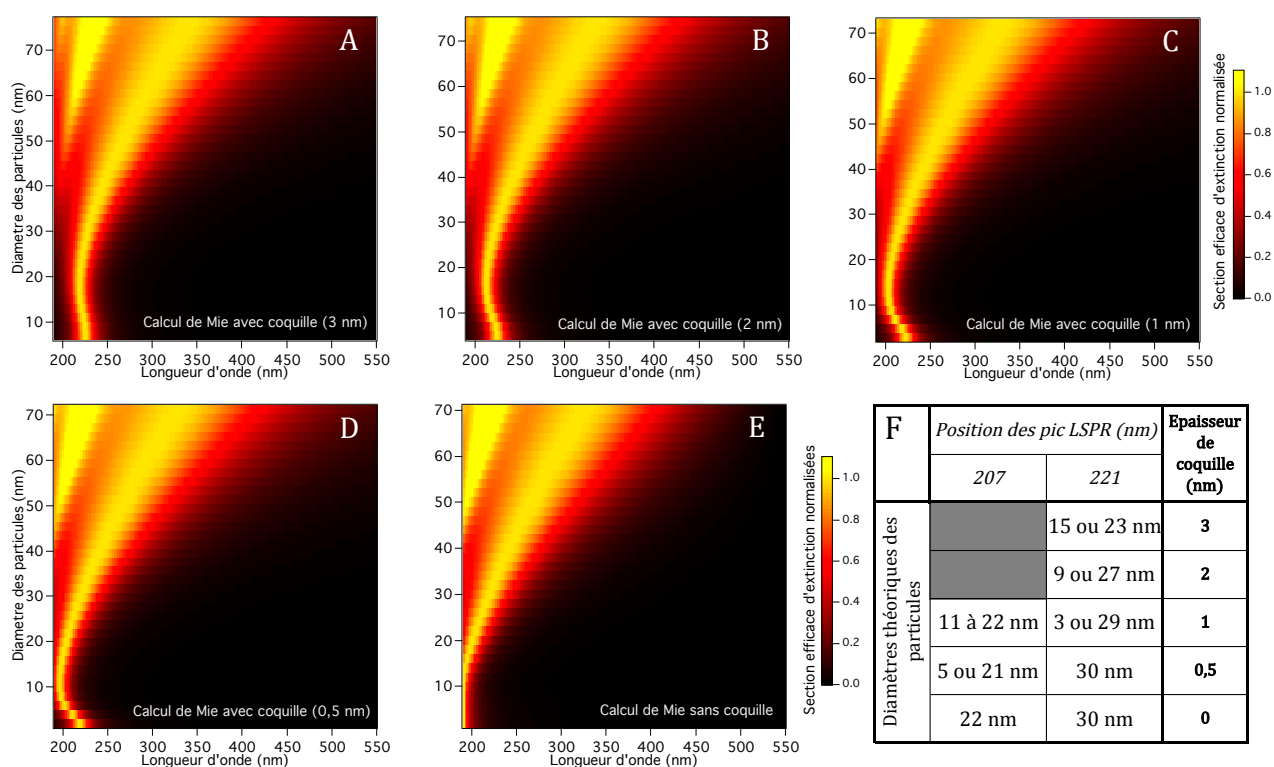


FIGURE 2.25 – Cartes de calculs de Mie normalisés. Ces calculs ont été réalisés en considérant des particules d'aluminium de différents diamètres. Les particules sont considérées comme munies d'une coquille dont on fait varier l'épaisseur (E) d'une carte à l'autre : Carte A (E=3 nm), carte B (E=2 nm), carte C (E=1 nm), carte D (E=0,5 nm), carte E (sans coquille). On utilise ces différentes cartes pour déterminer les différents diamètres théoriques correspondant aux pics LSPR de la Figure 2.24 A. Ces diamètres théoriques sont reportés sur le tableau F.

Les mesures de tailles sont en accord avec différents calculs de Mie réalisés, mais en croisant les estimations avec les mesures de particules par imagerie électronique, seule une des épaisseurs de coquille reste valide. Les particules obtenues seraient donc recouvertes d'une coquille d'environ 1 nm d'épaisseur. Ceci signifie donc que les plus petites particules (diamètre < 2 nm) ne sont probablement composées que d'alumine. De façon intéressante et contre intuitive, on observe sur la Figure 2.24 A, que le pic LSPR à plus faible longueur d'onde

correspond aux plus grosses particules et inversement. En effet, de façon générale, plus les particules sont grandes, plus leur pic d'extinction LSPR se décale vers le rouge. Dans notre cas, grâce à la présence de la couche d'oxyde, on observe le phénomène inverse pour des diamètres allant de 3 à 10 nm.

À l'issue de cette première synthèse, on peut déduire des résultats de spectrométrie que la réaction est longue et qu'elle évolue quasi linéairement dans le temps, on peut voir en effet sur la Figure 2.24 B, que la valeur maximale d'extinction indépendamment de la longueur d'onde évolue linéairement dans le temps. On peut aussi confirmer des longueurs d'onde des pics d'extinction (203 nm à 48h et 207 et 221 nm à 96h) que l'on crée uniquement des petites particules en solution.

#### 2.2.4 Pistes d'amélioration

Nous avons vu que malgré leur prix plus élevé, d'autres métaux peuvent être utilisés comme réducteurs des sels d'aluminium, tels que le potassium et le lithium. Ces possibles réducteurs devront être testés lors d'études ultérieures. En effet leur potentiel d'oxydoréduction étant différents de celui du sodium, leur influence sur la synthèse peut permettre d'atteindre d'autres résultats dans le domaine. D'un autre côté, il est également possible de changer le solvant utilisé. En effet, nous avons utilisé l'hexane du fait de son apolarité et de sa teneur en eau (la plus haute des alcanes liquides à température ambiante). Mais il est également possible d'utiliser d'autres chaînes alcanes. Des chaînes plus courtes ne sont pas utilisables à pression atmosphérique à cause de leurs phases gazeuses. Cependant des chaînes plus longues sont parfaitement utilisables. De plus leur utilisation nous permettrait d'étudier l'influence de la part d'eau en solution. Nous avons donc choisi de creuser cette piste d'amélioration au détriment d'essais avec d'autres métaux réducteurs. Nous souhaitons en effet approfondir complètement la réaction que nous avons déjà utilisée (voir l'Equation 2.4), pour laquelle nous connaissons le résidu de synthèse ( $NaCl$ ) et mis au point des procédures complètes, plutôt que de nous lancer vers une nouvelle réaction avec des réactifs non testés.

**Résultats des essais avec d'autres solvants** Nous avons précédemment choisi d'utiliser l'hexane comme solvant pour sa forte teneur en eau par comparaison aux autres alcanes. Comme nous l'avons indiqué précédemment, nous supposons que la part d'eau en solution est un facteur clef de la synthèse. Il influe déjà sur la possibilité d'obtenir des ions  $Al^{3+}$  en solution, mais nous supposons également qu'il est déterminant pour la taille des particules en solution. En effet, lors d'une synthèse chimique de nanoparticules, les dimensions des particules sont déterminées par la quantité de matière disponible et par le nombre de points de nucléation [121]. Pour une même quantité de matière, une solution ayant un grand nombre de points de nucléation engendrera un grand nombre de petites particules, tandis qu'une solution avec peu de points de nucléation formera peu de particules, mais de plus grande taille. Ainsi, dans notre cas, si l'on augmente la part d'eau en solution, nous produirons plus d'ions  $Al^{3+}$ . Nous augmentons donc la probabilité de rencontre entre ces ions et le sodium métallique et nous obtenons plus d'atomes d'aluminium disponible. Donc ceci donne plus de points de départ possibles à la formation de nanoparticules par coalescence de différents atomes ou agrégats [122]. Nous allons donc vérifier l'influence du choix du solvant sur les synthèses. L'hexane représentant la limite haute de solubilité ( $S$ ) avec l'eau des alcanes, nous avons choisi d'utiliser l'un des autres alcanes présentés sur la Figure 2.20. Nous avons choisi le dodécane, car après celui-ci la solubilité des alcanes dans l'eau n'évolue que de façon minime [117] et que la différence entre les solubilités de l'hexane et du dodécane est déjà suffisante ( $S_{hexane}/S_{dodecane} > 2500$ ) pour nous permettre d'évaluer l'influence de la part d'eau en solution. Ainsi, si l'on

suit notre hypothèse des points de nucléation, en utilisant le dodécane, nous devrions obtenir des nanoparticules plus grosses qu'avec l'hexane. Il est également possible de pousser plus loin cette étude en utilisant la température. Nous savons en effet que la quantité d'eau miscible aux alcanes évolue en fonction de la température [117]. Lorsque l'on augmente la température de l'alcane, sa miscibilité avec l'eau augmente. Si l'on suit toujours notre hypothèse des points de nucléation, si l'on augmente la température, on augmente la part d'eau et donc la quantité de points de nucléation, on devrait donc réduire la taille des particules. Ces essais ont été réalisés avec la même procédure expérimentale que pour l'hexane. Les solutions issues des synthèses ont également été étudiées par imagerie MEB, mais n'ont pas pu être analysées par spectrométrie. En effet, lors de la synthèse, le dodécane subit une transformation qui vient modifier son absorbance. Sans une référence de cette nouvelle absorbance, il nous est impossible de retrouver les valeurs d'extinction des particules en solution. Nous avons plusieurs hypothèses pour expliquer cette modification. Il faut tout d'abord considérer qu'une chaîne carbonée peut être modifiée de plusieurs façons. Les effets de craquage thermique et de déshydrogénation sont exclus à cause des températures nécessaires ( $300$  et  $500^{\circ}\text{C}$  respectivement). Les transformations les plus probables dans notre cas sont principalement la ramification de la chaîne carbonée, qui transforme le dodécane en 2-méthylundécane ou 3-méthylundécane (voir Figure 2.26). Pour les alcanes possédant plus de 5 atomes de carbone, la cyclisation est également une possibilité, transformant le dodécane en cyclohexylcyclohexane (voir Figure 2.26). Enfin une autre transformation possible est l'halogénéation radicalaire par substitution avec le chlore. Cette réaction vient remplacer l'un des atomes d'hydrogène situés aux extrémités de la chaîne par un atome de chlore. Cette réaction est plus que probable dans notre cas du fait de la forte présence de chlore après sa libération du sel  $\text{AlCl}_3$ . Cette réaction dite de chloration entraîne la transformation du dodécane en chloro-undécane, plus généralement appelé undecyl-chloride (voir Figure 2.26). Toutes ces modifications du dodécane sont possibles dans notre solution, cependant nous avons déjà utilisé ce solvant pour la synthèse précédente avec de fortes températures de recuit ( $250^{\circ}\text{C}$ ) sans noter d'altération optique. C'est donc probablement du phénomène de chloration qu'il s'agit ici, car le chlore constitue la principale différence de matériaux entre ces deux synthèses. Nous n'avons pas observé ce type de modification lors des synthèses avec l'hexane sans doute du fait de sa plus grande stabilité. En effet, l'hexane est constitué d'une chaîne de six atomes de carbone contre douze pour le dodécane. Or une chaîne carbonée plus grande est bien moins stable et plus facilement sujette aux modifications.

Cette réaction modifie la nature du solvant. De façon secondaire, elle modifie légèrement la température de fusion du mélange. Cependant, comme nous l'évoquions plus haut, ce sont les différences d'absorption qui viennent perturber notre étude. La synthèse de ce produit secondaire empêche toute analyse optique. Nous sommes donc dans l'obligation d'effectuer de l'imagerie au microscope électronique afin de déterminer les tailles synthétisées.

Notre objectif dans ces améliorations de la synthèse était de réduire la part d'eau en solution par élévation de la température et par le choix d'un solvant à grande chaîne carbonée ( $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ ) afin d'augmenter la taille finale des particules synthétisées. Nous avons donc principalement recherché les grandes nanoparticules en utilisant un MEB. En comparant ces nouvelles images aux images MEB obtenues pour des solutions d'hexane, nous identifions immédiatement la tendance d'évolution des tailles de nanoparticules. Nous pouvons par exemple voir sur la Figure 2.27 trois images MEB ayant la même surface de mesure. La taille et la proportion de grosses particules augmentent clairement avec la proportion d'eau en solution. Nous avons donc dressé des histogrammes pour ces nouvelles solutions et nous les avons comparés à l'histogramme issu de la solution



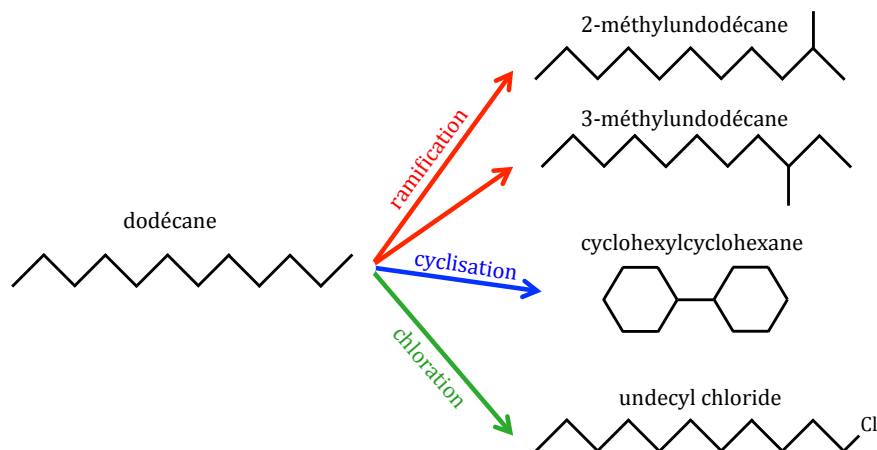


FIGURE 2.26 – Schéma représentant les différentes modifications du dodécane possible dans notre solution expérimentale (la ramification, la cyclisation et la chloration).

d'hexane (voir Figure 2.28. La tendance visible sur les images se confirme donc ici. Ceci vient conforter notre hypothèse sur l'influence de la part d'eau en solution. Il apparaît que l'on peut contrôler la taille des grosses particules en jouant sur le solvant et sur la température de réaction.

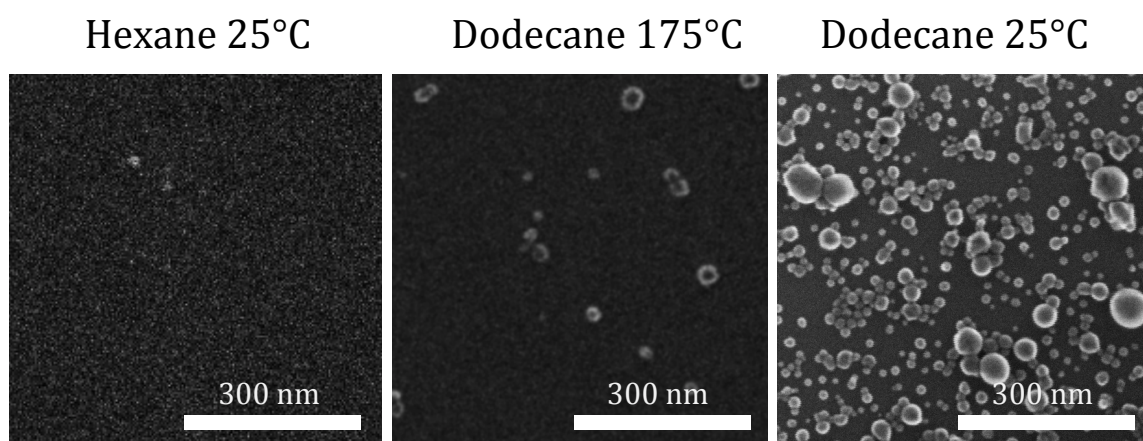


FIGURE 2.27 – Comparaison d'image MEB à même grossissement pour des dépôts identiques de solution d'hexane, de dodécane à 25°C et de dodécane à 175°C.

### 2.2.5 Bilan de la synthèse

Nous nous sommes donc inspirés d'un travail antérieur [101] pour mettre au point une technique de synthèse de nanoparticules d'aluminium. Le principe de la réduction de sel était déjà compris lors de l'étude précédente, mais nous avons sélectionné les solvants adéquats à la formation de particules isolées les unes des autres et recouvertes d'une couche de passivation d'environ 1 nm d'alumine. Nous avons également mis au point un procédé de lavage des solutions afin d'extraire les polluants cristallins synthétisés en même temps que les particules. Enfin, nous avons poussé la compréhension du mécanisme de synthèse jusqu'à modifier les dimensions des particules à l'issue de la synthèse par contrôle du solvant et de la température. Ce processus est donc moins novateur que la synthèse exposée en début de chapitre, mais elle permet un meilleur contrôle de la production. Enfin, nous pouvons affirmer que cette technique de synthèse répond à la problématique posée en début de

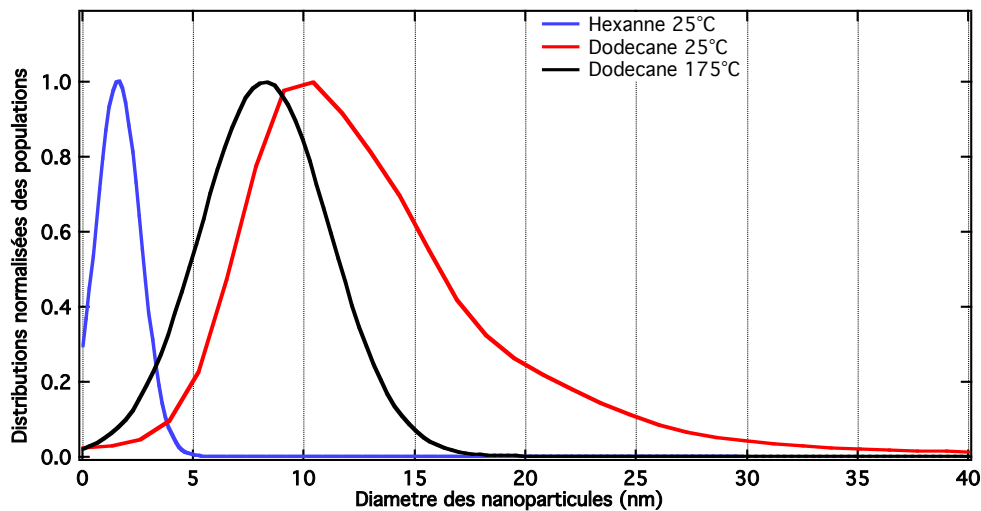


FIGURE 2.28 – Superposition des différents lissages d’histogrammes obtenus à l’issue de synthèses dans de l’hexane à 25°C et dans du dodécane à 25°C et 175°C. On peut observer le décalage des répartitions en fonction de l’alcane et de la température. Ce décalage correspond à la part d’eau miscible en solution.

chapitre. Elle a été élaborée dans un souci de répétabilité en production industrielle avec des risques contrôlés et à faible cout de par le choix des réactifs et des solvants.

## 2.3 Mesure de la photoluminescence des nanoparticules produites

Une fois caractérisées, nous avons mené une étude de la photoluminescence de ces NPs. Pour cela, nous avons utilisé un spectromètre de fluorescence. Celui-ci détecte la diffusion à 90° d’un échantillon, balayé par un faisceau à longueur d’onde variable (voir Figure 2.29). Ce spectromètre nous permet de mesurer les diffusions élastiques (diffusion Rayleigh) et inélastiques (la fluorescence dans notre cas) de nos échantillons. Ces vérifications de routine nous ont permis de mettre en évidence un phénomène inattendu de nos résultats de synthèses.

### 2.3.1 Mesures et caractérisation de la photoluminescence

Nous avons testé des échantillons types purs, pour les deux synthèses élaborées lors de ce chapitre : pour la synthèse par ultrasons, une solution recuite 100h à 190°C dans l’éthylène glycol et pour la synthèse chimique, une solution d’hexane à 25°C après 7 jours de réaction. Les résultats de fluorescences, visibles sur la Figure 2.30 nous montre plusieurs choses. Tout d’abord, nous observons une forte diffusion Rayleigh pour les deux solutions. Cette première diffusion est visible sur la diagonale des deux cartes de spectres. Ce phénomène est élastique, la lumière diffusée est à la même longueur d’onde que le faisceau incident. Juste derrière cette diagonale Rayleigh, on observe une diffusion inélastique plus faible en intensité. Il s’agit ici de fluorescence, la longueur d’onde émise est supérieure à la longueur d’onde d’excitation. Ce qui signifie qu’une partie de l’énergie est perdue lors du phénomène. On observe que dans les deux cas, la longueur d’onde du pic d’émission dépend de la longueur d’onde d’excitation. En effet, un décalage vers le rouge de la photoluminescence est visible au fur et à mesure de l’évolution de l’excitation. Ce phénomène est commun à de nombreuses espèces fluorescentes, [123], [124], [125]. Dans de nombreux cas, par exemple pour les fluorophores (R6G) ou les

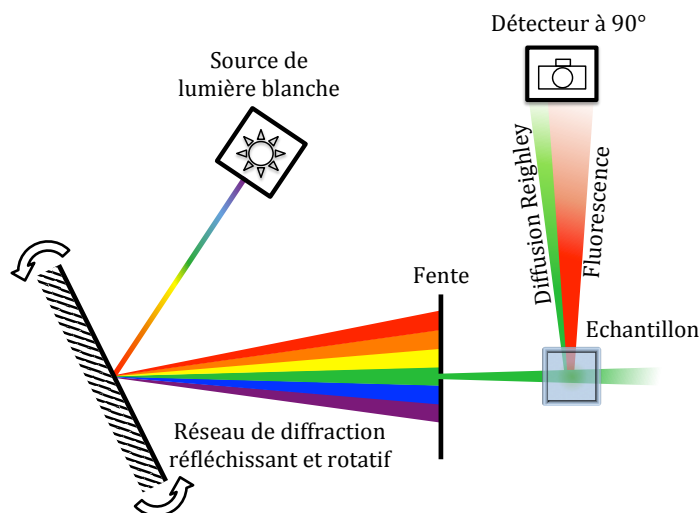


FIGURE 2.29 – Schéma présentant le fonctionnement d'une mesure de diffusion. Le dispositif permet de balayer l'échantillon par un faisceau lumineux diffracté. Un filtrage par une fente permet de sectionner une gamme restreinte de longueurs d'onde. Le détecteur situé à  $90^\circ$  de la transmission est muni d'un photomultiplicateur afin d'amplifier les réponses faibles et les rendre exploitables.

boîtes quantiques, seule la longueur d'onde permettant l'émission maximale est considérée. Dans une volonté de caractérisation, nous choisissons ici de considérer l'ensemble de la carte de fluorescence de nos particules.

Les résultats de ces synthèses étant très similaires (toutes deux contiennent des nanoparticules d'aluminium de tailles similaires et recouvertes d'une coquille d'alumine), nous émettons l'hypothèse que ces photoluminescences proviennent du même phénomène pour les deux types de synthèses. Nous tenterons plus tard de déterminer l'origine de cette fluorescence puis les différences entre les deux synthèses pouvant entraîner une différence de photoluminescence des particules.

Dans un premier temps, nous remarquons cependant quelques différences entre les deux cartes de fluorescence de la Figure 2.30. Nous pouvons déjà observer que les intensités maximales d'émission diffèrent d'un ordre de grandeur. Les particules réalisées par ultrasons diffusent 10 fois plus de lumière que les particules réalisées par voie chimique. On remarque également que le contour de la fluorescence diffère en fonction du type de synthèses. Pour une même longueur d'onde d'excitation, les deux solutions ne situent pas les maximums d'émission à la même position spectrale.

En outre on remarque un décalage du début d'excitation de la photoluminescence entre les deux solutions. En effet, pour la synthèse par cavitation le début du pic de fluorescence ( $\lambda_{excitation\ min} \simeq 250\ nm$ ) est plus bas en longueurs d'onde que le pic de fluorescence de la synthèse chimique ( $\lambda_{excitation\ min} \simeq 300\ nm$ ).

Les objets observés au TEM n'ayant pas de différences majeures à par l'épaisseur d'alumine, les dissimilitudes de fluorescence proviennent probablement des différences entre les deux procédés élaborés. Nous avons donc étudié la littérature sur ce type de phénomène afin d'en déterminer les origines et tenter d'expliquer les différences observées.

### 2.3.2 Origines de la fluorescence

Des cas de fluorescence de nanoparticules ont déjà été reportés, par exemple dans le cas de l'argent ou du fer, [126], voir du  $SiO_2$  [127]. L'aluminium à l'échelle nanométrique n'a jamais été rapporté comme étant fluorescent. Nous estimons donc que les propriétés de fluorescence de nos particules proviennent de leur coquille

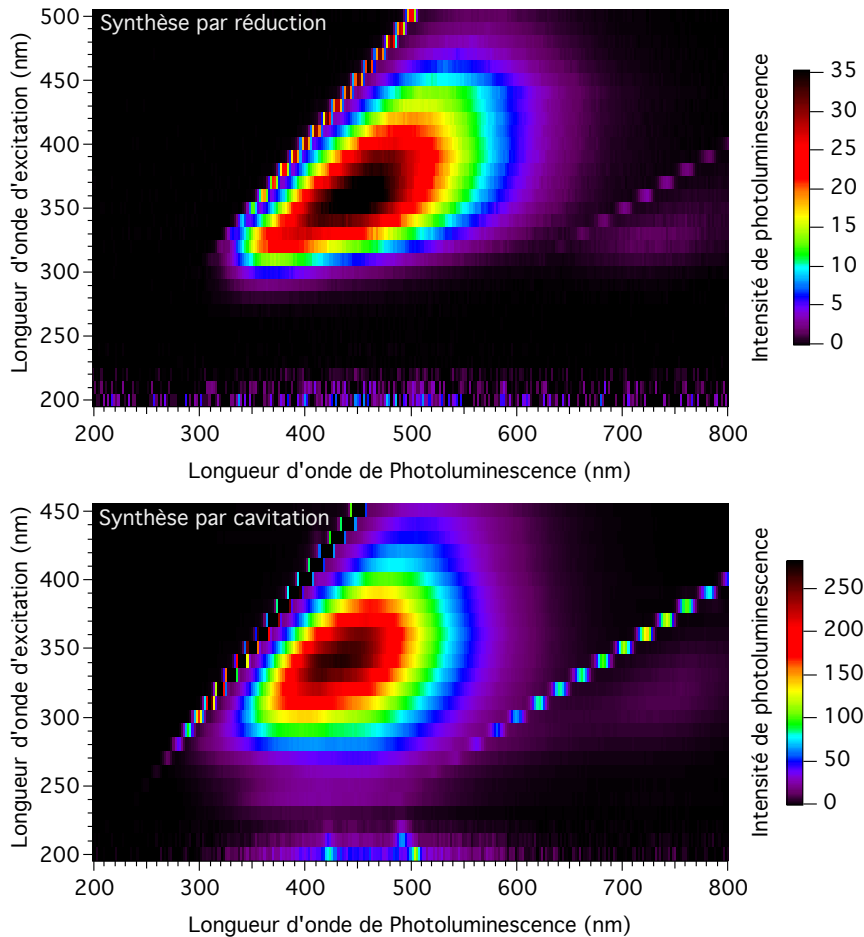


FIGURE 2.30 – Mesures de fluorescence des solutions de nanoparticules d'aluminium synthétisées par les deux méthodes exposées dans ce chapitre. On remarque des différences sur la forme des cartes de fluorescence et sur l'intensité d'émission. On remarque également que les deux cartes sont centrées à la même position, que ce soit pour l'excitation ou l'émission.

d'alumine. Cette hypothèse est très largement étayée par le grand nombre de publications existant sur la luminescence de l' $Al_2O_3$ , [128], [129]. Des études plus précises nous indiquent que la luminescence de l'alumine provient de lacunes d'oxygène dans la matrice cristalline de l'alumine [130], [131], [132].

Ainsi, la différence d'épaisseur de la coquille d'alumine ( $\sim 3 \text{ nm}$  pour la synthèse acoustique et  $\sim 1 \text{ nm}$  pour la synthèse chimique) et les différences de quantité de nanoparticules en solution expliquent l'écart d'intensité d'émission entre nos deux procédés de synthèse. Cependant il subsiste une différence de longueur d'onde d'émission. Suite à des essais préliminaires et à des recoupements avec la littérature, nous supposons que dans le cas de la synthèse par ablation acoustique, l'éthylène glycol subit une altération voire une fragmentation lors de l'étape de cavitation dans un bain à ultra-son. Cette altération permet ensuite lors de la phase de recuit la formation de boîtes quantiques de carbone. Les boîtes quantiques de carbone ont en effet une photoluminescence évoluant entre 350 et 600  $\text{nm}$  [133], [134], [135]. Cette hypothèse a été vérifiée par l'application du procédé de synthèses mais sans aluminium. Ceci a permis de mesurer une photoluminescence à des longueurs d'onde équivalentes, mais beaucoup moins intense que celle obtenue en présence d'aluminium. Il y a donc probablement formation de boîtes quantiques de carbone et la présence de particules d'aluminium joue le rôle de catalyseur à cette synthèse.

## 2.4 Récapitulatif et perspectives

### 2.4.1 Comparatif des deux nouvelles synthèses

Ainsi, les deux nouvelles synthèses mises au point sont complètement différentes aussi bien d'un point de vue expérimental que pour leurs résultats. La première synthèse (par destruction acoustique) ne permet d'obtenir qu'une gamme restreinte de tailles de particules, mais offre une maîtrise aisée de la concentration par le choix du temps de recuit. Cette synthèse offre également des solutions ayant une très forte fluorescence, notamment du fait de la présence de boîtes quantiques de carbone. En outre, le procédé de synthèse est extrêmement sûr et facile à la mise en oeuvre pour une exploitation à grande échelle. La seconde synthèse (chimique) permet d'obtenir une gamme de tailles plus large par le choix de la température de synthèse. La concentration est également maîtrisable par la modulation du temps de réaction. La fluorescence des solutions issues de cette synthèse est moins élevée que pour la synthèse acoustique, mais elle est tout de même bien présente. Par contre le procédé de mise en oeuvre est légèrement plus complexe et moins sûr. En effet, il nécessite plus d'étapes chimiques, des dosages plus pointus et la manutention de produit dangereux.

Les deux procédés n'ont donc pas les mêmes finalités et ne nécessitent pas le même type de matériel. Tous deux restent relativement faciles à la mise en oeuvre, mais le choix à faire pour une exploitation de type industrielle dépendrait tout d'abord des objectifs puis des contraintes matérielles.

### 2.4.2 Perspectives

Les procédés sont donc finalisés. En revanche, des études complémentaires sont encore nécessaires avant une utilisation. En effet, il reste à déterminer les durées de stabilité des particules et des études de contrôles des tailles synthétisées et de maîtrises de la fluorescence seraient utiles.

D'un point de vue applicatif, les nanoparticules d'aluminium bénéficient d'un excellent potentiel. Tout d'abord grâce à leur absorption dans l'UV. Cette absorption a déjà entraîné leur utilisation dans certaines crèmes solaires en remplacement du  $TiO_2$ , mais elle serait également intéressante pour des revêtements à absorption sélective, absorbant les UV B et laissant passer les UV A. De plus la fluorescence de la coquille d'alumine permettrait de les utiliser comme agent azurant, en remplacement de ceux déjà existants, principalement moléculaires et donc fragiles et de faible durée de vie.

D'un point de vue technique, nous avons mis au point une toute nouvelle technique de synthèse, par broyage acoustique et recuit. Nous l'avons appliqué ici à l'aluminium, mais une étude de faisabilité pour d'autres métaux ou matériaux difficile à obtenir à l'échelle nanométrique serait sans doute enrichissante. Le développement de cette technique est encore en cours en vue d'établir un procédé complet et applicable. Une rapide étude des moyens techniques nécessaires nous a permis d'établir un cout de revient (hors main d'oeuvre) de 2,7 *Euros/L*. Ceci allié au fait que l'aluminium est très présent dans l'écorce terrestre, ce procédé présente un très bon potentiel d'industrialisation. Une partie du procédé a d'ailleurs déjà été repris dans le milieu de la recherche [136].

D'un point de vue plus fondamental et suite à plusieurs expérimentations préliminaires, l'étude du couplage entre nos nanoparticules et des boîtes quantique (Qdot) s'avérera très intéressante. Le contrôle de la fluorescence de Qdots a toujours été un sujet d'intérêt, diverses stratégies ont été employées, comme le contrôle par l'angle d'incidence sur une structure [118] ou le contrôle de l'environnement [137], dans notre cas, la combinaison de Qdots et de NPs d'aluminium photoluminescentes apparaît également être une solution intéressante.

De façon préliminaire nous avons en effet remarqué que ces deux types d'objets donnaient lieu à un comportement de fluorescence différent lors de fortes irradiations. Par exemple dans le cas de 1 mL de solution de Qdots seule soumise à l'irradiation d'un laser pulsée à 250 nm et à une puissance moyenne de 150 mW, nous observons une chute rapide de la luminescence après seulement 2 minutes (voir Figure 2.31 A). Dans le cas d'un ajout de 50  $\mu$ L de solution de nanoparticules d'aluminium dans l'hexane, nous observons tout d'abord un fort quenching, puis au bout de 2 minutes une élévation de la fluorescence jusqu'à un niveau similaire aux Qdots seules. Cette solution est alors stable pour environ 20 minutes d'irradiation avant que l'on puisse observer une décroissance similaire à celle de la solution de Qdot seule (voir Figure 2.31 B). De plus nous observons un décalage vers le bleu du pic de fluorescence d'environ 50 nm entre le début et la fin des mesures.

Même ce type d'effet a déjà été observé dans la littérature [138], nous ne pouvons pas encore expliquer les phénomènes à l'origine de cette modification de la fluorescence, mais elle ne manque pas d'intérêts pour des études fondamentales ultérieures.

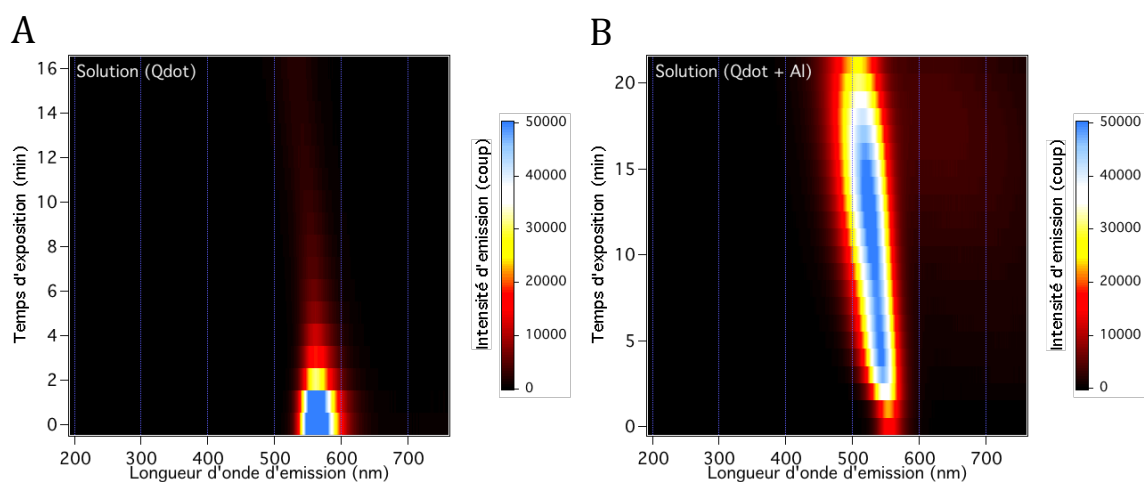


FIGURE 2.31 – Evolution du spectre d'émission de solution soumise à une excitation à 250 nm par un laser pulsé de puissance moyenne de 150 mW. On peut voir à gauche l'évolution dans le temps de l'émission d'un mL de solution de boîtes quantiques seules et à droite l'évolution d'un mL de solution de boîte quantique avec un ajout de 50  $\mu$ L e solution de nanoparticules d'aluminium dans l'hexane. De façon encore inexpliquée, le temps de survie de la luminescence des Qdot est multiplié par 10 grâce à l'ajout de la solution d'aluminium.

## CHAPITRE

### 3

# LE NICKEL, UN MATÉRIAU POLYVALENT POUR LA PLASMONIQUE

Dans ce chapitre, nous répondrons aux premières questions expérimentales que l'on s'est posées au début de cette étude. Comment allons-nous créer les objets à étudier ? Quelle forme et quelle taille leur donner ? Et enfin, quelles seront leurs propriétés physiques principales ? Nous verrons les moyens de fabrication à notre disposition et le type de particules que l'on peut créer. Nous étudierons ces objets et confronterons ces résultats expérimentaux aux modèles électromagnétiques. Nous tenterons plusieurs types de synthèses qui pourraient nous permettre de réaliser une étude sur la magnétoplasmonique à base de Ni. Enfin, nous statuerons sur la technique et les objets potentiellement intéressants pour poursuivre nos travaux.

### 3.1 Synthèses de nanoparticules de Nickel

Il existe de nombreuses techniques de synthèse de nanoparticules, les principales sont : la synthèse chimique [139], [140], [141], [142], le procédé de lithographie électronique, [143], la lithographie colloïdale [144], [145], la synthèse par ablation laser [146], [147], le démouillage de couches minces par recuit thermique, [148] et par recuit laser, [149], [150], et l'épitaxie, [151], [152]. Nous avons exclu les synthèses par ablation laser, et par épitaxie du fait de contraintes matérielles. La synthèse bottom-up par voie chimique a également été exclue du fait d'une maîtrise insuffisante de ce type de procédé. Dans un premier temps, le procédé par recuit thermique de couche mince semble être le moyen de fabrication le plus adapté du fait des moyens techniques et des compétences dont nous disposons et de la facilité de mise en oeuvre. Enfin dans un second temps, nous préférons la lithographie électronique à la synthèse colloïdale, car nous possédons un grand savoir-faire et des moyens techniques importants dans le domaine de la lithographie électronique dans notre laboratoire.

### 3.1.1 La méthode bottom-up par recuit de film

#### Procédé de fabrication

**Le principe du démouillage** Le procédé par recuit est largement employé pour la fabrication de nanoparticules. Le procédé permet de synthétiser des NPs de diverses matières, par exemple semi-conductrices [153], métalliques (Au [154], Ag [155]), voire composites [156], [157], [158]. Cette technique de fabrication consiste à faire démouiller un film mince grâce à une élévation de température pour former un tapis de nanoparticules lors du refroidissement (Figure 3.1). Le principe du démouillage est dû à la minimisation de l'énergie de surface dans l'équilibre thermodynamique [159]. Mais le phénomène n'est rendu possible que par la combinaison de différents principes, tels que la minimisation de la tension superficielle entre le matériau à démouiller et son substrat, de faibles forces d'adhésion ou encore l'augmentation de la mobilité des atomes.

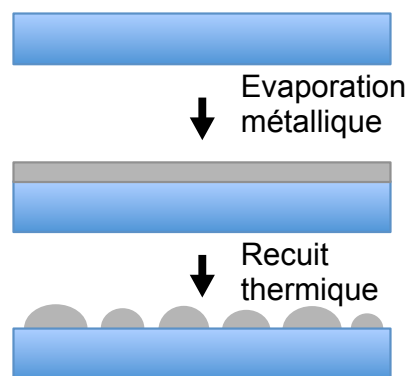


FIGURE 3.1 – Schéma de principe du recuit thermique d'une couche nanométrique de nickel.

La tension superficielle ou énergie de surface correspond à une force de traction à l'interface de deux matériaux, s'opposant à la dilatation ou au déplacement des matériaux. Dans notre cas, pour comprendre l'intérêt de la minimisation de la tension superficielle, il est intéressant d'effectuer une comparaison avec le comportement des liquides. En effet, le mouillage (comportement du matériau sur une surface) correspond en réalité à un coefficient d'étalement noté  $S$

$$S = \gamma_{sg} - (\gamma_{sl} + \gamma_{lg})$$

Avec  $\gamma_{sg}$  la tension superficielle entre le substrat et le gaz,  $\gamma_{sl}$  la tension superficielle entre le substrat et le liquide et  $\gamma_{lg}$  la tension superficielle entre le liquide et le gaz. Ce rapport de tensions superficielles permet d'établir simplement si le liquide formera une goutte ou un film. En effet si  $S > 0$ , il y a formation d'un film et si  $S < 0$ , il y a formation d'une goutte. Il apparaît donc évident qu'il faut baisser la tension superficielle entre le substrat et le matériau à démouiller [160]. Pour un liquide, la minimisation de la tension de surface s'obtient en amenant sa température vers la température de point triple, comme présenté sur le graphique 3.2. Dans le cas de l'eau, il faut donc abaisser sa température, mais pour un métal solide, il faut à l'inverse augmenter sa température.

Cependant, l'analogie avec les liquides s'arrête ici, car les tensions de surface de ceux-ci sont extrêmement faibles comparées à celles des métaux. En effet, un liquide forme très rapidement des gouttes et la tension de surface est caractérisée par l'angle que forment ces gouttes sur le substrat. Dans le cas d'un métal évaporé, celui-ci mouille complètement la surface plutôt que de former des îlots. Il apparaît donc nécessaire d'augmenter



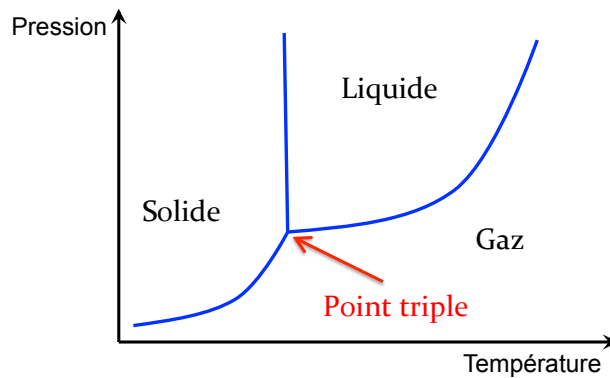


FIGURE 3.2 – Graphique représentant la position du point triple d'un liquide en fonction de la pression et de la température

la mobilité des atomes métalliques pour expliquer le phénomène. Dans ce cas, il est généralement admis qu'il faut amener le matériau jusqu'à au moins la moitié de sa température de fusion pour augmenter la mobilité des atomes de manière significative. En outre, plus la température sera élevée, plus les atomes seront mobiles du fait de l'agitation thermique. Dans le cas du nickel, il faut atteindre au moins  $750^{\circ}\text{C}$ . Enfin, tout ceci n'explique pas les différences de démouillage qui existent entre les différents métaux utilisés en nanostructuration par recuit. Ces différences s'expliquent par la force d'adhésion entre le métal et son substrat, qui est la force nécessaire à la séparation des deux espèces. Si l'on considère une monocouche évaporée sur un substrat de verre, certains métaux ont une force d'adhésion faible (notée en fonction de la constante de gravité  $g$ ) comme l'or ( $2\text{ g}$ ), l'argent ( $5\text{ g}$ ) ou le zinc ( $3\text{ g}$ ). D'autres exercent une adhésion très forte, comme le chrome ( $\approx 200\text{ g}$ ) ou le fer ( $\approx 75\text{ g}$ ). Mais la plupart de ces métaux subissent une modification de cette force avec le temps. Dans le cas du nickel l'adhésion est faible au début ( $10\text{ g}$ ), mais augmente rapidement avec le temps ( $\approx 50\text{ g}$  après 50 heures) [161]. Les recuits de nickel doivent donc être effectués très rapidement après l'évaporation pour obtenir le meilleur démouillage possible.

**Le choix du substrat** Le choix du substrat est fait suivant un cahier des charges déterminé par les contraintes de fabrication et d'observation. Le procédé de fabrication nécessite une bonne tenue du substrat à haute température ( $500 - 1000^{\circ}\text{C}$ ) et une tension de surface relativement haute. Les contraintes liées à l'observation sont également déterminantes. En effet les analyses optiques sont réalisées par transmission à des longueurs d'onde allant de  $200\text{ nm}$  à  $600\text{ nm}$ . Une telle largeur du spectre d'analyse est estimée par la réalisation de calculs analytiques par la théorie de Mie sur des nanoparticules de nickel de différentes tailles (Figure 3.3). Il apparaît selon ces simulations préliminaires que la longueur d'onde de la résonance plasmon de surface localisée des NPs de Ni est comprise entre  $200\text{ nm}$  pour des objets de  $2$  à  $5\text{ nm}$  jusqu'à  $500\text{ nm}$  pour des objets ayant une taille supérieure à  $70\text{ nm}$ . La silice fondue souvent appelée quartz par abus de langage s'impose donc comme substrat adéquat, aussi bien pour sa transmittance dans le spectre UV (jusqu'à environ  $190\text{ nm}$  pour la silice fondue commerciale), que pour sa tenue en température, jusqu'à  $1650^{\circ}\text{C}$ .

**Le moyen de recuit** Le four à recuit thermique rapide (RTA) à lampe à haute intensité est le moyen que nous avons utilisé pour nos nanostructurations. Les échantillons y sont recuits sur un substrat en silicium sous une lampe à haute intensité, le tout placé en atmosphère contrôlée.

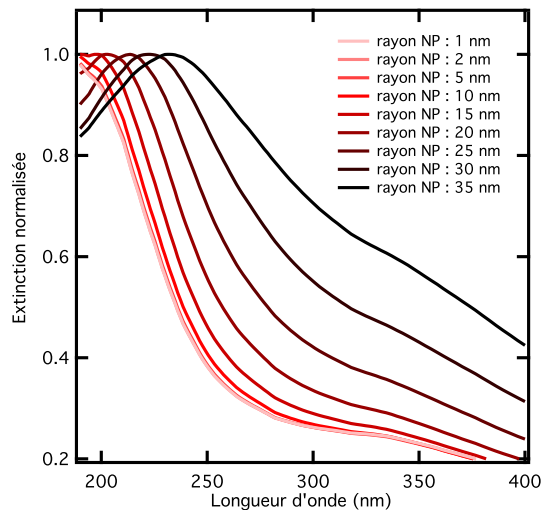


FIGURE 3.3 – Courbes d’extinction théoriques normalisées, obtenues par la théorie de Mie, pour des particules sphériques de nickel ayant des rayons de 1 à 35 nm)

**L’Influence de l’environnement et l’oxydation** L’environnement, quel qu’il soit, a de fortes probabilités de modifier le matériau à structurer lors du recuit (oxydation, [162], carbonisation, [163]). De plus dans le cas du nickel nous savons que l’orientation des cristaux joue un rôle sur la rapidité d’oxydation [164], ce qui risque de créer des disparités de résultats à la surface d’un même échantillon. Dans notre cas, il est donc nécessaire d’effectuer un recuit sous vide sous peine d’obtenir un film d’oxyde de nickel. Le vide du four est réalisé par une pompe primaire et ne peut atteindre que  $10^{-3}$  mbar au minimum. Il est donc probable que l’oxygène résiduel réagisse avec le nickel lors du recuit par effet d’oxydation [165]. De plus la présence d’autres éléments peut également catalyser le processus d’oxydation, [166], [167]. Nous avons donc vérifié grâce à la signature optique de l’extinction du nickel que la totalité du métal n’a pas été oxydée lors du procédé de fabrication.

### Etudes paramétriques (température, temps, épaisseur)

**Essais en température** La température est le paramètre principal de tout recuit. L’élévation de température permet de modifier l’équilibre thermodynamique et donc de jouer sur l’énergie de surface entre le matériau et le substrat. Ainsi, elle influe directement sur la taille, mais aussi sur la forme des particules, [168]. Il est important de déterminer la plage de travail des matériaux utilisés. Une température trop basse entraînerait un démouillage partiel ou incomplet, tandis qu’une température trop élevée risquerait de trop altérer l’échantillon du fait de l’oxydation aussi bien en surface du métal [169] qu’en profondeur par transfert d’ions [165]. Le quartz peut supporter sans altération, des températures relativement élevées par comparaison au verre (T max quartz :  $1650^{\circ}C$  ; T max verre :  $450^{\circ}C$ ). Au-delà de ces températures, le substrat de l’échantillon fusionne avec le substrat de silicium servant de support dans le RTA. Nous avons donc supposé qu’il est possible d’utiliser des températures de recuit allant jusqu’à  $1300^{\circ}C$ . Suite aux essais, nous avons pu constater que la température de recuit adéquate à une couche de 10 nm nickel sur du quartz est située aux alentours de  $800^{\circ}C$ . En dessous de  $700^{\circ}C$  nous observons à l’oeil nu sur l’échantillon, une inhomogénéité de contraste avec des zones transparentes et des zones grises. En revanche, au-dessus de  $900^{\circ}C$  nous nous sommes aperçus de l’altération du substrat, par la destruction de zones allant de quelque dizaine de nm de coté à une dizaine de microns de coté, visibles sur la Figure 3.4. Ces altérations étant visibles sur toute la surface du substrat, aucune étude op-

tique n'est possible sur des aires millimétriques. Nous avons donc choisi la température située entre ces deux extrêmes.

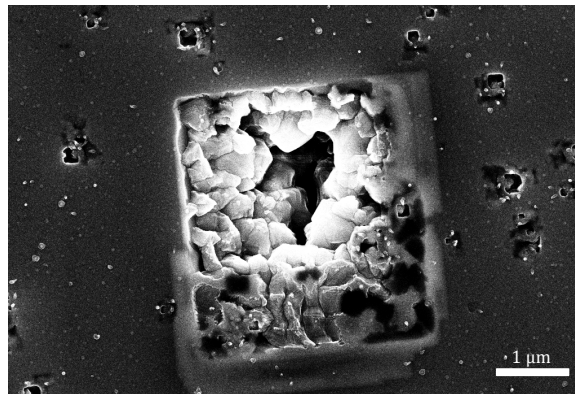


FIGURE 3.4 – Image MEB d'un film de 10 nm de Ni recuit à 900°C pendant 10 min. On peut observer l'altération de la surface du substrat qui exclut toute étude optique ultérieure.

**Essais en temps** Le temps est le second paramètre important du recuit. A l'instar de la température, plus le temps de recuit sera long, plus les particules auront des bords réguliers et seront séparées les unes des autres [168]. Un temps de recuit trop long entrainera lui aussi une altération de la couche métallique du fait de l'oxydation. Il est donc nécessaire de réaliser des tests correspondant à notre cas de figure. La température a été fixée à 800°C comme nous l'avons déterminé précédemment. L'épaisseur du film métallique reste de 10 nm afin de garder une continuité lors des essais. Le temps de recuit est testé à 10 et 20 min. On peut voir sur la Figure 3.5, les spectres d'extinctions résultant de cet essai, comparé au spectre du film de nickel initial. Nous pouvons y déceler une nette différence entre les deux températures. La forme générale des courbes reste la même, cependant, en augmentant le temps de recuit, on peut voir que la courbe s'amortit, c'est-à-dire que l'extinction baisse et que le pic s'élargit. Nous pouvons également noter la position du pic d'extinction du à la transition interbande sur le film initial aux alentours de 250 nm. Ce même pic se retrouve ensuite comme épaulement sur les courbes correspondants aux particules. Le facteur de qualité (amplitude/largeur à mi-hauteur du pic LSPR) du nickel n'étant pas très bon, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, nous avons donc choisi le temps de recuit permettant d'obtenir le signal le plus net. Nous avons donc fixé nos temps de recuit à 10 min.

**L'influence de l'épaisseur du film** L'épaisseur initiale du film de nickel est le paramètre qui nous permettra de modifier la taille finale et la distribution des nanoparticules [170]. En effet, en modifiant cette épaisseur, nous modifions la quantité de matière disponible lors du démouillage. Un film plus épais génèrera donc un plus grand nombre de grosses particules [168]. Des essais ont également été réalisés pour mesurer les tailles de particules en fonction de l'épaisseur initiale des films de nickel. Ceci dit, il existe des tailles limites de film au-delà desquelles les particules ne seront pas utiles à nos travaux. Dans un premier temps, il y a bien évidemment une limite haute, au-delà de laquelle, le démouillage du film n'est pas total. Nous obtenons alors un film percolé, les particules ne sont pas séparées les unes des autres ou les particules obtenues sont très larges, plates et accolées les unes aux autres, comme celles visibles sur la Figure 3.6. Nous avons déterminé qu'il n'est pas nécessaire d'effectuer un recuit pour un film d'épaisseur supérieure à 20 nm sous peine d'obtenir un échantillon

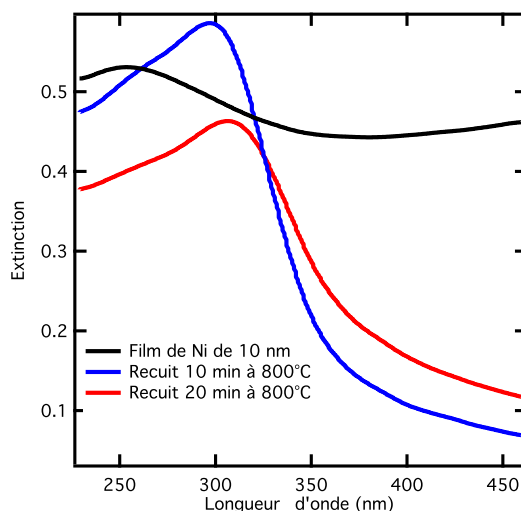


FIGURE 3.5 – Mesures d’extinction de différents temps de recuit d’un film de nickel de 10 nm d’épaisseur.

de mauvaise qualité. Pour un film de 20 nm, nous notons déjà la jonction de nombreuses nanoparticules entre elles. Dans un second temps, il faut considérer la limite basse en dessous de laquelle, le film métallique est complètement altéré lors du recuit. Dans cette situation, la quantité de matière disponible est trop faible pour générer des particules et l’épaisseur est telle qu’une probable oxydation du métal détruit le peu de matière à disposition, avant que celle-ci puisse se mettre en forme. Nous avons déterminé qu’en dessous de 5 nm, il n’était pas utile de faire un recuit de couche mince de nickel.

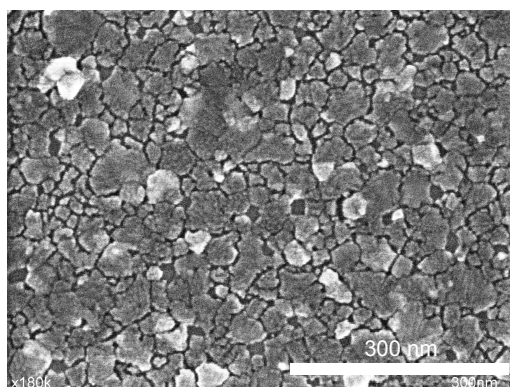


FIGURE 3.6 – Image obtenue par microscopie électronique d’un film recuit n’ayant pas totalement démouillé.

## Résultats des recuits

**Tailles de particules obtenues** La taille finale des particules synthétisées dépend de trois paramètres principaux, le temps de recuit, la température de travail et l’épaisseur du film initial. Le temps et la température sont des conditions qui resteront invariables lors de nos élaborations, fixées à 800°C pour la température et à 10 min pour le temps. La variation de taille est effectuée par le choix de l’épaisseur du film. Les épaisseurs utilisées varient donc de 5 nm à 20 nm. Suite à ces recuits, nous avons réalisé une série d’images par l’utilisation d’un microscope électronique à balayage (MEB) afin de dresser les histogrammes des tailles de nanoparticules. Ces prises d’images sont cependant perturbées par le caractère isolant du substrat en quartz. En effet, pour fonction-

ner, un MEB nécessite un échantillon conducteur, afin de pouvoir évacuer les charges. Dans le cas contraire, les électrons restent à la surface de l'échantillon et créent des potentiels locaux qui dévient les électrons suivants. Ceci entraîne un phénomène de charges empêchant l'observation de l'échantillon. Nous avons cependant la possibilité d'utiliser un MEB ayant un mode de fonctionnement dit en décélération. Ce mode permet de polariser l'échantillon afin de ralentir les électrons avant leur arrivée à la surface du substrat. Les électrons sont ainsi plus facilement rediffusés vers les détecteurs, mais l'utilisation de ce principe entraîne une diminution de la résolution. De plus, le nickel est un matériau dont le numéro atomique est relativement faible par comparaison à d'autres, tel que l'or, ou l'argent. Pour des conditions d'observations identiques, le signal apparent sur les images en microscopie électronique est donc plus faible pour les matériaux à faible numéro atomique (Figure 3.7).

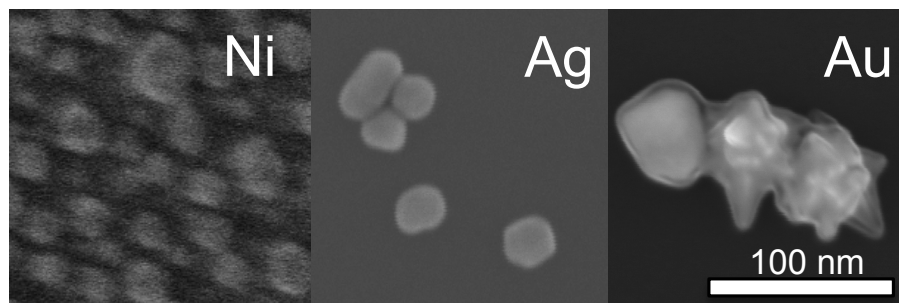


FIGURE 3.7 – Comparaison d'images obtenues par microscopie électronique à balayage de particules de nickel, d'argent et d'or. Le contraste entre le matériau et le substrat de silice augmente avec le numéro atomique du métal.

Du fait de ces deux caractéristiques, les images obtenues sur la plupart des échantillons de ce type sont donc de qualité médiocre et ne permettent pas l'utilisation d'un logiciel de comptage automatique. En effet, le détourage automatique des particules est variable et ne correspond pas à la réalité. Il a alors été nécessaire d'effectuer un comptage manuel à l'aide d'un logiciel graphique open source "ImageJ". Après calibrage d'une échelle adaptée à l'image sélectionnée, nous mesurons individuellement les particules les unes après les autres. Il est nécessaire d'effectuer des images prédécoupées ainsi que des plans de progression afin d'éviter les doublons de mesure et donc les fausses statistiques. Par cette méthode, nous avons réalisé plusieurs centaines de mesures pour chaque type d'échantillon et dressé les histogrammes correspondant à chaque épaisseur de film testée (Figure 3.8). Nous avons pu ainsi tracer l'évolution de tailles des particules obtenues en fonction de l'épaisseur initiale du film métallique (Figure 3.9). On peut remarquer que la tendance de l'évolution de la taille des particules en fonction de l'épaisseur initiale de Ni est quasi-linéaire.

**Géométrie des particules** Les particules étant créées directement sur le substrat et étant de taille importante (plusieurs dizaines de nanomètres), il apparaît évident qu'elles ne sont pas sphériques, mais plutôt de forme oblate avec un côté partiellement aplati ou semi-oblate, comme représentée sur la Figure 3.10. Cependant, les observations réalisées par microscopie électronique ne nous permettent pas de connaître avec précision la forme des nanoparticules synthétisées par notre procédé. Ce type de géométrie risque pour la suite de notre travail, d'entraîner des difficultés de recoupement entre nos résultats expérimentaux et les calculs de Mie.

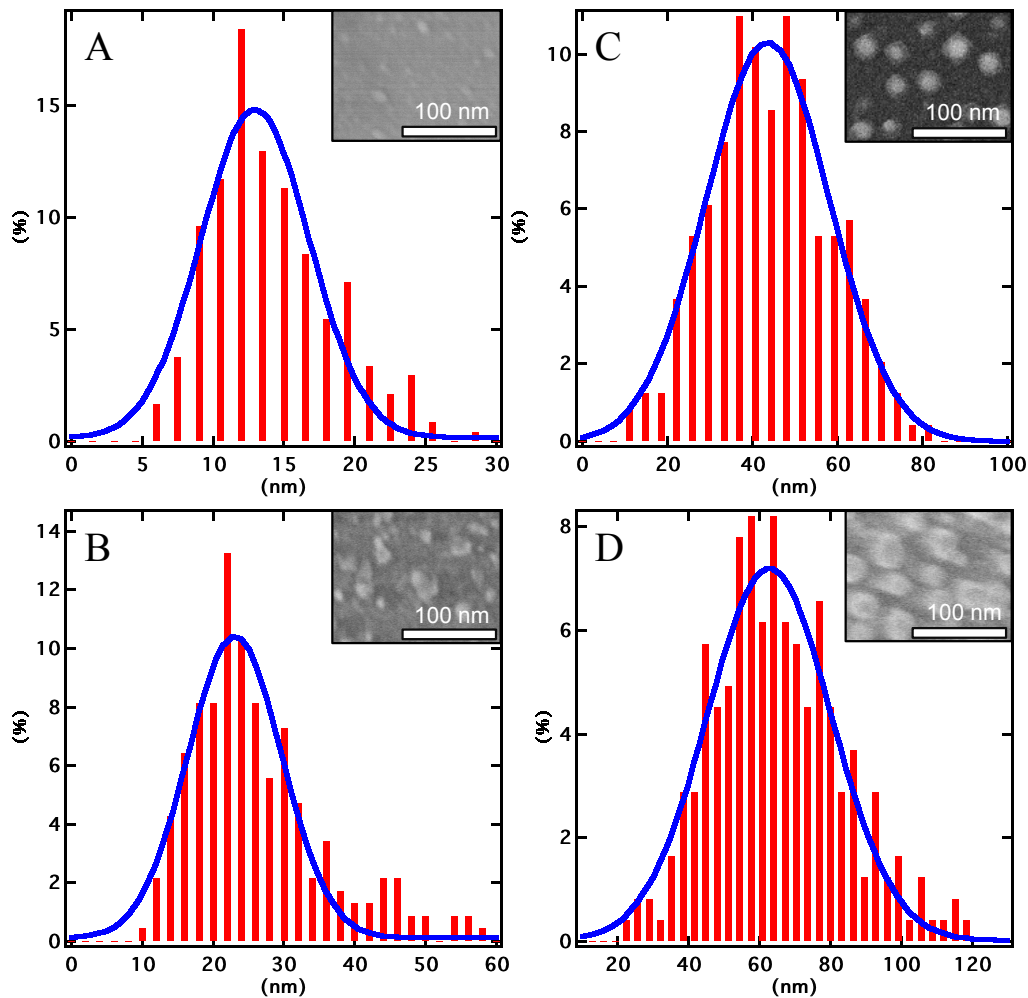


FIGURE 3.8 – Histogrammes obtenus pour des recuits de film de nickel de ; A : 5 nm, B : 10 nm, C : 15 nm, D : 20 nm. Les valeurs de tailles moyennes de particules sont respectivement de :  $13 \pm 4,45$  nm ;  $23 \pm 7,8$  nm ;  $44 \pm 17,05$  nm et  $63 \pm 20,48$  nm. En médaillon, les images MEB correspondantes.

### Confirmation de l'oxydation des particules

**Observation d'une coquille d'oxyde par imagerie MEB** Le nickel étant métallique et donc conducteur de courant, il est normalement aisé de l'observer au microscope électronique à balayage (MEB) si le substrat est lui même conducteur. On peut voir sur la Figure 3.11, des particules de Ni obtenues par le recuit à  $800^{\circ}\text{C}$  d'un film de nickel de 15 nm. Ce recuit a été réalisé sur un substrat de silicium, afin d'obtenir la meilleure résolution et le meilleur contraste possible lors des observations. En plus d'être bien définies les unes par rapport aux autres, il est possible de distinguer une coquille qui a de fortes chances d'être de l'oxyde de nickel autour d'un noyau métallique. Les deux matériaux n'ayant pas la même capacité à diffuser les électrons, la coquille nous paraît légèrement transparente, tandis que le coeur apparaît lui comme totalement opaque. Différentes images de ce type nous ont permis de conclure que la coquille a une épaisseur très variable. Une mesure statistique nous indique une taille moyenne d'environ  $7\text{ nm} \pm 2\text{ nm}$ . Cette mesure est peu précise, car comme on peut le voir sur la Figure 3.11, l'épaisseur de coquille n'est pas homogène et varie d'une particule à l'autre. Nous avons dressé un histogramme de l'épaisseur de coquille pour différentes tailles de particules sur la Figure 3.12. nous pouvons voir sur cet histogramme qu'une valeur moyenne se détache, mais également que la répartition est très large. Nous ne pouvons donc pas déduire d'épaisseur relative en fonction de la taille des particules.

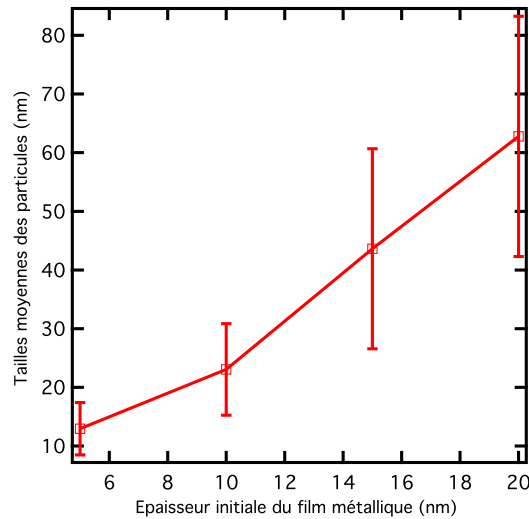


FIGURE 3.9 – Graphique représentant l'évolution de la taille des particules de nickel obtenues, en fonction de l'épaisseur initiale du film de nickel. L'incertitude est déterminée par la demi-largeur à mi-hauteur obtenue sur les ajustements numériques gaussiens des histogrammes réalisés à l'aide des mesures manuelles sur la Figure 3.8.

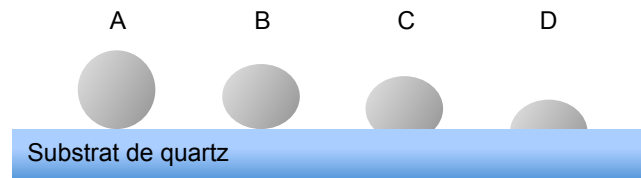


FIGURE 3.10 – Schéma représentant différentes formes de particules de nickel formées lors du recuit. Les formes sphériques (A) et oblates pures (B) sont très peu probables, tandis que les formes oblates à côté aplatie (C) ou semi-oblate (D) sont très probables.

La présence de cette coquille aura obligatoirement une influence sur les propriétés optiques des échantillons. Cependant, cette influence sera sans doute difficile à représenter par des calculs de Mie du fait des fortes variations d'épaisseurs.

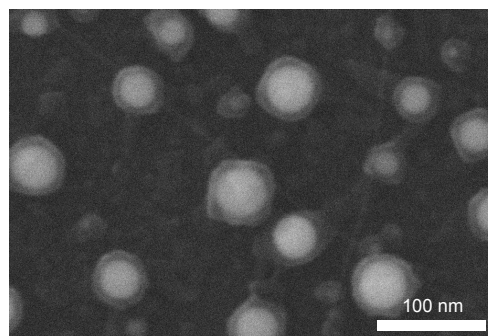


FIGURE 3.11 – Image par microscopie électronique à balayage sur un film de nickel de 15 nm d'épaisseur recuit à 800°C. La coquille de NiOx plus transparente aux électrons est visible à la surface des coeurs métalliques.

**Stabilité du nickel malgré l'oxydation** Après recuit, le métal est recouvert d'une coquille d'oxyde et n'est plus en contact avec l'environnement. L'échantillon est donc stable sur période plus ou moins longue pour effectuer les analyses. Par mesure de précaution, nous avons réalisé des images MEB plusieurs jours après le

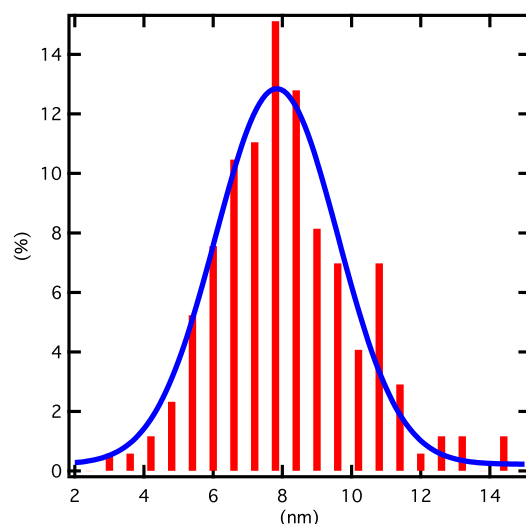


FIGURE 3.12 – Histogramme de la répartition des mesures de coquille d’oxyde à la surface de nanoparticules de différentes tailles obtenues par recuit thermique d’un film de 15 nm de nickel.

recuit des films afin de nous assurer de la stabilité de l’épaisseur de la coquille d’oxyde, ce qui s’est avéré exact.

### 3.1.2 Une méthode top-down

#### Elaboration par lithographie électronique

Comme nous l’avons vu dans le premier chapitre de ce manuscrit, la lithographie électronique est un moyen de fabrication plus complexe que le recuit de couche mince, mais il offre plus de contrôle sur l’échantillon. Nous avons donc synthétisé d’autres objets en Ni, mais le procédé nous permet cette fois de maîtriser les dimensions et la forme des objets désirés.

**Choix de la géométrie** Nous avons choisi de réaliser des nanoparticules permettant d’étudier plusieurs résonances plasmoniques sur les mêmes objets. Plusieurs choix s’offraient à nous, tout d’abord de grosses particules cylindriques avec des modes multipolaires ou des nano bâtonnets, qui possèdent au moins deux énergies de résonance LSPR. Nous avons choisi la forme des nano bâtonnets, car ils permettent d’obtenir une plus grande densité surfacique de nanoparticules. De plus, le choix des dimensions permet de séparer correctement les pics des résonances sur les spectres d’extinction, contrairement aux grosses particules. En effet, comme nous l’avons évoqué précédemment, le ratio (amplitude/largeur à mi-hauteur) des pics LSPR du nickel et bas, les pics sont donc très larges et se convoluent les uns avec les autres dans le cas des résonances multipolaires des grosses particules. On peut voir par exemple sur la Figure 3.13 A, le spectre d’extinction théorique d’une nanoparticule de nickel sphérique de 175 nm de diamètre, dans un milieu d’indice  $n=1,4$ .

Pour la forme de bâtonnets, une première résonance correspond au petit axe des bâtonnet ou axe transverse, tandis que la seconde correspond au rapport longueur/largeur de l’objet. Ainsi en ne variant qu’une seule des deux grandeurs, il est possible de faire varier les deux résonances [171]. A l’inverse, nous pouvons choisir de n’en faire varier qu’une seule, afin de la séparer distinctement de l’autre. De plus ces deux résonances sont excitées en polarisation croisée, c’est-à-dire qu’une polarisation dans la même direction que le grand axe des bâtonnets excitera le mode de résonance correspondant au rapport longueur/largeur, tandis qu’une polarisation



dans la direction de l'axe transverse n'excitera que le mode correspondant à cet axe. Il est donc facile d'étudier les deux résonances séparément et de passer de l'une à l'autre par simple rotation de la polarisation de la lumière incidente. Cependant, la lithographie électronique est un procédé précis, mais elle ne nous permet cependant pas de réaliser des particules de tailles très petites, comme celles obtenues par le recuit d'un film de 5 ou de 10 nm. Nous avons donc réalisé des particules plus grandes que celles synthétisées lors de l'étude précédente. Nous ne sommes plus dépendants du procédé pour les dimensions des objets que l'on souhaite étudier. Nous avons donc dans un premier temps réalisé des bâtonnets de 50 nm de largeur, de 25 nm d'épaisseur et de 60, 80, 100 et 120 nm de longueur. Le pas du réseau d'objets a été fixé à 330 nm pour la longueur et à 250 nm pour la largeur. Ces dimensions nous permettent d'obtenir une bonne densité surfacique de nanoparticules afin de bénéficier d'un signal suffisamment clair lors des analyses optiques. De plus ces dimensions sont suffisamment larges pour nous affranchir de tout phénomène de couplage tout en ayant une marge afin de réaliser des particules plus longues si nécessaire.

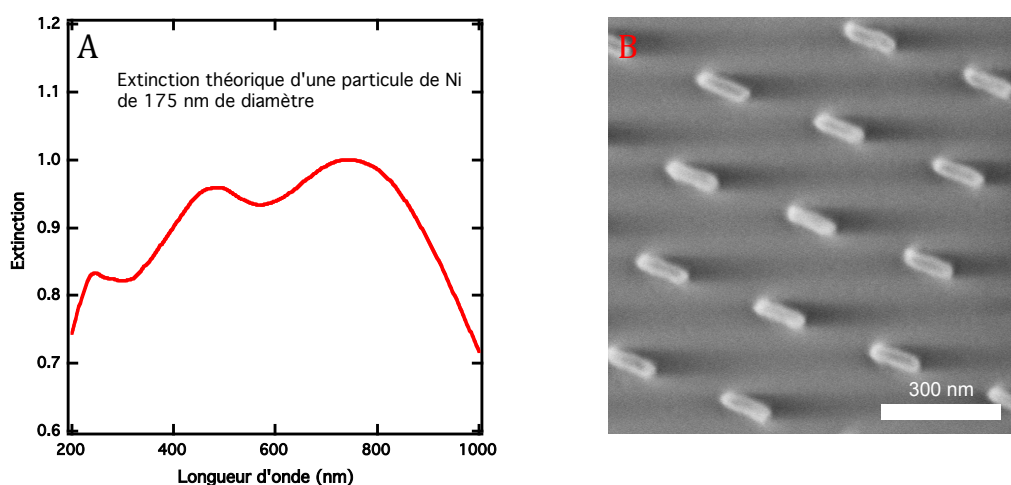


FIGURE 3.13 – A : *spectre d'extinction théorique d'une nanoparticule de nickel sphérique de 175 nm de diamètre, dans un milieu d'indice  $n=1,4$ . Les différents pics des modes LSPR se convoluent à cause de la largeur des pics d'extinction.* B : *Image obtenue par microscopie électronique à balayage de nano bâtonnets de nickel réalisé par lithographie électronique.*

**Protocole utilisé** Le substrat de silice est tout d'abord lavé dans bain de "decon 90" aux ultrasons pendant 10 minutes. S'ensuit un bain de rinçage à l'eau déminéralisée afin de retirer au maximum les restes de "decon 90". Nous relavons ensuite le substrat aux ultrasons dans un mélange 50/50 acétone/isopropanol, afin de ramollir et de retirer tous résidus organiques, enfin, vient encore un bain de rinçage dans un bain d'isopropanol aux ultrasons.

Nos conditions expérimentales pour la réalisation de la couche de résine sont : un mélange à 30 g/l de PMMA dans du MIBK, une vitesse de rotation de 3000 rpm, une accélération de 4000 rpm.s<sup>-1</sup> et un temps de rotation de 30 secondes. Ceci nous permet d'obtenir une épaisseur finale d'environ 200 nm d'épaisseur de résine. L'épaisseur du masque doit être au minimum d'environ 3 fois l'épaisseur de métal déposé lors de la phase d'évaporation. Après l'étape de la tournette, nous faisons sécher l'échantillon à 175°C pendant 15 minutes sur une plaque chauffante afin d'évaporer tout le solvant et de ne laisser que la résine sur le substrat

L'évaporation de la couche de conduction en aluminium ne doit pas être réalisée dans un évaporateur électronique, mais dans un évaporateur thermique. Dans le cas contraire, des électrons restent bloqués dans

l'aluminium déposé et créent un potentiel à la surface de l'échantillon, ce qui empêche le repérage des zones à lithographier par MEB à cause du phénomène de charge. L'épaisseur choisie pour cette couche est de 20 nm car une épaisseur plus faible est trop fragile et se fissure dans le MEB.

Pour réaliser les formes de bâton dans le masque, nous avons choisi de faire une seule exposition linéaire élevée, plutôt qu'une exposition surfacique. En effet, une exposition linéaire unique permet de limiter la diffusion des électrons sur les côtés des objets et génère des bords mieux définis. Nous avons ainsi établi le courant de lithographie à 1300 pC/cm (pico Coulomb par centimètres).

Les durées des bains du développement sont de 1 minute pour le bain de KOH et de 75 secondes pour le bain de MIBK/IPA.

Ce protocole nous permet de réaliser des nanoparticules de 20 nm de largeur au minimum et de 10 à environ 75 nm d'épaisseur.

## Résultats des lithographies

**Particules obtenues** La lithographie nous a permis d'obtenir des échantillons avec des particules très bien définies, quasiment sans dispersion de taille, comme on peut le voir sur la Figure 3.13 B. Cependant, leur géométrie ne correspond pas à des parallépipèdes rectangles. Tout d'abord, nous pouvons noter que les extrémités sont fortement arrondies, comme pour la très grande majorité des nanoparticules obtenues par lithographie électronique. Ensuite la section des particules n'est pas rectangulaire, mais légèrement elliptique. Enfin, l'évaporation électronique ne permet pas de déposer atome par atome, mais plutôt des amas qui peuvent parfois atteindre une taille de plusieurs nanomètres. Ceci entraîne une forte granulosité, visible à la surface des particules. Toutes ces variations entraînent de légères différences d'une particule à l'autre, mais les caractérisations optiques sont réalisées sur un ensemble de plusieurs centaines de particules, ce qui entraîne une mesure moyenne et noie les imperfections dans le bruit de fond. Du fait de ces mesures sur une large surface, la reproductibilité des échantillons nous permet d'obtenir des spectres exactement identiques pour des particules réalisés en différentes synthèses.

## Stabilité des échantillons

**Observation des surfaces** Contrairement aux particules réalisées par recuit thermique, nous n'avons pas pu observer de coquille à la surface des particules de nickel lithographié. Le nickel s'oxyde obligatoirement au contact de l'oxygène, mais en l'absence d'une catalyse thermique, l'oxydation reste un phénomène mineur pour ce type de procédé du fait de la création d'une couche de passivation à la surface du métal [165].

**Stabilité temporelle** Nous avons également réalisé des mesures optiques sur plusieurs mois (nous n'avons pas réalisé de mesures au-delà de 3 mois). L'absence de variation du signal optique transmis à travers les échantillons nous permet de dire que les particules ne subissent pas de modifications après la fin du procédé, sans doute grâce à la présence de la couche de passivation.

## 3.2 Propriétés optiques des nanoparticules synthétisées

Après avoir présenté les deux techniques qui nous ont permis d'obtenir des nanostructures de nickel, nous allons à présent vous présenter les résultats de leurs caractérisations.

### 3.2.1 Etude des nanoparticules issues des recuits thermiques

#### Evolution spectrale avec la taille de particule

**Décalage attendu du pic d'extinction** Suite aux manipulations de recuit et aux mesures d'extinction sur le banc UV, nous avons pu réaliser des spectres pour plusieurs épaisseurs initiales de film de nickel, comme présenté sur la Figure 3.14. Nous notons que pour les épaisseurs de 5, 10 et 15 nm, l'évolution des spectres est nette. En effet, pour ces trois cas, l'amplitude de l'extinction et le décalage du pic plasmonique vers le rouge augmentent avec l'épaisseur initiale du film et donc avec la taille de particule. En effet, les valeurs d'extinction passent de 0,28 à 0,36 puis à 0,43. De même, sans déconvolution des pics LSPR et de la transition interbande, le pic LSPR passe de 296 nm à 305 nm puis à 329 nm.

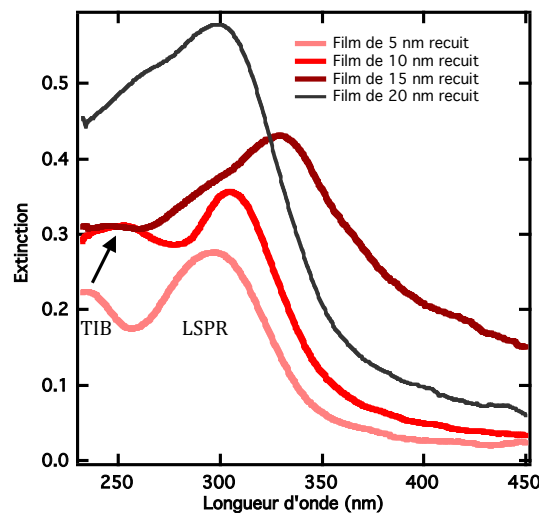


FIGURE 3.14 – Spectres présentant l'évolution de l'extinction des particules. Les courbes sont ici notées en fonction de l'épaisseur initiale du film métallique. Nous observons le décalage du pic LSPR avec l'augmentation de l'épaisseur initiale de Ni. La flèche noire indique le décalage de la transition interbande (IBT)

Cependant, nous notons que pour le cas de l'épaisseur initiale de 20 nm, malgré une augmentation de l'extinction, on observe un retour du pic plasmonique vers l'UV. Trois considérations sont à faire dans le cas de ce type d'échantillon. Tout d'abord, nous sommes censés obtenir des particules de diamètre plus important, ce qui devrait normalement entraîner un décalage du pic vers les plus grandes longueurs d'onde. Ensuite, comme nous l'avons vu lors des observations MEB pour les mesures de particules, les particules sont très proches les unes des autres, ce qui pourrait entraîner un couplage et donc également un décalage du pic vers le rouge. Cependant, comme nous l'avons noté lors des observations MEB un grand nombre de particules sont collées les unes aux autres. Ceci peut entraîner un comportement proche du film métallique de nickel d'origine, comme celui présenté sur la Figure 3.5. Nous supposons donc que les objets synthétisés avec une épaisseur de nickel de 20 nm sont radicalement différents de ceux créés avec de plus faibles épaisseurs. Nous excluons donc ces particules lors des analyses optiques des nanoparticules du fait du grand nombre de phénomènes en présence.

**Phénomène de couplage plasmon/interbandes** On peut observer sur la Figure 3.14 une modulation de la transition interbande, représentée par une flèche noire, aussi bien en intensité qu'en position par rapport aux longueurs d'onde. La transition interbande est directement liée aux propriétés physiques du matériau massif. La nanostructuration ne devrait pas influencer le phénomène de transition interbande. Pour une meilleure visibilité

de ce phénomène, nous avons effectué la déconvolution des transitions interbandes pour les épaisseurs de 5, 10 et 15 nm, que l'on peut voir sur la Figure 3.15. Nous observons ainsi que pour les épaisseurs croissantes, la transition interbande passe de 235 nm à 247 nm pour ensuite revenir à 246 nm.

La réponse à ce phénomène nous a été apportée par les récents travaux de Dmitriev et al sur l'existence d'un couplage entre la résonance plasmon du nickel et sa transition interbande [172].

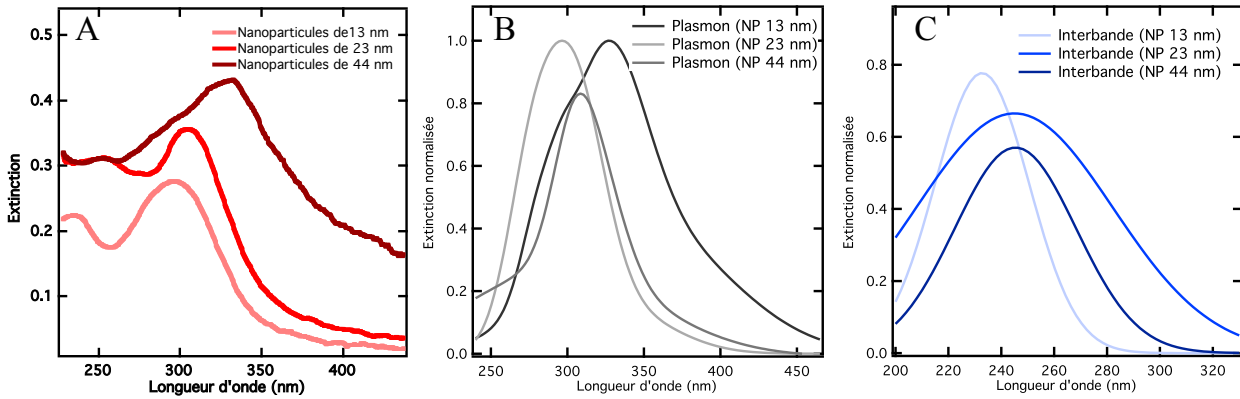


FIGURE 3.15 – Graphiques représentant les courbes d'extinction obtenues sur les particules de nickel. Les courbes brutes sont visibles sur le graphique A. Le phénomène de couplage plasmon interbande et visible par déconvolution des pics plasmoniques sur le graphique B et des pics correspondant à la transition interbande du nickel sur le graphique C

### Le couplage plasmon / transition interbande

**Principe du couplage plasmon / interbande** D'une manière générale, les résonances LSPR et les transitions interbandes n'ont aucune interaction. Il existe des cas où les deux phénomènes ont la même énergie d'absorption, par exemple pour de petites particules d'or de 1 à 5 nm de diamètre (début de recouvrement de l'interbande et du plasmon à environ 2,5 eV) ou encore pour de grosses particules d'aluminium d'environ 300 nm de diamètre (recouvrement de l'interbande et du plasmon à environ 1,5 eV). Dans la plupart des cas, il n'existe aucune interaction entre ces deux phénomènes. Dans le cas du nickel, avec des conditions particulières, il est possible d'observer un phénomène de couplage entre le plasmon et la transition interbande du nickel. En effet, la transition interbande peut être considérée comme un oscillateur, à l'instar de la LSPR. Dans le cas du nickel, un recouvrement d'énergie des deux phénomènes, entraîne un phénomène s'apparentant à un couplage fort provoquant un splitting de Rabi et donc une valeur d'énergie interdite [172]. Lorsque les deux énergies sont très proches l'une de l'autre, le phénomène de splitting se manifeste donc par une décroissance de l'absorption à l'emplacement même du croisement de ces deux énergies. On observe ainsi le déplacement des pics plasmoniques et de transition interbande, comme cela a été représenté sur la Figure 3.16.

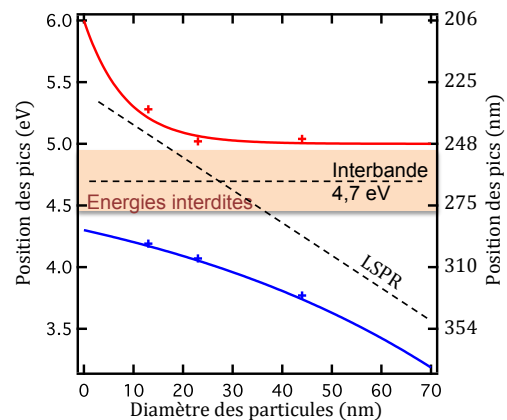


FIGURE 3.16 – Représentation de la mobilité du pic d'extinction des transitions interbandes due au couplage plasmon / interbande. Le couplage crée une bande d'énergie interdite autour de laquelle évoluent les pics d'extinction de la LSPR (bleu) et des transitions interbandes (rouge).

**Progression du couplage par modification de taille ou d'indice** L'élaboration par recuit de films de nickel sur un substrat de quartz est donc particulière, car les seules épaisseurs de film (entre 5 et 15 *nm*) avec lesquelles il est possible de synthétiser des nanoparticules sont également celles qui permettent d'obtenir la taille adéquate pour observer le début du phénomène de couplage entre le plasmon du nickel et son interbande. En effet, comme nous l'avons remarqué précédemment, on observe par déconvolution des pics, visibles sur les graphiques B et C de la Figure 3.15, une diminution du pic de transition interbande. Ceci signifie que le couplage augmente d'intensité. L'impossibilité d'obtenir des nanoparticules de taille supérieure par ce procédé nous empêche d'observer le phénomène de découplage, comme celui caractérisé par A. Dmitriev et al[172]

Il est donc possible de faire varier ce phénomène par modification de la taille des particules. Cependant, comme présenté dans les travaux de C. Langhammer, il suffit d'une modification de l'énergie de la LSPR, qui peut être obtenue soit comme nous l'avons vu sur nos particules, par modification de la taille, soit par modification de l'indice optique environnant les particules. Dans ses travaux C. Langhammer utilise un dépôt de  $SiO_2$  à la surface des particules de Ni pour modifier l'indice environnant. Dans notre cas, nous verrons que la modification d'indice n'est pas possible et que ce sont les dimensions des particules et la coquille d'oxyde qui gouvernent le phénomène.

## Calculs théoriques

**Calcul préliminaire par la théorie de Mie** Selon la théorie de Mie, lorsque la taille d'une particule est modifiée, la gamme spectrale absorbée ou diffusée par la particule subit également une modification [173]. Si l'on considère le cas d'une sphère, lorsque le diamètre de celle-ci augmente, les sections efficaces d'absorption et de diffusion augmentent avec le volume de la sphère, l'extinction optique de cette particule subit donc un décalage vers les grandes longueurs d'onde. Nous avons réalisé une série de calculs numériques à l'aide de la théorie de Mie. Cependant, les résultats obtenus ne convergent pas. En effet, comme nous pouvons le voir sur la Figure 3.17, pour des diamètres similaires et un environnement d'indice optique moyen équivalent aux expérimentations, les expérimentations et les simulations ne donnent pas les mêmes positions des pics d'extinction. Ces divergences de résultats peuvent avoir plusieurs origines. Tout d'abord, la simulation par la théorie de Mie nous impose de considérer une sphère parfaite, alors que, comme nous l'avons vu précédemment, nos particules se présentent probablement comme des demies sphères. Ensuite, l'épaisseur de coquille a été fixée à la valeur moyenne issue de l'ajustement numérique. Il est donc nécessaire de réaliser une série de simulations pour un diamètre donné de particules en faisant varier l'épaisseur de la coquille d'oxyde pour s'apercevoir de son influence sur les spectres d'extinction (Figure 3.18). Il nous sera donc difficile de faire converger nos résultats avec des simulations du fait de la grande distribution de taille des particules synthétisées et des fortes variations de l'épaisseur de la coquille d'oxyde. On peut ainsi voir que nos spectres correspondent plus à la présence d'une coquille d'environ 3 *nm* qu'à une coquille de 7 *nm*, comme mesuré précédemment.

**Recherche des tendances par la théorie de Mie** Malgré l'impossibilité de recouper nos résultats avec cette théorie, nous avons cependant tenté de retrouver les tendances d'évolution des spectres d'extinction. A cette fin, nous avons considéré une gamme de sphères munies d'une coquille d'oxyde plus fine que celles établies par nos observations. Les calculs réalisés par la théorie de Mie avec ces considérations pour un diamètre variable de particule et une coquille fine nous donnent des résultats fort intéressants (Figure 3.19). En effet, comme on peut voir sur ce graphique, les tendances d'évolution des pics de transition interbande (Figure 3.19 B) et

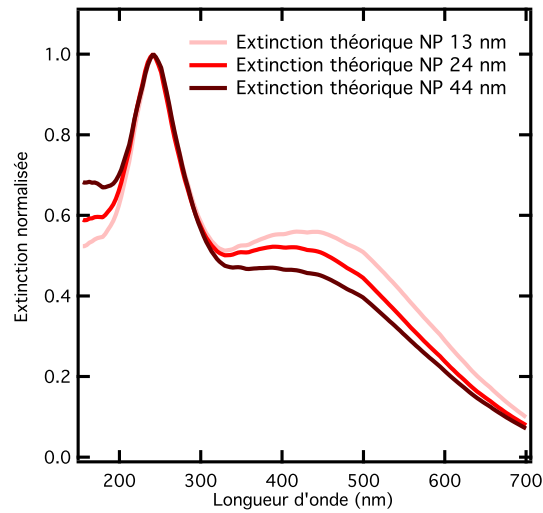


FIGURE 3.17 – Extinction théorique de nanoparticules de nickel de 14, 24 et 44 nm de diamètres munies d'une coquille de 1, 2,5, 2,5 et 7,5 nm respectivement. Ces simulations ont été réalisées par la théorie de Mie et les résultats ont été normalisés pour une meilleure lisibilité.

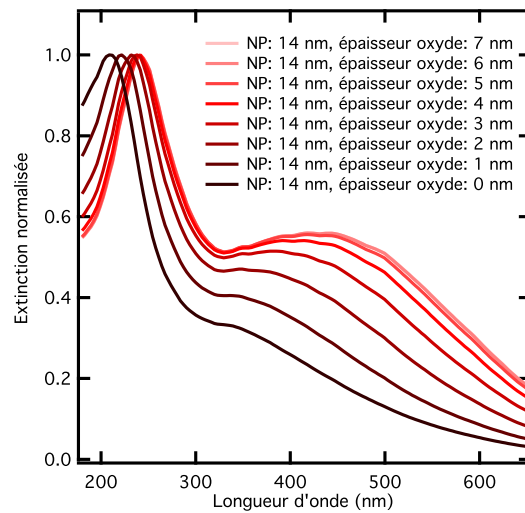


FIGURE 3.18 – Extinction théorique de particules de 14 nm de diamètre avec variation de l'épaisseur de la coquille d'oxyde de nickel. Les spectres ont été normalisés pour une meilleure lisibilité.

plasmonique (Figure 3.19 C) suivent exactement la même évolution que pour les expérimentations (Figures 3.14 B et C). On peut notamment noter le décalage vers le rouge de la transition interbande et sa décroissance. Ainsi, même s'il ne nous est pas possible de recouper totalement nos résultats avec la théorie, l'évolution de nos spectres d'extinction se retrouve tout de même avec la théorie de Mie. De plus, ceci nous permet de supposer une épaisseur de coquille pour chacune des tailles de particules. Ainsi, pour les particules de 13 ; 23 et 44 nm, la coquille ferait en moyenne 1, 2,5 ; 2,5 et 7,5 nm, respectivement. Nous pouvons ainsi recouper nos résultats théoriques et expérimentaux pour les particules de 44 nm (environ 7 nm mesurés par MEB et 7,5 nm calculés par la théorie de Mie).

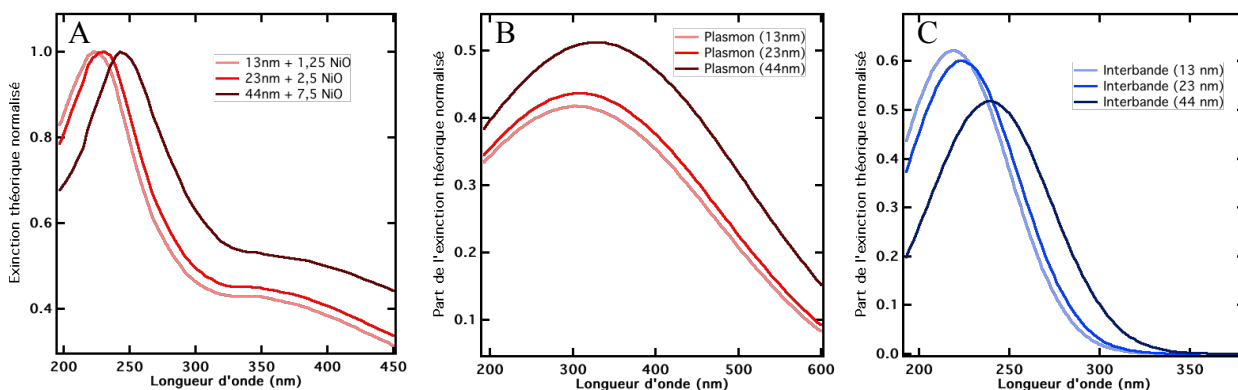


FIGURE 3.19 – Spectres d’extinction théoriques normalisés, obtenus par la théorie de Mie (graphique A). Le diamètre des particules sont de 13 ; 23 ; et 44 nm. L’épaisseur de la coquille est fixée à 1,25 ; 2,5 et 7,5 nm. Sur les graphiques (B) et (C) nous pouvons voir les déconvolutions respectives des pics plasmoniques et de la transition interbande du nickel, issues des spectres théoriques.

### 3.2.2 Propriétés optiques des nanobâtonnets de nickel

#### Le contrôle de la résonance

**L’influence de la modification de taille** Comme attendu, l’allongement de la taille des nanobâtonnets entraîne un décalage du spectre d’extinction mesuré. Comme on peut le voir sur la Figure 3.20 A, plus les particules sont longues, plus l’amplitude d’extinction est importante et se décale vers les hautes longueurs d’onde. Ces spectres bruts restent cependant peu lisibles du fait de la superposition des deux résonances des nanobâtonnets. Il devient donc nécessaire d’utiliser un faisceau incident polarisé afin de n’exciter qu’un seul mode à la fois.

On peut donc voir sur les spectres d’extinction représentés sur la Figure 3.20 les composantes LSPR de l’axe transversal (B) et du rapport longueur / largeur (C) des nano bâtonnets. Les composantes transverses sont situées dans le domaine de l’ultra violet, ce qui correspond avec les résultats obtenus lors de l’étude précédente. Nous remarquons nettement l’augmentation de la valeur d’extinction, du fait de l’augmentation de la section efficace d’extinction. Il nous est malheureusement impossible de déterminer la position du pic plasmonique correspondant. On voit cependant très bien l’évolution des pics correspondant à la résonance du rapport longueur / largeur allant de l’UV pour les bâtonnets de 60 nm, à environ 400 nm pour les bâtonnets de 80 nm, puis 510 nm et enfin à 600 nm pour les particules de 120 nm de longueur. Ceci nous permet donc de savoir que pour les études suivantes, les particules devront faire au moins 100 nm de longueur pour pouvoir les étudier dans le domaine du visible.

**L’absence du couplage plasmon / interbande** Du fait de la position des pics de résonance plasmoniques au-delà de 300 nm, nous notons l’absence de couplage plasmon interbande sur ces particules. Il serait nécessaire de synthétiser des particules cylindriques dont la taille serait comprise entre 60 et 150 nm pour pouvoir visualiser ce type de couplage sur des objets lithographiés [172].

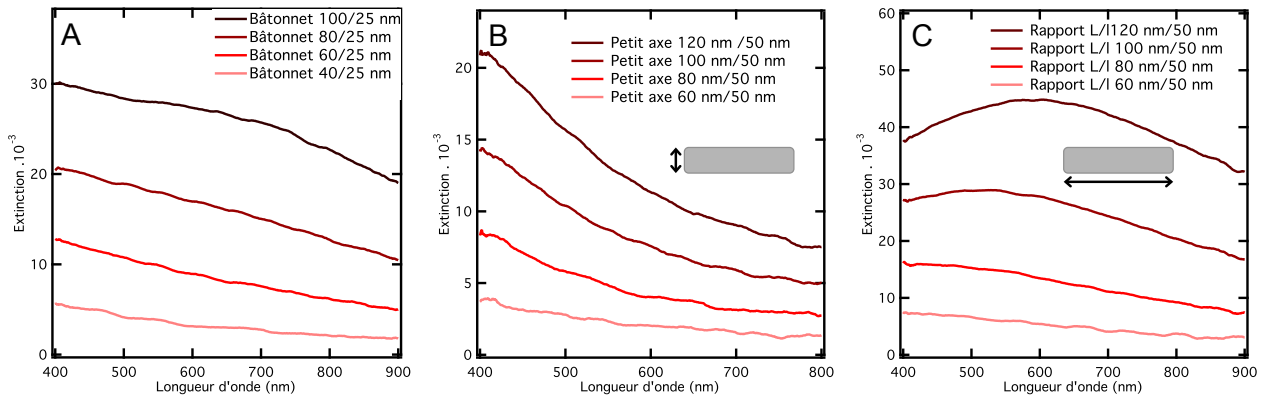


FIGURE 3.20 – Spectres d’extinction obtenus sur différents nano bâtonnets de nickel réalisés par lithographie électronique. En A les spectres d’extinction de nanobâtonnet de nickel de 25 nm d’épaisseur, de 50 nm de large sur 60, 80, 100, 120 nm de long. En B, les spectres correspondant à l’extinction du petit axe de nano bâtonnet de 50 nm de large et de 120, 100, 80 et 60 nm de longueur. En C, les spectres correspondant à l’extinction du rapport longueur / largeur des mêmes nano bâtonnets.

### 3.3 Discussion sur les deux méthodes

#### 3.3.1 Comparatifs des avantages et inconvénients

**La facilité de mis en oeuvre et la reproductibilité** Les deux méthodes se caractérisent par des avantages et des inconvénients, que ce soit du point de vue méthode ou résultats. Tout d’abord, la fabrication par recuit est très facile à réaliser. En effet, l’étape la plus longue et la plus complexe consiste en l’évaporation du film de nickel. En plus de sa facilité, elle est très rapide et peu couteuse. A l’opposé, la lithographie électronique comporte un grand nombre d’étapes. Chacune d’entre elles nécessite précision et minutie. C’est de plus un procédé couteux du fait de la nécessité de réaliser plusieurs évaporations, ainsi que par l’utilisation d’un microscope électronique à balayage. Si l’on considère la reproductibilité des échantillons, nous avons pu remarquer certaines incohérences spectrales inexplicables sur plusieurs échantillons de recuits. En revanche, les résultats issus de la lithographie présentent une reproductibilité parfaite. Enfin, la dispersion en taille et en forme des particules sur un même échantillon est bien entendu bien meilleure sur les échantillons lithographiés. Comme nous avons pu le voir précédemment, les recuits présentent une forte dispersion en taille et en épaisseur de coquille, tandis que les bâtonnets lithographiés sont tous très semblables les uns par rapport aux autres. Malgré la dispersion en taille, nous remarquons quand même que les pics LSPR obtenus sur les particules recuites sont bien plus nets que pour celles obtenues par lithographie.

**Le choix de forme et de taille** La lithographie présente un avantage majeur par rapport au recuit la possibilité de choisir la forme et la taille des objets nous permet tout d’abord de nous affranchir du couplage plasmon-interbande lors des analyses spectrales. C’est également un moyen facile pour réaliser une analyse sur un large échantillonnage de taille d’objets. Comme nous l’avons vu, sur un même échantillon, il est possible d’obtenir plusieurs tailles d’objet avec une forme de particules parfaitement maîtrisée.

**La qualité et la localisation des plasmons sur le spectre optique** Enfin, le dernier paramètre à considérer est la qualité du signal optique obtenu. Dans les deux cas, le rapport signal/bruit nous permet de lire correctement la position des pics plasmoniques grâce à un affinage mathématique du signal par le biais d’un filtrage numérique



de type Stavizky-Golai. Cependant, la largeur à mi-hauteur des signaux est meilleure dans le cas des particules obtenues par recuit. Malgré une plus grande dispersion en taille, les particules recuites sont suffisamment petites pour générer une extinction plus fine que les particules lithographiées.

### **3.3.2 Choix du type de procédé pour la suite de l'étude**

**Les avantages de la lithographie** Bien que le recuit soit aisé, moins couteux et qu'il génère des pics d'extinction plasmonique de plus haut facteur de qualité, la lithographie électronique nous semble être le moyen de fabrication le plus adapté à une étude en plasmonique hybride. Tout d'abord, nous pouvons nous affranchir du couplage plasmon/transitions interbande. Il est facilement possible de modifier la taille des particules à étudier. Enfin le choix de la forme et la possibilité de coupler la couche de nickel avec un autre matériau offrent une large gamme de déclinaisons d'analyse. Ce procédé va clairement nous permettre d'étudier les possibilités qu'offre le nickel pour la plasmonique active.

# PLASMONIQUE HYBRIDE, INFLUENCE THERMIQUE ET MAGNÉTIQUE

## 4.1 Magneto-plasmonique

### 4.1.1 Introduction

Comme nous l'avons souligné lors de l'introduction, la majeure partie des travaux en magnéto-plasmonique tend à amplifier et améliorer les effets magnéto-optiques présents à l'échelle macroscopique tels que l'effet Kerr ou l'effet Faraday. Cependant, le passage à l'échelle nanométrique n'est-il pas à même de créer de nouveaux effets magnéto-optiques ? Au cours de ce chapitre, nous allons sonder nos nanostructures et tenter d'observer un effet des champs magnétiques statiques sur les valeurs d'extinction des LSPR. Nous utiliserons également ce chapitre comme levier pour aborder une autre plasmonique hybride, à base de température.

#### **Etude des propriétés magnétoplasmoniques de nanoparticules monométalliques**

Dans un premier temps, nous avons testé les particules de nickel dont l'élaboration par recuit de film mince est exposée dans le précédent chapitre. Nous avons réalisé des mesures pour toutes les tailles de particules que nous avons pu créer et pour deux directions de champ magnétique appliqué (transverse et perpendiculaire par rapport à l'échantillon). Cependant aucune influence notable des champs magnétiques appliqués n'a été relevée. Nous avons alors appliqué un protocole similaire à celui d'une autre équipe de recherche [86] qui consiste à influencer des particules plasmoniques par la présence d'un film ferromagnétique soumis à un champ magnétique. Nous avons donc réalisé des dépôts de nanoparticules d'or sur, sous voir pris en sandwich entre deux films minces de nickel, mais sans résultats. Nous avons alors choisi d'établir notre propre protocole, mettant en jeu des particules lithographiées bimétalliques d'or et de nickel. Cependant avant ces expérimentations, des mesures ont été réalisées sur des particules lithographiées de forme et de dimension similaires, mais mo-

nometallique. Que ce soit dans le cas de l'or ou du nickel pur, aucun effet magnéto-plasmonique influençant l'extinction optique des particules n'a été mesuré. Il convient donc de dire que ces métaux seuls à ces dimensions n'ont pas d'activité magnéto-optique influençant directement l'extinction optique. Mais qu'en est-il d'une association de ces deux métaux sous forme de nanoparticules bicouches ?

## 4.1.2 Fabrication des nanoparticules et procédé expérimentaux

### Fabrication de particules par lithographie électronique

Nous parlions des différents types de synthèses de nanoparticules dans le chapitre de bibliographie. Suite à notre étude sur le procédé de recuit de films de nickel, nous avons choisi d'utiliser la lithographie électronique pour correctement cibler les longueurs d'onde d'extinction dans le domaine des longueurs d'onde visibles. Dans un premier temps, nous avons réalisé des particules d'or ou de nickel, puis bimétalliques Au sur Ni. Les particules font  $50\text{ nm}$  de largeur pour une longueur variant entre  $100$  et  $200\text{ nm}$ . Nous avons arbitrairement fixé les épaisseurs de métaux à  $25\text{ nm}$ , pour atteindre une épaisseur totale de  $50\text{ nm}$  dans le cas des particules bimétalliques. Le pas du réseau de particule est toujours de  $250\text{ nm}$  dans l'alignement du petit axe des bâtonnets et de  $330\text{ nm}$  pour le grand axe. Dans chaque cas, les nanoparticules nécessitent une couche d'accroche de chrome de  $2\text{ nm}$  afin d'assurer l'adhérence des objets sur le substrat. Des particules bimétalliques Ni sur Au ont également été synthétisées, cependant, la couche d'or étant prise en sandwich entre la couche d'accroche et celle de nickel, sa réponse optique est fortement atténuée. Nous avons donc choisi d'utiliser uniquement la première configuration (Au sur Ni).

### Le montage expérimental et l'application de champs magnétiques

Les mesures optiques de ce chapitre ont été effectuées sur le banc optique en lumière visible, présenté dans le premier chapitre. Nous avons pu installer différents dispositifs magnétiques sur la platine motorisée du microscope. Les champs magnétiques appliqués par ces différents dispositifs ont été mesurés à l'aide d'un tesla-mètre "GM07" provenant du fabricant "Hirst Magnetics", muni d'une sonde "PT5048" du même fabricant. Ce tesla-mètre possède plusieurs gammes de mesures, nous avons utilisé la plus large, allant de  $0$  à  $3\text{ T}$  avec une sensibilité de  $1\text{ mT}$  car la seconde gamme de mesure ne dépasse pas  $300\text{ mT}$ , ce qui est trop faible pour nos champs magnétiques maximums. Les différentes mesures ont permis la calibration des dispositifs pour ensuite déduire l'influence de l'intensité des champs sur nos particules.

Le premier dispositif, visible sur la Figure 4.1 B permet d'appliquer des champs magnétiques dont l'intensité peut être contrôlée de  $10$  à environ  $310\text{ mT}$ . Les lignes de champs issues d'un tel dispositif sont transverses à l'échantillon, comme illustré sur la Figure 4.1 A. La variation d'intensité du champ magnétique est induite par la modification de l'entrefer entre deux aimants permanents. Ces deux aimants sont montés sur vis et une réduction de l'entrefer entraîne une augmentation du champ magnétique comme nous le présentons sur la Figure 4.1 B. L'échantillon sera systématiquement installé au centre de l'entrefer. Nous avons donc effectué une série de mesure du champ magnétique à cette position pour calibrer les expérimentations. L'évolution du champ magnétique en fonction de l'espacement est visible sur la courbe C de la Figure 4.1. Pour l'obtention des champs les plus importants, la forte réduction de l'entrefer nécessite l'utilisation d'échantillon de taille réduite. Ainsi les lamelles utilisées ne doivent pas excéder  $5\text{ mm}$  de côté pour ces applications.

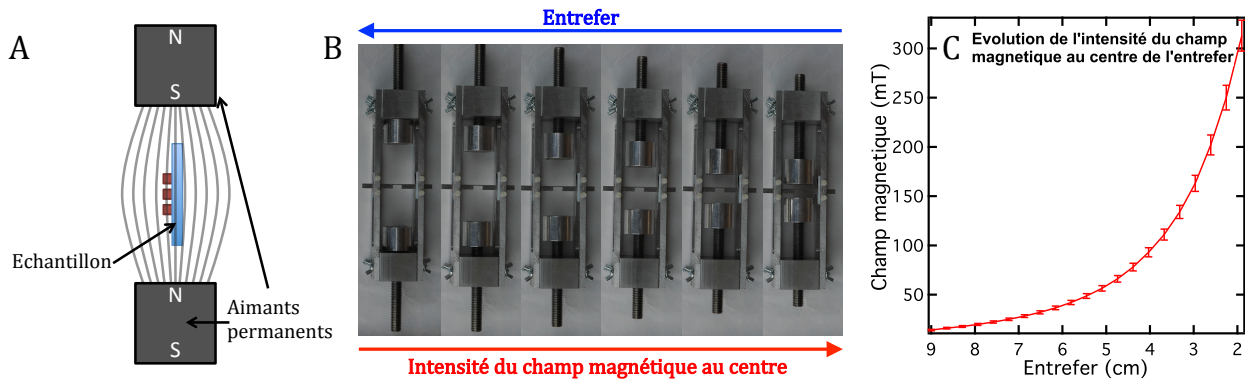


FIGURE 4.1 – A : Schéma du principe d'application d'un champ magnétique transverse à l'échantillon par des aimants permanents. B : Exemple de variation du champ magnétique sur notre dispositif expérimental par modification de l'entrefer entre les deux aimants permanents. C : Courbe représentant l'évolution du champ magnétique au centre du dispositif en fonction de la séparation entre les deux aimants.

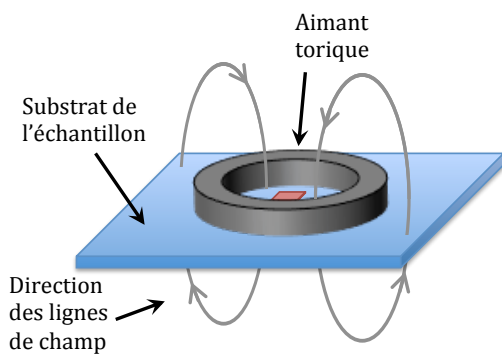


FIGURE 4.2 – Schéma du principe d'application d'un champ magnétique perpendiculaire à l'échantillon par un aimant permanent. L'aimant est simplement posé directement sur l'échantillon.

Le second dispositif consiste simplement à l'application d'aimants permanents toriques, directement sur l'échantillon. Cette application peut paraître très simple, mais elle permet l'utilisation de champs importants et une direction des lignes de champ perpendiculaire à l'échantillon, comme nous l'avons présenté sur la Figure 4.2. Avec ce type d'application, il n'est pas possible de faire varier le champ appliqué sans également modifier la direction des lignes de champs par rapport à l'échantillon. Il est donc nécessaire de changer l'aimant permanent pour modifier le champ sans désorienter la direction des lignes de champ d'une mesure à l'autre. Par l'achat de différents aimants, nous avons pu appliquer des champs magnétiques de 0 T en l'absence d'aimant, de 60, 125, 145 et 150 mT.

Dans les deux configurations de champ magnétique (transverse ou perpendiculaire à l'échantillon), nous avons observé diverses modifications de la densité optique lors des mesures d'extinction. Nous attribuons ces modifications principalement aux différences de diffusions entre les références nécessaires à chacune des mesures de spectre d'extinction. Ainsi, chacun des légers décalages d'intensité lumineuse de chaque référence génèrera une légère baisse de la densité optique, sans pour autant modifier la position spectrale des pics d'extinction. De ce fait, nous analyserons uniquement la position spectrale des pics et non pas leur intensité.

### Comparaison de nanobâtonnet d'or, de nickel et d'or/nickel.

Nous présentons ici une étude sur les propriétés plasmoniques de NPs bimétalliques Au/Ni, constituées d'une couche de nickel déposée sur substrat de verre et recouvert d'une couche d'or. Pour comparaison, nous avons synthétisé des NPs de tailles similaires, mais monométalliques (Au seul et Ni seul). Dans un premier temps, nous avons comparé les spectres d'extinction de ces trois différents objets (Au, Ni et Au/Ni) pour des formes et des dimensions identiques comme présentées sur le schéma de la Figure 4.3 A, (25 nm d'épaisseur

pour chaque métal, 50 nm de largeur d'objet et 145 nm de longueur, le pas du réseau de nanoparticule est de 250 nm pour le petit axe des objets et 330 nm pour le grand axe). Comme on peut s'y attendre, les objets d'or et de nickel ont des réponses optiques extrêmement différentes. Mais pour les particules bimétalliques, nous nous attendions à avoir un spectre d'extinction grossièrement équivalent à la somme des deux spectres issus des objets monométalliques. Cependant, comme on peut le voir sur la Figure 4.3 B. Les particules bimétalliques se comportent comme un nouvel objet plutôt que comme la somme de deux autres. Pour retrouver le spectre d'extinction de ce nouvel objet, il est nécessaire d'utiliser un outil de simulation basé sur le modèle de Drude et d'utiliser les constantes optiques des différents métaux. Dans notre cas, le professeur Alexander Govorov de l'université d'Ohio a utilisé les constantes issues des recherches d'Edward D. Palik [174] pour simuler un réseau de nanoparticules de 145 nm de long composées de 25 nm d'or sur 25 nm de nickel et déposées sur un substrat de  $SiO_2$ . Les résultats de ces simulations sont présentés sur la Figure 4.3 C. Même si ces simulations se rapprochent des résultats expérimentaux, nous observons la présence d'un décalage entre les résultats expérimentaux et théoriques, notamment pour le nickel seul et pour l'assemblage or/nickel avec un décalage d'environ 100 nm. Nous notons donc la difficulté de retrouver les spectres de tels objets pour de simples spectres d'extinction. Étant donné que nous voulons complexifier le système par l'utilisation de champs magnétiques, retrouver nos résultats par la simulation deviendrait trop compliqués. Considérant les résultats que nous allons présenter dans ce chapitre, nous ne pourrions pas constamment réaliser des simulations pour comparer et vérifier nos résultats expérimentaux. A titre indicatif, nous pouvons voir sur la Figure 4.3 D, une carte du champ électrique simulé autour d'un nanobâtonnet à la longueur d'onde de la résonance LSPR. On peut voir sur cette carte que l'interface or/nickel n'a qu'un très faible effet sur le champ, visible au milieu des côtés du nanobâtonnet.

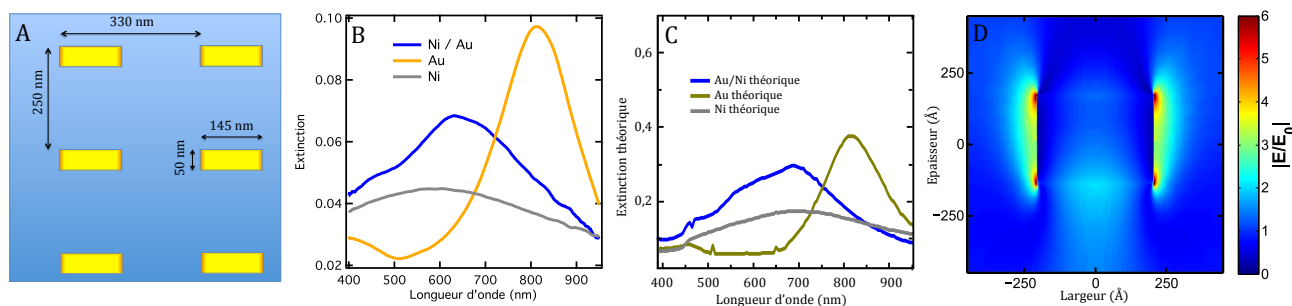


FIGURE 4.3 – A : Schéma représentant les dimensions des nanostructures à l'origine des spectres suivants. B : Spectres d'extinctions expérimentales de nanobâtonnets de 145 nm de long sur 50 nm de largeur avec 25 nm d'épaisseur pour chaque monocouche métallique. C : Spectre d'extinction théorique de nanobâtonnets de 145 nm de long sur 50 nm de largeur avec 25 nm d'épaisseur pour chaque monocouche métallique. D : Carte représentant le champ électrique simulé autour d'un bâtonnet, pour une énergie correspondant au pic d'extinction présenté sur le graphique B (simulation réalisée par Frédéric Laux).

Pour la suite de l'étude, nous avons effectué des mesures polarisées pour différencier les composantes du spectre d'extinction due au petit axe ( $l$ ) et au ratio grand axe/petit axe ( $L/l$ ). On peut voir sur les Figures 4.3 B et C, que la présence d'une couche de Ni amortit le pic bien défini de l'or. De ce fait le pic correspondant au ratio  $L/l$  reste visible et facile à étudier, mais nous aurons sans doute des difficultés à identifier clairement le pic correspondant au petit axe des bâtonnets du fait de sa faible intensité et sa grande largeur spectrale, déjà visible sur la Figure 4.3 B. En guise de référence, nous avons dressé sur la Figure 4.4 A, les spectres d'extinction

de nanobâtonnets de 80, 100, 120 et 145  $nm$  de longueur pour 50  $nm$  de largeur et une épaisseur de 25  $nm$  de nickel sous 25  $nm$  d'or. Sur les Figures 4.4 B et C, nous pouvons voir les spectres d'extinction avec une lumière polarisée respectivement selon le grand axe et le petit axe des bâtonnets. Nous pouvons ainsi observer l'extinction due à la résonance LSPR correspondante au rapport ( $L/l$ ) sur la Figure 4.4 B et l'extinction due à la résonance LSPR correspondant à la largeur ( $l$ ) sur la Figure 4.4 C.

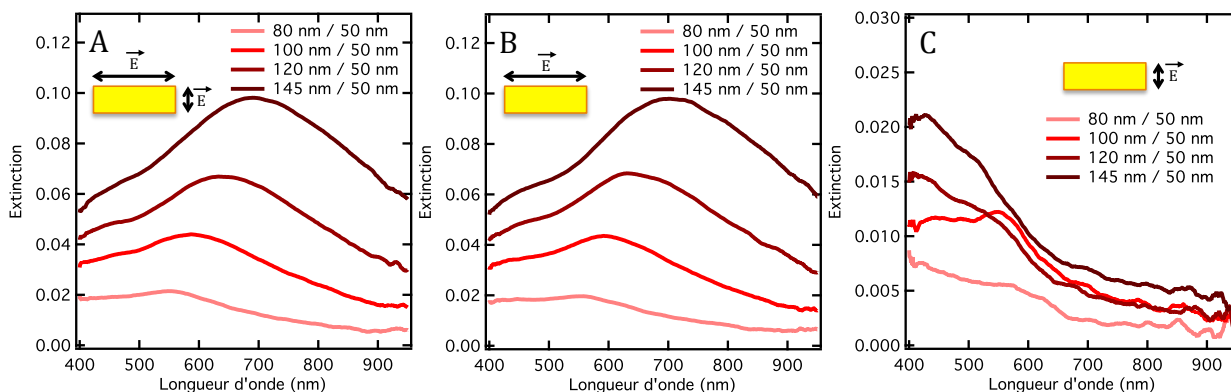


FIGURE 4.4 – A : Spectres d'extinction de nanobâtonnets de 80, 100, 120 et 145  $nm$  de longueur pour 50  $nm$  de largeur et une superposition de 25  $nm$  de nickel sous 25  $nm$  d'or. B : Spectres d'extinction des mêmes objets obtenus avec un faisceau polarisé dans la même direction que le grand axe des bâtonnets. C : Spectres d'extinction des mêmes objets obtenus avec un faisceau polarisé dans la même direction que le petit axe des bâtonnets.

### 4.1.3 Vérification de l'activité magnéto-optique de nos particules

#### Moyens de caractérisation magnéto-optiques

Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre bibliographique, dans la plupart des études magnéto-optiques, le meilleur moyen de caractérisation consiste en l'étude de la rotation ou de l'ellipticité de la polarisation du faisceau transmis ou réfléchi sur l'échantillon [175]. Une rotation de la polarisation ou une transformation d'une polarisation circulaire en polarisation ellipsoïdale signifie la présence d'un effet magnéto-optique Kerr ou Faraday. Dans notre cas, nous essaierons d'identifier un effet magnéto-plasmonique non pas en étudiant la polarisation des faisceaux transmis, mais en déterminant si les spectres d'extinction optique de nos échantillons sont modifiés par la présence d'un champ magnétique externe.

#### Mesures de polarisation

Dans un souci de concordance avec les précédents travaux en magnéto-plasmonique et pour effectuer une vérification plus classique de l'activité magnéto-optique de nos particules, nous avons étudié les transformations de polarisations incidentes. Notre laboratoire n'étant pas équipé des moyens techniques habituels à ce type d'étude (cryostat muni de bobines, d'un polariseur et d'un analyseur) et notre équipe n'étant ni formé ni habitué à ce type d'étude, nous avons fait étudier un échantillon type à Gervasi Herranz et Rafael Cichelero de l'institut de science des matériaux de Barcelone "Laboratory of Multifunctional Oxides and Complex Structures, Institut de Ciència de Materials de Barcelona ICMAB-CSIC". Cette collaboration nous permet de savoir si nos échantillons présentent déjà un intérêt en magnéto-optique classique tout en nous permettant de nous concentrer sur l'étude de l'extinction optique de nos particules.

Ces mesures n'ont été effectuées que sur un seul échantillon type, tout d'abord par ce que nous ne cherchons pas à amplifier une activité MOKE, mais surtout, car ce type de mesure nécessite des zones de mesure importante ( $\approx 1 \text{ mm}^2$ ) et nos particules étant obtenues par lithographie électronique, il a été nécessaire de réaliser une lithographie sur une surface d'un  $\text{mm}^2$  contre 100 à 1000  $\mu\text{m}^2$  habituellement. Pour un échantillon avec une densité de surface de particule (Surface occupée par les NPs / surface totale de la nanostructure) similaire à la nôtre ( $\approx 0,09 \mu\text{m}^2$  de surface de particules par  $\mu\text{m}^2$  d'échantillon) pour l'exposition aux électrons, il est nécessaire d'utiliser un MEB pendant une trentaine d'heures. Nous avons donc restreint cette étude à un seul échantillon. Suite à des mesures préliminaires, nous avons choisi de réaliser des particules de 150 nm de longueur et de conserver les autres dimensions, précisées précédemment sur la Figure 4.3 A.

A l'issue de ces mesures de polarisation, nous avons obtenu la confirmation d'une activité magnéto-optique de nos particules. On peut voir sur la Figure 4.5 les mesures d'ellipticité du faisceau transmis pour deux longueurs d'onde (510 et 564 nm), en fonction du champ magnétique externe appliqué perpendiculairement à l'échantillon. Les mesures d'ellipticité maximale relevée pour ces deux longueurs d'onde sont de  $4 \cdot 10^{-4}$  degré à 510 nm et  $7 \cdot 10^{-4}$  degré à 564 nm. Comme attendu, ces mesures montrent que l'activité magnéto-optique change de régime en fonction de la position de la longueur d'onde testée [176], cette observation ne nous permet pas de lier directement les propriétés LSPR et magnétiques de nos objets. Cependant, elle nous donnent une meilleure idée du potentiel magnéto-optique de ces particules, que nous avons comparé à ceux de la littérature. Toujours pour les longueurs d'onde 510 et 564 nm et avec des champs magnétiques équivalents, nous retrouvons par exemple des valeurs d'ellipticités de respectivement :  $3 \cdot 10^{-4}$  degré et  $9 \cdot 10^{-4}$  degré [77],  $3 \cdot 10^{-2}$  degré et  $4 \cdot 10^{-2}$  degré [177] ou encore de  $5 \cdot 10^{-2}$  degré et  $1,5 \cdot 10^{-1}$  degré [178]. Nous pouvons donc dire que bien qu'elle soit faible, nos valeurs d'ellipticité Kerr correspondent à certains résultats magnéto-optiques de la littérature. Nous avons donc la confirmation d'une activité magnéto-optique "classique" de nos échantillons par la présence d'un effet Kerr. Nous savons donc que ce design de nanostructures est à même de fournir un effet MOKE. A nous désormais de vérifier s'il existe d'autres perturbations magnétiques qui peuvent être utiles au développement d'application des LSPR.

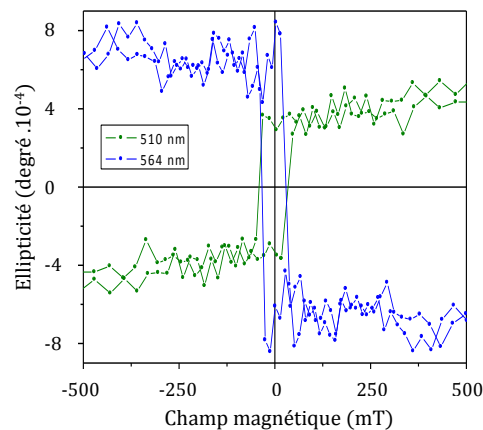


FIGURE 4.5 – Mesure de l'ellipticité Kerr polaire de rods or/nickel de 150 nm de longueur, 50 nm de largeur et 25 nm d'épaisseur de chaque métal.

## Discussion sur l'activité magnéto-optique

Comme nous le disions dans le chapitre bibliographique, de nombreuses études existent sur des structures de plus en plus efficaces pour une activité magnéto-optique. Nous n'avons pas utilisé la construction la plus efficace pour une activité "MOKE", c'est-à-dire une couche de matériaux ferromagnétiques pris en sandwich entre deux couches plasmoniques [179], avec parfois la présence d'un intercalaire diélectrique [180]. Après la vérification de la présence d'un effet Kerr avec nos échantillons dans le paragraphe précédent, nous allons maintenant poursuivre ce travail par la recherche d'un effet magnétique direct sur l'extinction de nos échantillons. Nous souhaitons effectuer ce travail afin d'approfondir les connaissances sur la diversité d'effets magnéto-optiques et d'augmenter le champ d'application du magnétisme en plasmonique.

### 4.1.4 Mise en évidence d'un autre effet magnéto-optique

#### Effet de modification du plasmon de surface localisé pour un champ magnétique transverse à l'échantillon

Dans un premier temps, nous avons réalisé des mesures sous l'influence d'un champ magnétique transverse à la polarisation, mais dans le plan de l'échantillon. Les résultats étant différents en fonction de l'orientation du champ magnétique, nous commenterons principalement les mesures pour lesquelles les lignes de champs sont en alignement avec le petit axe des bâtonnets. Nous expliquerons ce choix par la suite.

Nous avons donc réalisé des mesures d'extinction sur des rods d'épaisseur et de largeur constante (50 nm), mais avec des longueurs de 80 ; 100 ; 120 ; 145 et 175 nm. Dans le chapitre d'introduction, nous avons évoqué le fait que le second pic d'extinction de nanobâtonnets correspond non pas au grand axe des objets, mais au rapport d'aspect des particules ( $L/l$ ).

Nous utiliserons désormais cette valeur sans grandeur qui pour nos particules vaut respectivement : 1,6 ; 2 ; 2,4 ; 2,9 et 3,5.

Dans chacun des cas, nous avons pu observer un léger décalage des pics LSPR vers les plus grandes longueurs d'onde. Ce phénomène de décalage est bien visible sur les Figures 4.7 A à E pour chaque taille de particules analysées avec une polarisation du faisceau alignée avec le grand axe des objets, comme schématisé sur la Figure 4.6 A. On peut observer sur le graphique F de la Figure 4.7 les mesures d'extinction avec une polarisation du faisceau alignée avec le petit axe des bâtonnets sous une excitation magnétique alignée avec le grand axe des objets illustré sur la Figure 4.6 B. Nous ne présentons qu'une seule série de mesure pour ce petit axe, car comme nous pouvons le voir, même si une modification est bien visible, toute localisation du pic d'extinction LSPR est impossible du fait de sa position spectrale et de la gamme de mesure de notre montage optique. En revanche les courbes A à E sont beaucoup plus exploitables.

Sur ces spectres bruts, nous pouvons à première vue observer les pics d'extinction se décaler de quelques nanomètres pour des champs magnétiques de 0 à 50 mT. Les pics se stabilisent ensuite à cette position et ne semblent plus être sensibles à l'influence du champ magnétique externe. Nous pouvons également noter que le décalage est différent pour chaque longueur de bâtonnet testée. L'influence du champ magnétique dépend donc directement de l'intensité du champ lui-même, mais aussi de la géométrie des particules. Pour approfondir

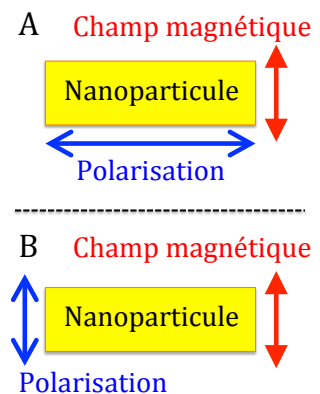


FIGURE 4.6 – Schéma représentant les orientations de lignes de champ magnétique et de polarisation utilisées pour ces expérimentations



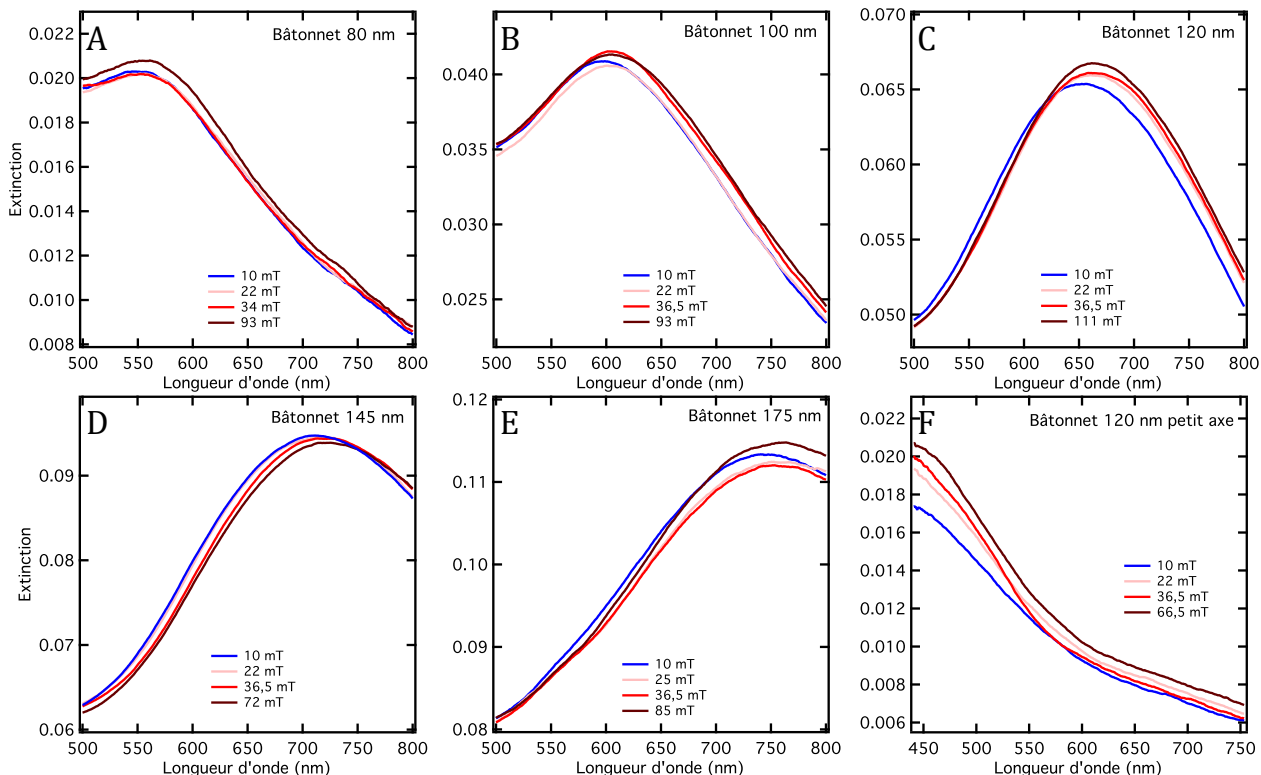


FIGURE 4.7 – Evolution du pic d’extinction LSPR de nanobâtonnets (Au/Ni) soumis à un champ magnétique perpendiculaire à la polarisation du faisceau incident. Les graphiques A, B, C, D, E correspondent au pic d’extinction pour une polarisation alignée avec le grand axe des objets de rapport d’aspect ( $L/l$ ) de 1, 6 ; 2 ; 2, 4 ; 2, 9 et 3, 5 respectivement. Le graphique F correspond au pic d’extinction pour une polarisation alignée avec le petit axe des objets de rapport d’aspect 2, 4.

l’étude, il convient de dresser l’évolution du décalage des pics d’extinction en fonction du champ magnétique pour chaque taille particules.

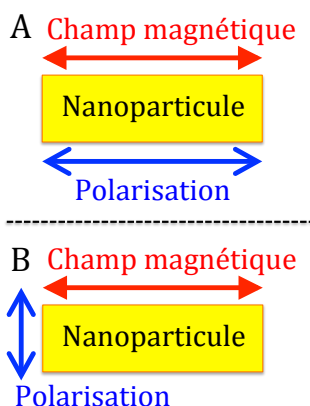


FIGURE 4.8 – Schéma représentant les orientations de lignes de champ magnétique et de polarisation utilisées pour ces expérimentations

Sur la Figure 4.9, nous avons dressé le décalage relatif des pics (décalage des pics divisé par la longueur d’onde même des pics) en fonction du champ magnétique. Nous avons choisi de représenter le décalage relatif plutôt que le décalage brut pour normaliser nos résultats avec l’énergie de la LSPR (un décalage aux faibles longueurs d’onde correspond à une différence d’énergie plus importante que pour un décalage équivalent aux grandes longueurs d’onde). Nous pouvons déduire de cette figure que nos précédentes hypothèses étaient exactes, le décalage des pics atteint bien une saturation au-delà d’un champ magnétique critique, spécifique à chaque taille de particule. Nous pouvons d’ores et déjà noter qu’un objet de  $50\text{ nm}$  n’aura qu’un faible décalage, ceci allié au fait que le pic d’extinction du petit axe des bâtonnets n’est pas clairement lisible du fait de sa position spectrale, nous avons définitivement exclu l’étude du décalage de ce pic

d'extinction.

Nous avons également réalisé des mesures d'extinction du second pic LSPR pour un champ magnétique aligné avec le grand axe des bâtonnets, comme nous l'avons schématisé sur les Figures 4.8 A et B, mais nous n'avons pas observé de modification de l'extinction. L'influence du champ dépend donc également de son orientation par rapport aux objets.

### Un phénomène de saturation

Il existe donc bien des effets magnéto-optiques nanométriques autres que les effets présents à l'échelle macroscopique (Kerr, Faraday, etc), mais il nous reste à caractériser cet effet. Pour cette étape, nous devons d'abord identifier l'expression mathématique qui nous permettra de caractériser chaque évolution pour faire ressortir une seule grandeur relative au champ magnétique. Nous pourrons ensuite utiliser cette grandeur pour définir "l'efficacité" de chaque taille de particule.

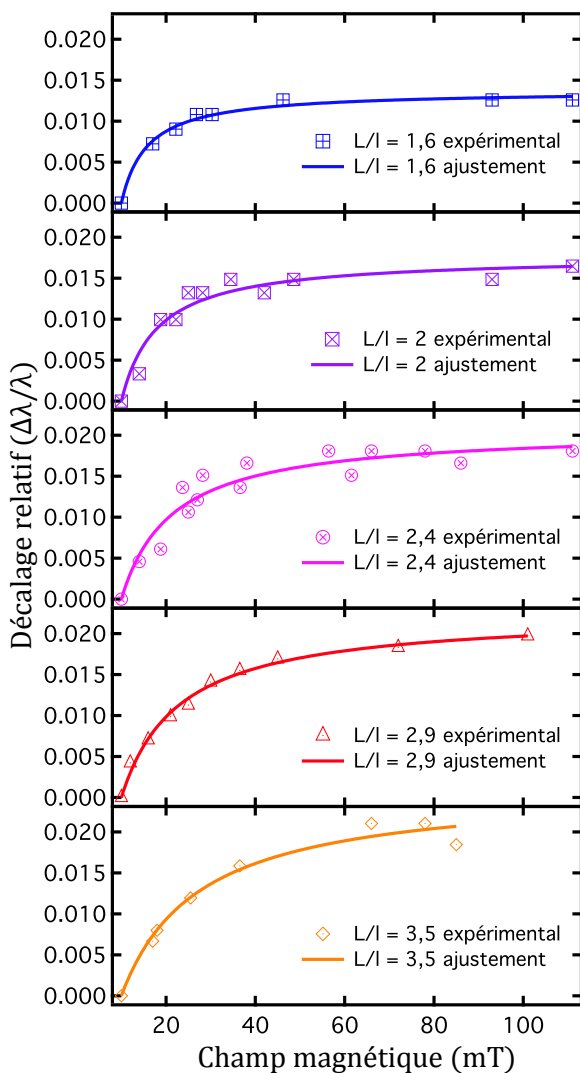


FIGURE 4.9 – Graphiques représentant l'ajustement numérique réalisé sur l'évolution du décalage relatif du pic d'extinction pour chaque taille objet et pour un champ magnétique aligné avec le petit axe des objets.

nements semblent convenir, cependant notre expression par l'Equation 4.1 attribue en plus de la valeur de pente à l'origine, une grandeur caractéristique facile à utiliser que nous nommerons "champ magnétique critique",

Dans un premier temps, nous avons estimé qu'une exponentielle suffirait à caractériser l'évolution du décalage relatif. En effet, c'est la fonction qui est régulièrement utilisée pour exprimer les phénomènes de saturation dans de nombreux domaines scientifiques [181], [182], [183]. Pour vérifier cette possibilité, nous avons dressé l'évolution du  $\log$  du décalage relatif, si le phénomène correspond bien à une exponentielle, le  $\log$  des valeurs doit avoir une progression linéaire par rapport au champ magnétique. Nous avons effectué cette opération à partir des données brutes représentées sur la Figure 4.10 A. Nous pouvons voir sur la Figure 4.10 B que l'évolution due  $\log$  n'est pas du tout linéaire, il doit alors s'agir d'un comportement à la fois exponentiel et polynomial. Afin de simplifier l'expression et surtout d'obtenir une seule valeur représentative de cette progression, nous utiliserons plutôt l'expression d'un rapport. Nous sommes partis de l'expression mathématique d'un phénomène de saturation classique suivant l'équation 4.1 [184], que nous adapterons à notre situation, avec A, la pente à l'origine en  $T^{-1}$ . Nous avons comparé sur la Figure 4.10 C, l'ajustement numérique réalisé avec notre expression et un ajustement automatique basé sur une exponentielle dont l'expression est donnée par l'Equation 4.2. Nous pouvons voir sur cette comparaison que les deux ajustements

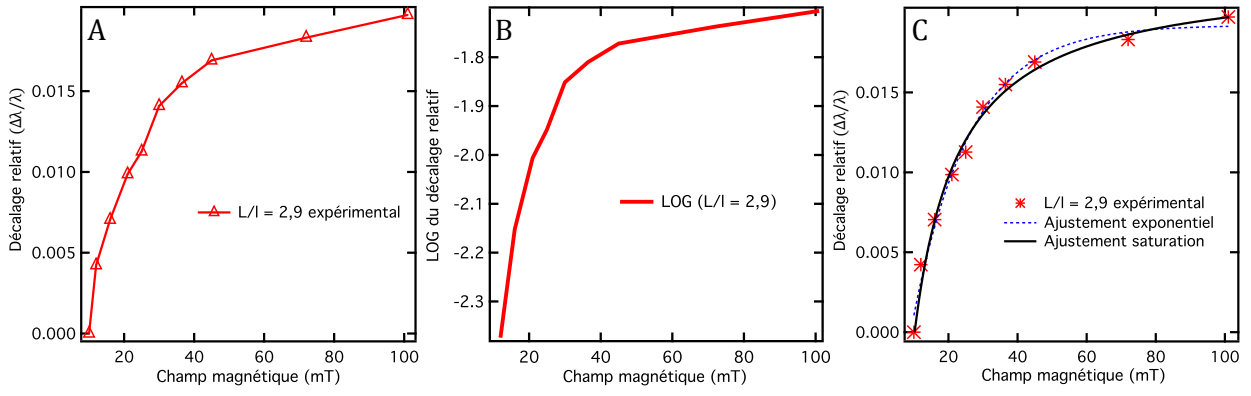


FIGURE 4.10 – A : Evolution du décalage relatif en fonction du champ magnétique pour une taille de particule. B : Evolution du log du décalage relatif en fonction du champ magnétique. C : Comparaison de deux modèles d'ajustement numérique sur nos valeurs expérimentales, l'un basé sur l'Equation 4.2, l'autre sur l'Equation 4.3.

notée " $B_{critique}$ " en  $T$ . En effet, avec cette expression,  $B_{critique}$  correspond au champ magnétique pour lequel le décalage est à la moitié de sa valeur maximale. Nous utiliserons cette valeur par la suite pour caractériser l'efficacité magnéto-plasmonique des particules.

$$\frac{\Delta_x}{x}(y) = A \frac{y}{1 + \frac{y}{y_{critique}}} \quad (4.1)$$

$$\frac{\Delta_x}{x}(y) = x_0 + A e^{\frac{1}{\tau}y} \quad (4.2)$$

Cette expression adaptée 4.3, nous permettra de remonter à la valeur de champ magnétique critique  $B_{critique}$ , que nous attribuerons à chacune des dimensions de particule testées. L'adaptation que nous avons effectuée à cette équation consiste simplement en l'ajout d'un "offset" de 10 correspondant au champ magnétique de 10 mT initial du dispositif. Pour retrouver la valeur de ce champ critique, il est nécessaire de créer un modèle d'ajustement numérique basé sur l'Equation 4.3, avec  $\lambda$  : la position du pic d'extinction,  $\Delta\lambda$  : le décalage du pic par rapport à sa position d'origine,  $A$  : la pente à l'origine,  $B$  le champ magnétique,  $B_0$  le champ magnétique initial du dispositif et  $B_{critique}$  : le champ magnétique critique. Nous utilisons ensuite cette expression pour chacune des séries de données. Ces ajustements sont présentés sur l'ensemble de graphiques de la Figure 4.9. L'outil mathématique nous permet ensuite de remonter à la valeur du champ critique et à la pente pour chaque rapport d'aspect.

En réalisant ensuite un graphique représentant les valeurs caractéristiques (Champ critique et pente à l'origine) en fonction du rapport d'aspect des particules sur les Figures 4.11 A et B, nous sommes en mesure d'établir une expression généralisée. Celle-ci permet de déterminer par avance le décalage limite que l'on peut obtenir avec ce type de particule et quel champ magnétique transverse lui associer. Cependant dans notre cas, nous limiterons les expérimentations aux dimensions déjà présentées. En effet, utiliser des bâtonnets plus grands nécessiterait une nouvelle expérimentation dans le domaine de l'infrarouge, du fait du décalage du pic d'extinction relatif à l'accroissement de la taille des particules.

$$\frac{\Delta_\lambda}{\lambda}(B) = A \frac{B - B_0}{1 + \frac{B - B_0}{B_{critique}}} \quad (4.3)$$

Grâce à cette expression généralisée, il devient ainsi possible de déterminer la gamme de champ magnétique utile pour engendrer un décalage des pics d'extinction. Ainsi, lorsque le champ magnétique atteint la valeur de  $B_{critique}$ , le décalage est à la moitié de sa valeur de saturation. Le décalage relatif de saturation est quant à lui déterminé par le produit de  $B_{critique}$  par  $A$ .

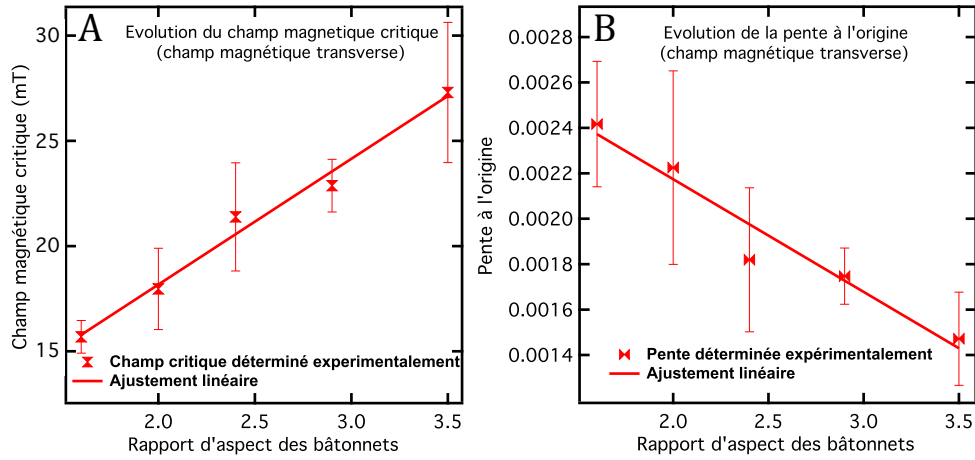


FIGURE 4.11 – A : Graphique représentant l'évolution du champ magnétique transversal critique en fonction du rapport d'aspect des particules. B/ Graphique représentant l'évolution de la pente à l'origine de la courbe de saturation pour un champ magnétique transverse en fonction du rapport d'aspect des particules. Les erreurs relatives sont obtenues par un écart type lors de l'ajustement numérique de l'Equation 4.3 sur les courbes expérimentales.

En nous basant sur les ajustements réalisés, nous avons pu établir une tendance des champs critiques et des valeurs de pentes à l'origine, définis par les Equations 4.4 et 4.5.

$$B_{critique} = -3,77 + 5,97 \frac{L}{l} \quad (4.4)$$

$$A = (3,16 \cdot 10^{-3} - 9,96 \cdot 10^{-4} \frac{L}{l}) \quad (4.5)$$

A partir de ces nouvelles données, nous avons dressé l'expression généralisée, définie par l'Equation 4.6 permettant pour un rapport d'aspect donné de calculer le décalage du pic LSPR en fonction du champ appliqué. Les courbes calculées pour les rapports d'aspects utilisés dans nos expérimentations ont été correctement superposées avec les points expérimentaux. A l'aide de cette fonction, il nous devient possible de déterminer par avance le comportement des nanoparticules et de prévoir le décalage du pic d'extinction pour ce type de nanoparticules.

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_{transverse}} = (3,16 \cdot 10^{-3} - 9,96 \cdot 10^{-4} \frac{L}{l}) \frac{B - 10}{1 + \frac{B-10}{-3,77+5,97 \frac{L}{l}}} \quad (4.6)$$

Nous arrivons donc à correctement établir l'évolution du décalage en longueur d'onde, mais nous ne connaissons pas encore l'origine même du décalage et pourquoi celui-ci suit un comportement de saturation. Nous émettrons des hypothèses sur ces questionnements après avoir effectué des expérimentations similaires, mais cette fois dans le cas d'un champ magnétique perpendiculaire à l'échantillon.

## Effet de modification du plasmon de surface localisé pour un champ magnétique transverse à l'échantillon

Nous avons donc ensuite réalisé une étude similaire, mais avec le second dispositif, permettant d'utiliser des lignes de champs magnétiques perpendiculaires à l'échantillon. Ces mesures ont été réalisées sur des objets similaires à ceux présentant les meilleurs résultats dans la section précédente, à savoir des nanobâtonnets de 50 nm de largeur, d'une épaisseur de 25 nm de nickel sous une épaisseur de 25 nm d'or avec une longueur de 125 ; 130 ; 140 et 180 nm soit des rapports d'aspect de 2,5 ; 2,6 ; 2,8 ; 3,6. De la même façon que précédemment, nous nous sommes concentrés sur l'étude du second pic d'extinction en utilisant un faisceau polarisé selon le grand axe des objets, comme nous l'avons schématisé sur la Figure 4.12 A.

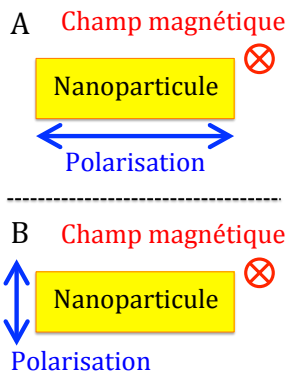


FIGURE 4.12 – Schéma représentant les orientations de lignes de champ magnétique et de polarisation utilisées pour ces expérimentations

Afin de quantifier ce décalage, nous avons effectué le même traitement de données que dans le cas précédent. Nous pouvons ainsi voir sur la Figure 4.15 A, l'évolution du décalage relatif des pics d'extinction en fonction du champ magnétique appliqué, ainsi que l'ajustement numérique basé sur l'Equation 4.1. Enfin, nous avons dressé un graphique représentant l'évolution du champ critique en fonction du rapport d'aspect des objets, sur la Figure 4.15 B et un graphique représentant l'évolution de la pente à l'origine en fonction du rapport d'aspect des objets, sur la Figure 4.15 C. Pour ces deux dernières courbes, une tendance exponentielle de l'évolution semble se dessiner, cependant, l'incertitude des différents points est très élevée pour le champ critique du fait des valeurs mesurées sous un champ de 150 mT.

En nous basant sur les ajustements réalisés, comme précédemment nous avons pu établir une tendance des champs critiques et des valeurs de pentes à l'origine, définis par les Equations 4.7 et 4.8. A partir de ces données, nous avons établi l'expression généralisée, définie par l'Equation 4.9 permettant pour un rapport d'aspect donné de calculer le décalage du pic LSPR en fonction du champ appliqué. Les courbes calculées pour les rapports

Comme attendu, nous avons observé le même type de résultat, avec un décalage progressif du pic d'extinction LSPR au fur et à mesure de l'augmentation d'intensité du champ magnétique. A titre d'illustration, nous pouvons voir sur la Figure 4.13 l'évolution du pic d'extinction du petit axe correspondant au cas schématisé sur la Figure 4.12 B. Même si l'on observe une plus grande modification que dans le cas du champ magnétique transverse, une étude de ce pic reste compliquée du fait de son manque de lisibilité.

Nous nous focalisons donc sur le second pic, dont on peut voir les spectres sur les graphiques A, B, C et D de la Figure 4.14, correspondant respectivement aux rapports ( $L/l$ ) 2,5 ; 2,6 ; 2,8 et 3,6.

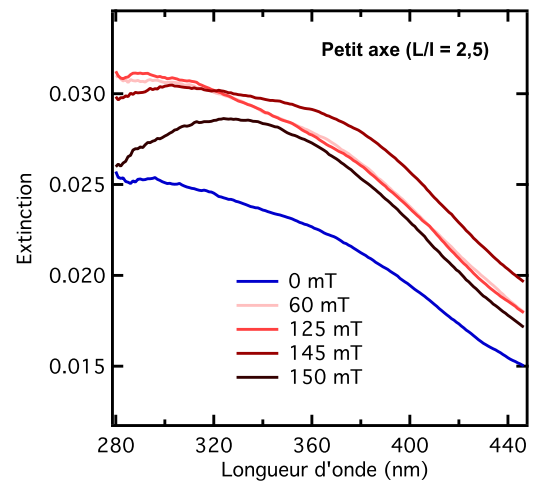


FIGURE 4.13 – Spectres d'extinction correspondant au petit axe de particules de rapport d'aspect ( $L/l$ )=2,5 soumis à différents champs magnétiques perpendiculaires à l'échantillon.

d'aspects utilisés dans nos expérimentations ont été superposées avec les points expérimentaux sur la Figure 4.16 pour les cas de champ magnétique perpendiculaires.

$$B_{critique} = 5,3 \exp(-1,076 \frac{L}{l}) \quad (4.7)$$

$$A = 4,118.10^{-4} - 4,15 \exp(-4,0578 \frac{L}{l}) \quad (4.8)$$

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_{perpendiculaire}} = (4,118.10^{-4} - 4,15 \exp(-4,0578 \frac{L}{l})) \frac{B}{1 + \frac{B}{5,3 \exp(-1,076 \frac{L}{l})}} \quad (4.9)$$

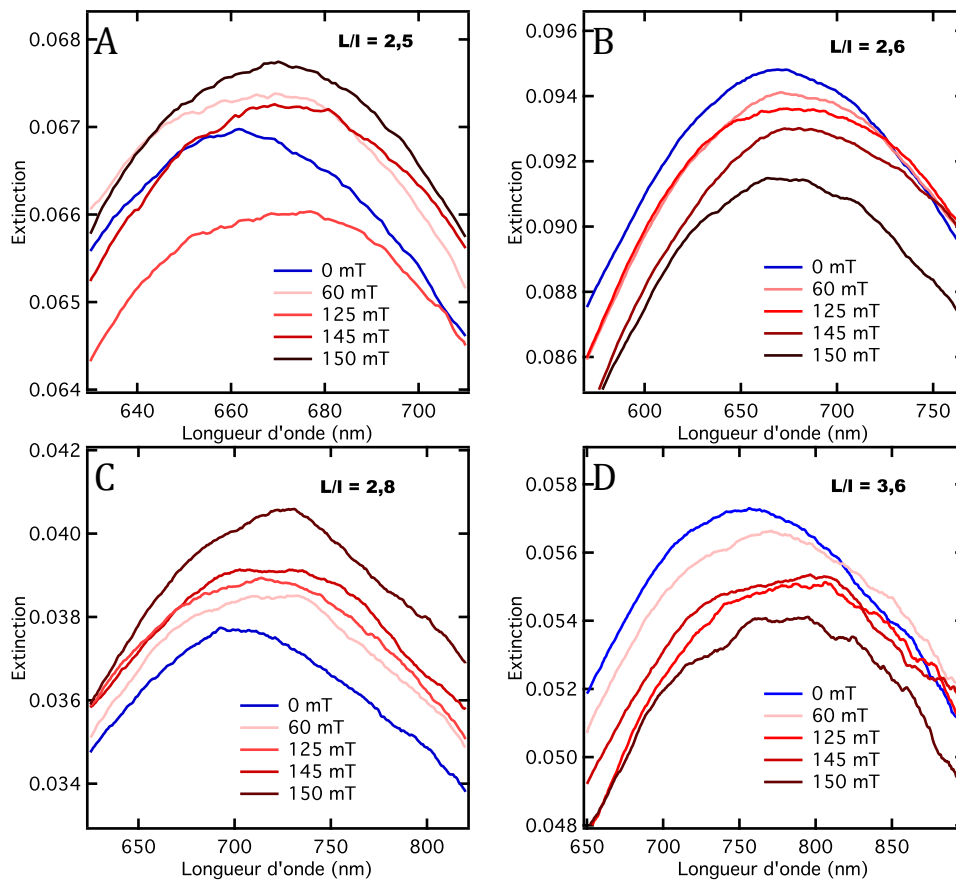


FIGURE 4.14 – Evolution du pic d'extinction LSPR de nanobâtonnets (Au/Ni) soumis à un champ magnétique perpendiculaire à l'échantillon. Les graphiques correspondent au pic d'extinction pour une polarisation alignée avec le grand axe des objets de rapport d'aspect ( $L/l$ ) de 2,5 ; 2,6 ; 2,8 et 3,8 respectivement.

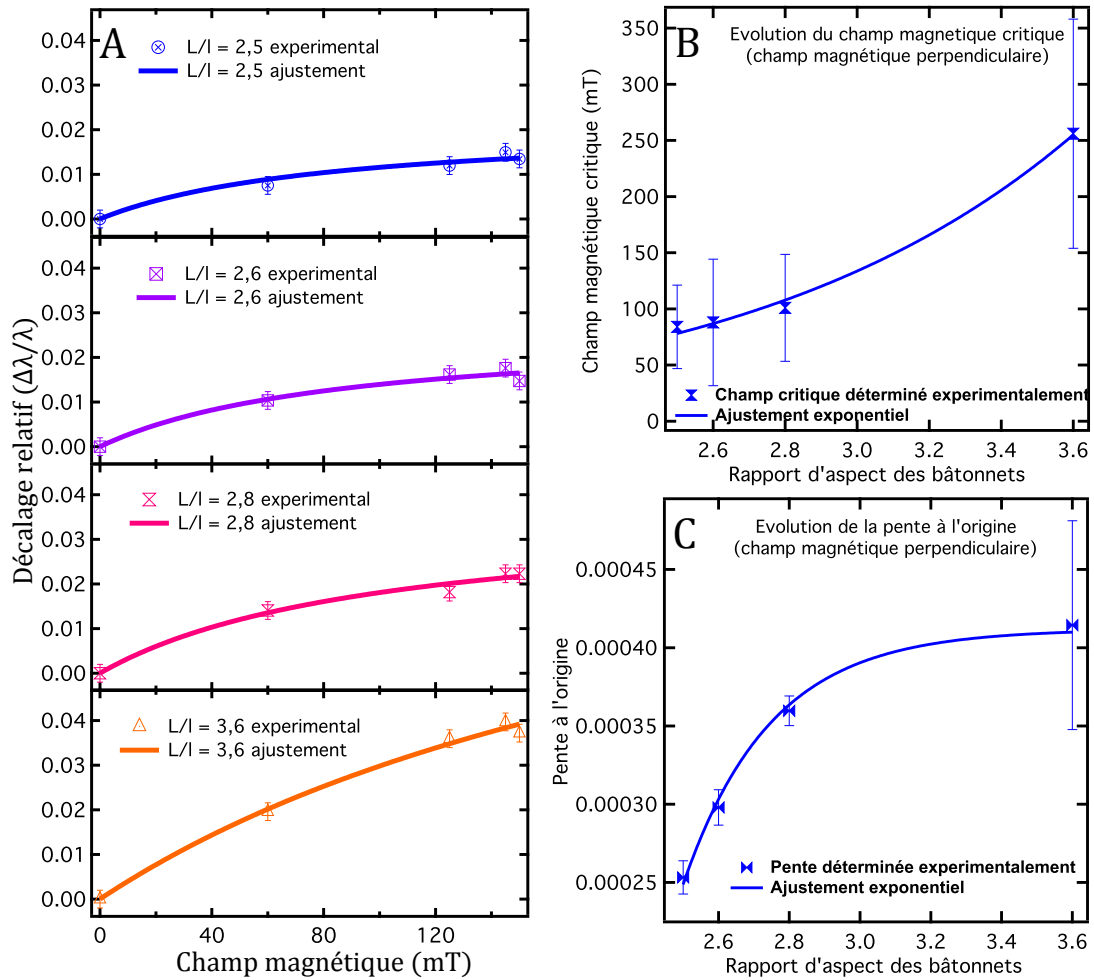


FIGURE 4.15 – A : Graphiques représentant l'évolution du décalage relatif du pic d'extinction de chaque nanobâtonnet (Au/Ni), en fonction du champ magnétique. L'ajustement numérique a été superposé aux données expérimentales. B : Graphique représentant l'évolution du champ magnétique critique en fonction du rapport d'aspect des particules. C : Graphique représentant l'évolution de la pente à l'origine des courbes de saturation en fonction du rapport d'aspect des particules. Le dernier point des graphiques B et C possède un écart-type plus important du fait de l'excentricité de la dernière mesure de décalage pour le rapport d'aspect de 3,6.

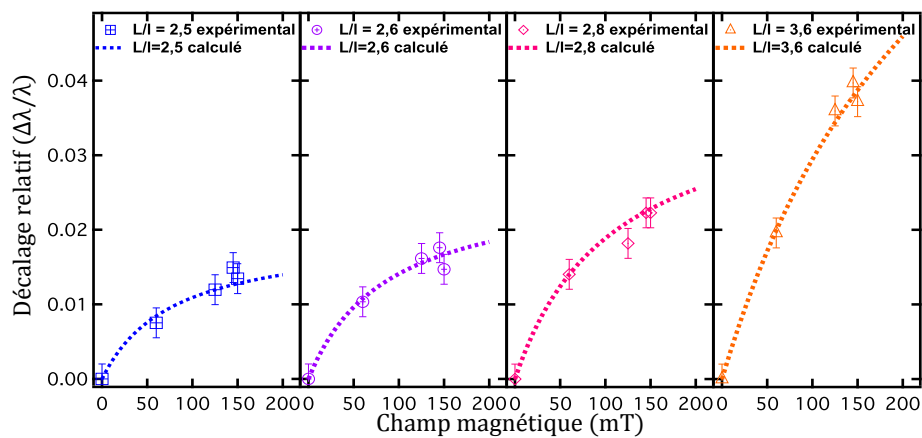


FIGURE 4.16 – Superposition des calculs de décalage par l'Equation 4.9 avec les points expérimentaux.

#### 4.1.5 Interprétations et hypothèses sur l'origine du phénomène

Nous pouvons déduire de ces résultats qu'un champ magnétique peut modifier les propriétés plasmoniques d'un matériau. Dans notre cas, nous déduisons de nos différentes observations que le couple or/nickel est nécessaire à ces modifications et que l'un des matériaux isolés ne suffit pas. Cependant, en considérant le phénomène de saturation, nous supposons que c'est une modification des propriétés physiques du nickel qui agit sur les nanoparticules. En effet, il a déjà été observé qu'une couche de nickel magnétisée n'avait par exemple pas les mêmes permittivités réelles et complexes qu'une couche de nickel démagnétisée [185]. Ainsi, l'aimantation est déjà un facteur de modification optique, il nous reste cependant à comprendre l'origine du phénomène et quelle est son influence sur la couche d'or.

##### Un effet thermique

Dans un premier temps, nous avons supposé l'effet magnétocalorique à l'origine de ce phénomène. Certains matériaux lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique, subissent un changement de leur température. C'est ce phénomène qui est exploité pour le refroidissement magnétique. Dans le cas du nickel, des travaux ont été effectués afin de déterminer ces changements de température. On observe une dépendance au champ magnétique, mais aussi à la température initiale.

Par exemple à  $20^{\circ}C$  pour le nickel, les coefficients extraits de la littérature [186] nous permettent de calculer pour un champ de  $500\text{ mT}$  un accroissement de température de l'ordre de  $10^{-26}^{\circ}C$ , ce qui est clairement insuffisant pour expliquer les décalages que nous observons. L'effet magnétocalorique est plus important lorsque l'on se rapproche de la température de Curie, c'est-à-dire  $355^{\circ}C$  [187]. Ainsi à  $354^{\circ}C$ , les coefficients nous permettent de calculer pour un champ de  $500\text{ mT}$  un accroissement de température d'environ  $0.28^{\circ}C$ , qui serait encore insuffisant pour expliquer nos mesures.

##### Un effet magnéto-resistif transverse

Un indice potentiel de l'origine de cet effet magnéto-optique est l'absence d'effet dans le cas d'un alignement entre les lignes de champ magnétique et de la polarisation. En effet, en prospectant la littérature sur les différents effets magnétiques, notre attention a été retenue par la magnéto-résistance transversale. Ce phénomène n'a été que peu étudié et son existence est même contredite par certaines théories, mais elle a déjà été observée [188]. " La théorie des électrons libres prédit que la résistance d'un fil perpendiculaire à un champ magnétique uniforme ne devrait pas dépendre de l'intensité du champ. Or presque toujours, elle en dépend. Dans quelques cas (notamment les métaux nobles, le cuivre, l'argent et l'or) on peut la faire croître, apparemment sans limites, au fur et à mesure que le champ augmente. Dans la plupart des métaux, le comportement de la résistance dans un champ dépend fortement de la manière avec laquelle l'échantillon est préparé et, pour certains échantillons, de l'orientation vis-à-vis du champ." Cet extrait de l'ouvrage de W. Ashcroft et N. David Mermin [188] intitulé "Physique des solides" semble être en corrélation avec nos observations, mis à part le fait que nous n'avons pas observé d'effets sur les objets d'or pur. Cet effet magnéto-resistif est dû à une force de Lorenz exercé sur les électrons par le champ magnétique.

Cette force, comme celle évoquée dans l'explication des plasmons dans le chapitre bibliographique, est appliquée dans une direction différente de celle du mouvement des électrons ce qui modifie leur mouvement dans la matière. Dans notre cas, cela implique également une modification de la polarisabilité de la particule, donc



de l'énergie de résonance et donc de la longueur d'onde absorbée par la LSPR. Cet effet est donc comparable à un effet Hall pour un courant alternatif à haute fréquence. Dans un cas classique de LSPR, un électron simplement soumis à une résonance se déplace selon la polarisation de l'excitation (Figure 4.17 A). Dans le cas d'une excitation magnétique perpendiculaire, le mouvement de l'électron est perturbé et se déplace différemment (Figure 4.17 B). Le caractère oscillatoire de la LSPR garantit une continuité de l'effet tant que l'échantillon est soumis au champ magnétique, contrairement au cas de Hall avec un mouvement continu des électrons. Un courant continu entraîne une accumulation des charges négatives sur l'un des bords de l'objet, ce qui engendre une force électromagnétique qui rentre en opposition avec la force de Lorentz induite par le champ magnétique (Figure 4.17 C).

Pour comprendre l'évolution des pics d'extinction, il convient de souligner que la vitesse de l'électron est invariable quel que soit le cas, mais que le chemin qu'il va parcourir augmente avec la force de Lorentz. De façon schématique ajouter un champ magnétique aux bâtonnets correspond à un allongement de la longueur des objets et donc à une réduction de l'énergie absorbée. Après comparaison de ces différents phénomènes, nous supposons donc avoir caractérisé un phénomène magnéto-résistif-optique.

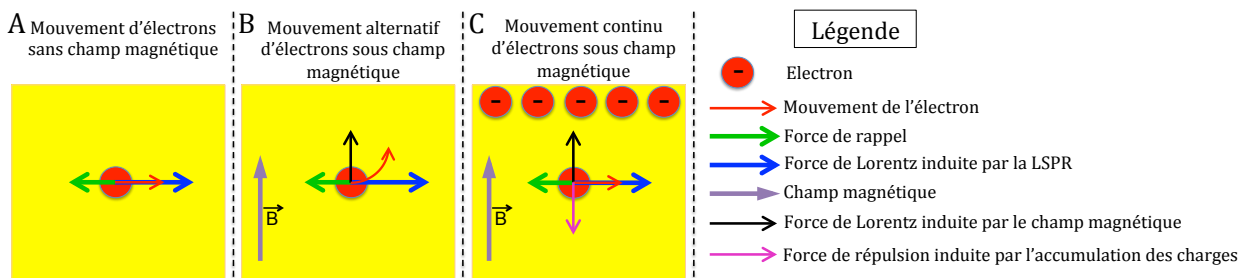


FIGURE 4.17 – Schémas représentant les différentes forces entrant en jeu dans le déplacement d'un électron. A : Cas classique d'une résonance LSPR. B : Cas supposé de l'effet magnéto-résistif-optique. C : Cas extrapolé à un effet Hall après équilibre (dans le cas d'un déplacement continu des électrons).

### L'influence de l'orientation du champ magnétique

Nous avons comparé l'efficacité de ce nouvel effet magnéto-plasmonique pour les trois orientations possibles du champ magnétique. De primes abords, nous pouvons affirmer qu'il est nul lorsque les lignes de champ magnétique sont parallèles à la polarisation et donc au mouvement de vibration des électrons dû à la résonance LSPR. Nous observons ensuite une plus grande efficacité dans le cas d'un champ magnétique perpendiculaire à l'échantillon.

Cette absence de modification dans le cas d'un alignement de la polarisation et du champ  $\vec{B}$  peut s'expliquer mathématiquement. En effet, nous avons vu que la force de Lorentz découle d'un produit vectoriel, présenté sur l'équation 4.10, avec  $\vec{F}$  la force de Lorentz,  $q$  la charge,  $\vec{v}$  la vitesse de la charge et  $\vec{B}$  le champ magnétique. Elle est donc sensible aux orientations du champ magnétique par rapport au sens de déplacement des charges. En effet, si l'on considère une onde lumineuse polarisée selon  $\vec{x}$  et les trois cas d'orientation du champ magnétique :  $\vec{b}_x$ ,  $\vec{b}_y$  et  $\vec{b}_z$ , nous obtenons les trois résultats suivants : 4.11, 4.12 et 4.13. Nous pouvons en déduire que seules les orientations de champ magnétique non alignées avec le déplacement des charges engendreront une interaction et une modification de leur énergie.

$$\vec{F} = q \vec{v} \wedge \vec{B} \quad (4.10)$$

$$F_{\parallel} = q \begin{pmatrix} v_x \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \wedge \begin{pmatrix} B_x \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = 0 \quad (4.11)$$

$$F_{\perp_1} = q \begin{pmatrix} v_x \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \wedge \begin{pmatrix} 0 \\ B_y \\ 0 \end{pmatrix} = q \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ v_x B_y \end{pmatrix} \quad (4.12)$$

$$F_{\perp_2} = q \begin{pmatrix} v_x \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \wedge \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ B_z \end{pmatrix} = q \begin{pmatrix} 0 \\ v_x B_z \\ 0 \end{pmatrix} \quad (4.13)$$

Nous savons donc pourquoi l'orientation magnétique en alignement avec la polarisation de la lumière n'a pas abouti à une modification de la résonance. En revanche, ceci n'explique pas encore la grande différence d'efficacité entre les orientations transverse et perpendiculaire du champ magnétique.

Pour la suite de notre analyse, nous amenons l'hypothèse que seul le champ induit par la couche de nickel influe sur la polarisabilité de la particule. En effet, lors des mesures magnéto-optiques préliminaires, nous n'avons observé aucun effet sur les objets uniquement composés d'or, ce qui nous laisse penser que dans le cas des objets bimétalliques, la particule d'or n'est pas sensible au champ magnétique que nous appliquons, mais qu'elle est uniquement sensible au champ induit par la couche de nickel. Cette hypothèse nous permet en plus de comprendre plusieurs phénomènes observés au cours de nos expérimentations :

**i Le phénomène de saturation** Lors du traitement des données, nous avons observé que le décalage du pic d'extinction suit une expression de saturation alors que le champ progresse linéairement. Or dans son ouvrage [188] Ashcroft nous dit que la résistance peut augmenter sans limites au fur et à mesure que le champ augmente. Ceci semble indiquer que c'est la couche de nickel qui est arrivée à saturation magnétique et donc que le champ induit n'augmente pas dans la couche d'or. Notre hypothèse vérifie donc la caractéristique de saturation de nos observations.

**ii La grande différence de résultat selon l'orientation du champ magnétique** L'action solitaire du champ induit par la couche de nickel pourrait également expliquer cette différence. En effet, si l'on considère un objet sans aimantation à l'origine et que l'on compare le flux magnétique (correspondant à la densité de ligne de champ par unité de surface) en un même point externe à l'objet, le champ magnétique induit en ce point ne sera pas identique pour un champ transverse, schématisé sur la Figure 4.18 A et pour un champ perpendiculaire schématisé sur la Figure 4.18 B. Nous savons en effet que le champ est beaucoup plus important à proximité des pôles du matériau aimanté or dans le cas du champ transverse, le point de mesure en est très éloigné, contrairement au cas du champ perpendiculaire. Notre hypothèse rentre donc en accord avec la différence d'efficacité en fonction de l'orientation du champ magnétique d'excitation.

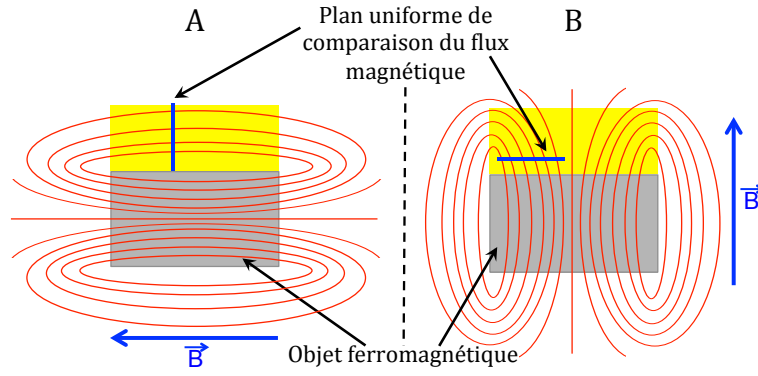


FIGURE 4.18 – Schéma représentant la différence de densité de flux magnétique pour deux orientations du champ magnétique.

**iii La différence de saturation** Notre hypothèse expliquerait également le fait que le niveau de saturation augmente avec les dimensions des particules. En effet, nous savons que pour des bâtonnets polycristallins de nickel, plus l'objet est grand, plus l'énergie nécessaire à l'expulsion complète des parois de Bloch et à l'alignement des différents domaines magnétique est élevée. Ceci implique une saturation de l'aimantation plus élevée et donc un accroissement du champ local avec la taille de particule [189].

En réexprimant les forces de Lorentz à partir de notre hypothèse du champ induit, nous obtenons les Equations 4.14 et 4.15.

$$F_{\perp 1} = q \begin{pmatrix} v_x \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \wedge \begin{pmatrix} 0 \\ B_{y\text{-induit}1} \\ 0 \end{pmatrix} = q \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ v_x(B_{y\text{-induit}1}) \end{pmatrix} \quad (4.14)$$

$$F_{\perp 1} = q \begin{pmatrix} v_x \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \wedge \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ B_{z\text{-induit}2} \end{pmatrix} = q \begin{pmatrix} 0 \\ v_x(B_{z\text{-induit}2}) \\ 0 \end{pmatrix} \quad (4.15)$$

Il existe donc une différence de force de Lorentz entre les deux cas d'orientation du champ magnétique. L'anisotropie de forme qui permet à un matériau de s'aimanter plus facilement lorsque le champ magnétique est orienté parallèlement à sa plus grande dimension physique, joue sans doute également un rôle dans la différence de résultat que nous avons observé.

Nous avons voulu vérifier l'hypothèse sur l'origine des modifications d'extinction en changeant de matériau plasmonique. En effet, dans leur ouvrage [188], W. Ashcroft et N. David Mermin, précisent que ce type d'effet est principalement présent pour les métaux nobles. Nous avons donc réalisé des échantillons similaires en remplaçant la couche

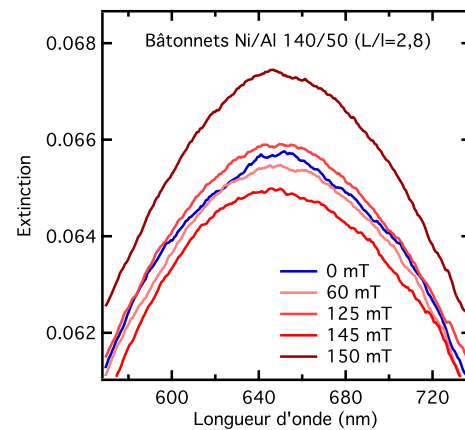


FIGURE 4.19 – Spectres d'extinction de particules bicouches aluminium sur nickel de rapport d'aspect  $(L/l)=2,8$  soumis à différents champs magnétiques perpendiculaires à l'échantillon.

d'or par un métal non noble ayant de bonnes propriétés plasmoniques et que nous avons déjà étudiées dans ce travail de thèse, l'aluminium. Nous pouvons voir sur la Figure 4.19 que pour de tels objets, le pic d'extinction du rapport ( $L/l$ ) des particules ne subit aucune modification de position malgré des champs magnétiques perpendiculaires à l'échantillon et de mêmes intensités que lors des expérimentations avec l'or. Cette absence de résultat dans le cas de l'aluminium est en parfait accord avec notre théorie de la magneto-resistance-optique.

### Origine de la saturation

Comme nous l'avons déjà évoqué, nous supposons que l'origine du phénomène de saturation que nous observons est d'origine magnétique. C'est l'aimantation de la couche de nickel qui engendrerait le décalage spectral des pics d'extinction et lorsque l'aimantation de la particule de nickel arrive à saturation, le phénomène magnéto-plasmonique arrive également à saturation. Pour s'en assurer, il conviendrait de comparer nos résultats avec des mesures de magnéto-optique "classique", directement liée à la saturation de la couche ferromagnétique [80].

### L'influence de la taille d'objet sur l'effet mesuré

Notre hypothèse précédente permet également d'expliquer l'augmentation de la valeur de " $B_{critique}$ " avec les dimensions des objets. Dans notre étude, cette évolution a été notée en fonction du rapport d'aspect ( $L/l$ ) qui convient au nano-bâtonnets, cependant, c'est l'augmentation de volume des particules et donc de l'énergie nécessaire à l'expulsion totale des parois de Bloch qui explique le mieux cette évolution [190], [191].

#### 4.1.6 Conclusion

Nous avons donc observé et caractérisé un effet magnéto-optique complètement différent de ceux déjà connus. Nous supposons que son origine provient du phénomène de magnéto-résistance transverse, mais nous ne disposons d'aucun outil numérique pour confirmer nos résultats. Il apparaît cependant que ce phénomène dépend fortement de la composition des nanostructures. Dans notre cas une jonction or/nickel est nécessaire à l'apparition d'un tel effet. De plus les dimensions des objets, l'orientation du champ magnétique et son intensité semblent être les facteurs de l'importance de l'effet et de son évolution. Ainsi il apparaît qu'un champ magnétique peut faiblement influencer l'extinction LSPR de nanoparticules (dans notre cas, au maximum 15 nm de décalage). Ce type de structures ne conviendrait donc pas à une application du type "détecteur de champ magnétique" mais son influence est probablement à prendre en compte pour des applications risquant d'être soumises ou d'être placées à proximité de champs magnétiques. Il conviendrait donc d'étudier cette influence sur les prototypes de capteur utilisant la LSPR afin d'améliorer leur fiabilité et d'optimiser leur calibrage

Lors des expérimentations nous avons également effectué des mesures avec champ magnétique décroissant. Cependant la disparité des résultats et le manque de reproductibilité nous amènent à penser que nos échantillons possèdent des rémanences magnétiques différentes, indépendamment de la taille des nanoparticules. Nos observations présentaient différents types de comportements. Certains montraient un retour à l'origine du décalage relatif tandis que d'autres restaient plus ou moins proches de la valeur finale du décalage relatif. Du fait de ces fortes différences, nous avons donc choisi de ne pas présenter ces résultats. Nous pouvons seulement conclure que certains échantillons possèdent une mémoire magnétique affectant les propriétés plasmoniques des nanoparticules alors que d'autres n'en possèdent pas. Ces différences de résultats sont sans doute dues à

des différences physiques entre les objets. On sait par exemple que l'orientation cristalline joue un rôle dans l'aimantation d'un objet [69]. Une différence d'orientation des cristaux entre deux échantillons pourrait donc entraîner l'observation de propriétés différentes.

## 4.2 Thermo-plasmonique

### 4.2.1 Introduction

La thermo-plasmonique est un domaine qui a suscité récemment l'intérêt de la communauté de la plasmonique [192], [193], elle consiste à étudier l'échauffement local du milieu dans lequel se trouve une particule soumise à un champ électromagnétique. Certains travaux utilisent la simulation pour parvenir à quantifier l'élévation de température à proximité des nanoparticules [194], d'autres utilisent des matériaux réagissant avec la chaleur pour prouver l'échauffement [195]. Ici, nous allons étudier l'effet inverse, c'est-à-dire l'influence de la température sur les propriétés plasmoniques et notamment sur l'extinction optique. Nous qualifierons cette interaction de sensing thermique pour bien la différencier de la thermo-plasmonique. Cette différenciation semble nécessaire, car la thermo-plasmonique consiste à un échauffement localisé à proximité de la particule tandis que le sensing thermique consiste à moduler la réponse optique avec la température "sentie" par la nanoparticule. Cette approche a déjà été tentée, mais uniquement par une action de la température sur l'environnement des particules, [196]. Notre approche consistera plutôt à montrer que les LSPR elles-mêmes sont directement sensibles à la température globale de l'environnement.

### 4.2.2 L'interaction plasmon/température

#### Le phénomène inverse ou sensing thermique

Le sensing thermique, ou la sensibilité thermique des LSPR est une propriété prévisible, mais la proportion minime de travaux qui s'y réfèrent montre le faible intérêt de la communauté plasmonique pour ce phénomène. Certains groupes de recherche ont d'ores et déjà abordé le sujet en créant des structures complexes avec des mélanges de particules métalliques, polymère et photochrome pour rendre des surfaces plasmoniques sensibles à des écarts de température [197], [198]. Une autre approche déjà abordée consiste à utiliser des particules prisonnières d'une matrice thermorétractable, ce qui rapproche les nanoparticules et modifie le couplage [94]. La question que nous nous posons ici est : les particules aux propriétés LSPR ne sont-elles pas sensibles elles même à la température ? En effet, la plupart des propriétés physiques sont dépendantes de la température (dilatation, résistance électrique, réactivité...), les propriétés plasmoniques ne le seraient-elles pas également, comme cela a été prouvé pour les plasmons de surface [93] ? Cet enjeu nous semble important pour le développement des applications de la LSPR, les perturbations thermiques seront en effet à prendre en compte pour les applications si les propriétés LSPR ont une forte sensibilité à la température. Dans ce chapitre nous chercherons à obtenir cette sensibilité thermique et tenterons d'apporter des éléments de compréhension physique à nos observations.

#### L'enjeu du phénomène

La thermo-plasmonique nous semble être un enjeu majeur de cette branche de la physique, non seulement pour les possibilités d'application, mais également pour l'implication qu'elle pourrait avoir sur l'ensemble des domaines de la LSPR [193]. En effet, les futurs capteurs, guide d'onde, etc pourraient avoir à prendre en compte

ce phénomène pour leur bon développement et une application excluant tout dysfonctionnement en dehors des laboratoires.

### 4.2.3 Procédés expérimentaux

#### Fabrication des nanoparticules

Pour cette étude, nous allons conserver le même type de particules que précédemment, tout d'abord car nous maîtrisons parfaitement le procédé de lithographie, mais aussi parce que nous connaissons très bien leurs propriétés LSPR. Nous utiliserons donc des nanorods lithographiés d'or, de nickel et bimétallique or/nickel sur des substrats de verre.

#### Montage expérimental

Le montage expérimental a été adapté à un microscope (Nikon ES00) à l'instar du montage conçu pour la magnéto-plasmonique. Un schéma de ce montage optique est visible dans le chapitre d'introduction. Les moyens de chauffage sont directement collés sur le dessus du substrat et tout autour de l'échantillon grâce à une résine époxy de conduction thermique comprenant 65% d'argent. Ainsi, le dispositif est placé comme sur le schéma 4.20. Il est ainsi possible de correctement chauffer l'échantillon tout en réalisant des mesures d'extinction.

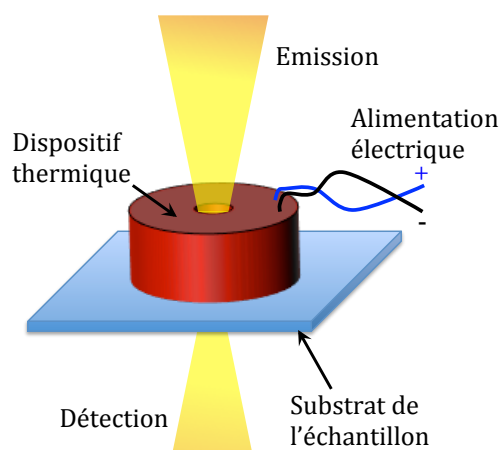


FIGURE 4.20 – Schéma du positionnement du dispositif thermique sur l'échantillon

#### Première mesure du phénomène par sérendipité

L'idée de détecter et mesurer l'influence de la température sur les LSPR nous est venue lors des mesures de l'influence magnétique. C'est au cours de tests d'un prototype de dispositif magnétique par électro-aimant que nous avons obtenu d'importants artefacts de mesures. En effet, nous avons l'habitude d'utiliser des aimants permanents pour nos mesures magnétiques et nous voulions employer un électro-aimant pour obtenir une meilleure modulation du champ. Cependant, électro-aimant, résistance électrique et donc résistance thermique sont trois composants électroniques similaires. Nous sommes remontés à l'origine de ces artefacts par déduction et nous avons supposé qu'il s'agit de l'influence de la température induite par le dispositif expérimental. En effet, nous avons déjà utilisé des champs magnétiques de cette intensité sans relever de décalage des pics d'extinction d'une telle importance et la température constituait la seule différence avec les essais précédents. L'utilisation d'un électro-aimant directement en contact avec l'échantillon est impossible pour la magnéto-optique sans perturbation thermique. De la même manière, il est impossible d'utiliser une résistance thermique sans se soustraire complètement du champ magnétique induit par le courant dans la résistance. Par la suite, nous avons donc confirmé la présence de ces artefacts avec de nouvelles résistances thermiques. Nous avons ensuite observé une variation de l'artefact avec le temps de mesure jusqu'à être capable d'observer l'évolution de la couleur de l'échantillon à l'oeil nu seulement 30 min après le début d'expérience. Ces observations préliminaires nous ont permis de comprendre l'importance de cet effet et ont conforté notre idée de l'importance d'une telle influence.

## Vérification d'un phénomène purement thermique

Dans notre cas, le problème majeur de la résistance thermique et l'induction magnétique créée par la bobine. Les observations du paragraphe précédent sont donc obtenues à la fois sous perturbation thermique et magnétique et comme nous venons de le démontrer, les pics d'extinction de nos objets sont sensibles aux champs magnétiques. Cependant les champs induits par un électro-aimant sont faibles comparés à ceux émis par un aimant permanent de même dimension. Pour vérifier la faible influence du champ induit, nous avons effectué des mesures avec une perturbation thermique par module Peltier. En effet, contrairement aux bobines, le module Peltier n'induit pas de champ magnétique du fait de son mode de fonctionnement par succession de jonctions entre des semi-conducteurs dopée N et P. Pour vérifier si le champ magnétique avait une influence nous avons effectué les mesures avec le Peltier seul puis avec une superposition du Peltier et d'un aimant permanent de 30  $mT$ . Selon nos estimations basées sur les mesures sous champ magnétique, dans le meilleur des cas, un champ de cette intensité n'impliquerait pas de décalage relatif supérieur à 0,01. Cependant nous devons nous assurer que la superposition d'effet thermique et magnétique n'entraîne pas une cinétique de décalage relatif différente.

On peut voir sur la Figure 4.21 que les deux évolutions du pic d'extinction ont la même tendance avec et sans champ magnétique. Pour quantifier cette tendance, nous avons simplement considéré la pente à l'origine du décalage relatif. Dans le cas du Peltier seul la pente est de  $0,00358 \pm 0,00004 \text{ } ^\circ C^{-1}$  et dans le cas de l'assemblage Peltier et aimant, la pente est de  $0,00356 \pm 0,00012 \text{ } ^\circ C^{-1}$ . Ces deux valeurs sont quasiment identiques aux incertitudes près. Nous en déduisons que le champ magnétique étant très faible, il n'a que très peu d'influence sur le décalage observé précédemment. De plus, la présence d'un champ magnétique en plus de la température ne semble pas modifier l'évolution du décalage du pic d'extinction avec la température.

Il est intéressant de noter sur la Figure 4.21 de faible retour en température à la fin des courbes. Ces décalages sont dus à une surchauffe de la partie froide du Peltier, ce qui empêche la partie chaude de monter davantage en température et entraîne une fluctuation lors de la mise en équilibre thermique du système. On peut également noter que l'aimant a une influence sur la température atteignable avec ce système, ceci est dû à une accumulation de chaleur dans l'aimant permanent, positionnée sur la surface froide. Cette accumulation surchauffe plus rapidement la partie froide du Peltier et empêche la partie chaude d'atteindre la même température que le système constitué uniquement du Peltier. Ces retours en températures sont intéressants, car nous observons une non-linéarité du phénomène de décalage du pic d'extinction lors de la descente en température. Nous traiterons donc de cette particularité ultérieurement.

## Développement des mesures

Ayant démontré que la présence d'un faible champ magnétique ( $<30 \text{ } mT$ ) n'a que peu d'influence sur les décalages thermiques, nous avons pour la suite des expérimentations choisi d'utiliser à nouveau des résistances thermiques, plus efficaces que les modules Peltier pour chauffer un échantillon. Nous avons donc utilisé des résistances électriques n'induisant que de faibles champs magnétiques ( $<30 \text{ } mT$  à l'entrée de l'entrefer), dont l'évolution en fonction de la tension d'alimentation est visible sur la Figure 4.22 mais permettant tout de même d'atteindre des températures maximales de l'ordre de  $100^\circ C$ . Il est impossible de modifier la position de la résistance pour réduire l'influence magnétique, car pour un chauffage optimal et uniforme d'un échantillon à l'autre, il est nécessaire de placer la résistance thermique contre la surface de l'échantillon et centrée sur la surface nanostructurée. Ainsi, selon nos mesures effectuées avec des champs magnétiques perpendiculaires à

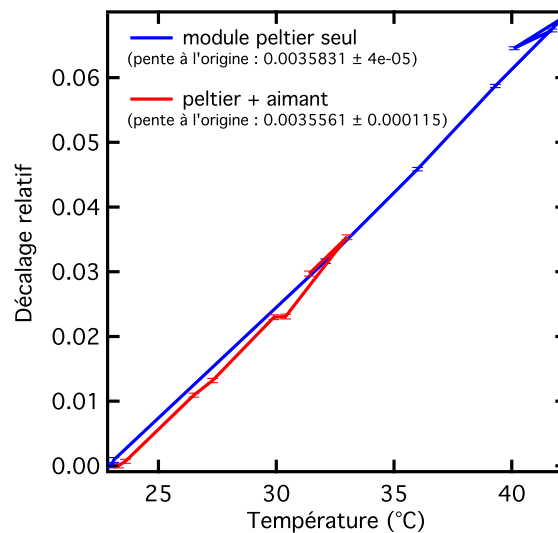


FIGURE 4.21 – Graphique représentant le décalage relatif du pic d'extinction en fonction de la température appliquée. La courbe bleue représente le décalage obtenu avec un module Peltier seul et la courbe rouge celui obtenu avec un assemblage Peltier et aimant. On peut voir dans sur les annotations que la pente à l'origine de ces deux décalages est très similaire.

l'échantillon, le décalage relatif maximum dû au champ magnétique ne serait que de 0,008, pour les tailles d'objets que nous avons utilisés et à une température de 20°C. Pour ce décalage magnétique supposé, le décalage effectif étant de 0,135, ce qui signifie qu'au maximum 6% du décalage observé est dû à l'influence magnétique de la bobine et que 94% du décalage est dû à l'influence thermique. Cependant, l'élévation thermique des matériaux ferromagnétique à pour effet de diminuer l'aimantation du fait du désordre thermique [69] et dans le cas du nickel, des expérimentations [199] ont montré que l'aimantation peut diminuer d'environ 10% dans la plage de température que nous utilisons. Nous supposons donc que l'influence magnétique est en réalité inférieure aux 6% estimés. Pour nous en rendre compte, nous pouvons observer sur la Figure 4.21 que les résultats obtenus avec le module Peltier muni ou non d'un aimant ne présentent que peu de différences. L'influence magnétique ne sera donc pas considérée pour la suite de l'analyse.

Une première évolution de décalage visible sur la Figure 4.23 pour des objets de rapport d'aspect  $L/l=2,5$  et pour un  $\Delta T$  d'environ 40°C. A ce stade des mesures, le décalage est noté en fonction du temps d'application et non de la température, car il nous est impossible de mesurer précisément le décalage de température en cours de mesure optique et sur la zone lithographiée. On peut voir un décalage très net du pic d'extinction au fur et à mesure du temps de chauffage. Parallèlement, l'extinction mesurée augmente de 0,01 OD au départ puis décroît jusqu'à 0,045 OD. Pour une l'analyse de ce décalage, nous avons ensuite créé une courbe de calibrage de la température. Pour mesurer l'évolution de la température, nous avons utilisé une sonde de température "PT1000 Heraeus 32208571". La sonde est collée sur un échantillon obsolète, placé dans les mêmes conditions expérimentales que pour les mesures optiques. Nous avons ensuite effectué une mesure de température pour chaque temps de chauffage, il en résulte pour les mesures de la Figure 4.23, la courbe de calibration de la Figure 4.24 A. Il devient ainsi possible de dresser l'évolution du décalage relatif du pic d'extinction en fonction de la température, que nous avons pour ce cas de figure réalisé sur la Figure 4.24 B.



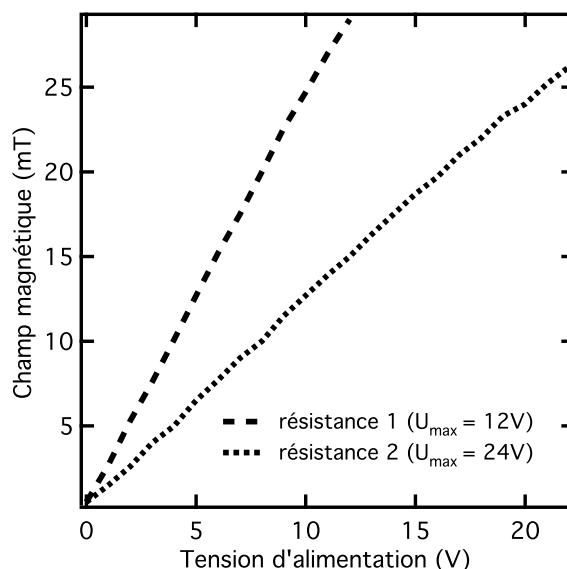


FIGURE 4.22 – Évolution du champ magnétique induit par les résistances en fonction de la tension d'alimentation.

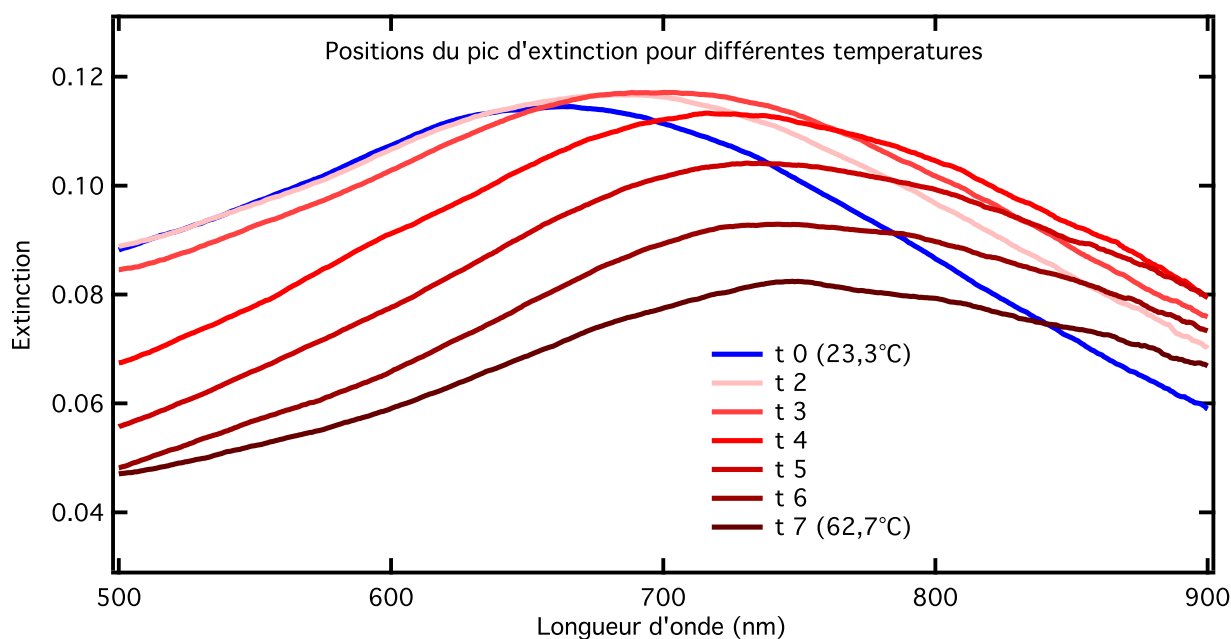


FIGURE 4.23 – Évolution du spectre d'extinction de nanobâtonnets de rapport d'aspect  $L/l=2,5$  à différents temps de chauffage. A chaque temps correspond une évolution de température.

#### 4.2.4 le sensing thermique

##### Élargissement des mesures pour différentes tailles d'objet

Nous avons effectué des mesures similaires pour des objets de rapport d'aspect  $L/l=2,3$  et  $2,6$  afin d'étudier l'influence de la taille des objets sur ce décalage thermique. Ces mesures ont été ajoutées à celles réalisées précédemment pour des objets de rapport d'aspect  $L/l=2,5$  et à celles obtenues avec le module Peltier sur des objets de rapport  $L/l=2,4$ . Toutes ces évolutions sont visibles sur la Figure 4.25 A. Afin de déterminer l'influence de la taille des bâtonnets, nous avons dressé l'évolution de la pente des courbes de décalage en fonction

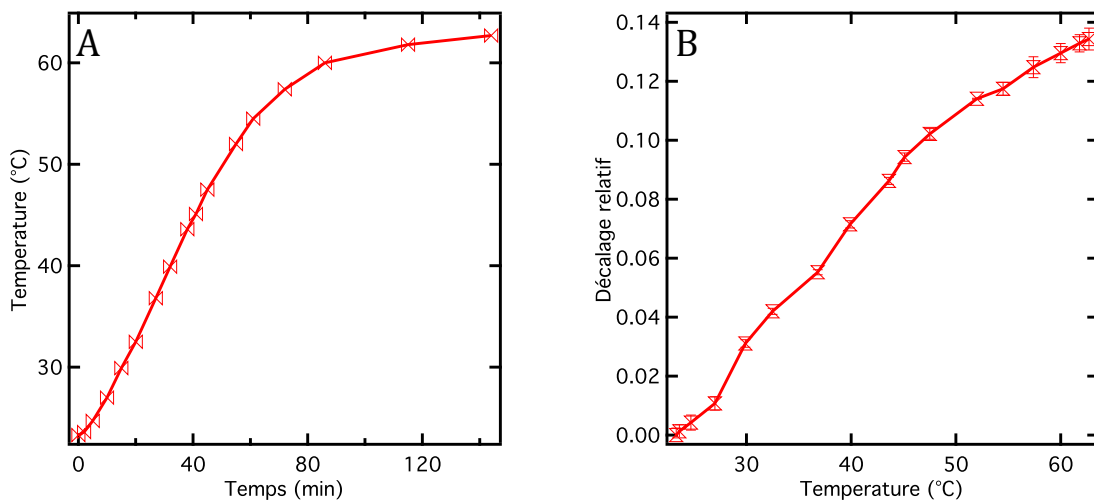


FIGURE 4.24 – A : courbe de calibrage de la température en fonction du temps de mesure. Cette courbe est ensuite utilisée pour représenter l'évolution du décalage relatif du pic d'extinction en fonction de la température sur le graphique B.

des tailles d'objets sur la Figure 4.25 B. Ce graphique représente donc la dépendance de la sensibilité thermo-plasmonique des objets en fonction de leurs longueurs. Nous pouvons ainsi observer sur ce graphique que plus les objets sont grands plus les propriétés LSPR sont influencées par la température. La sensibilité thermique des objets semble évoluer quasi linéairement sur cette gamme de taille de particules.

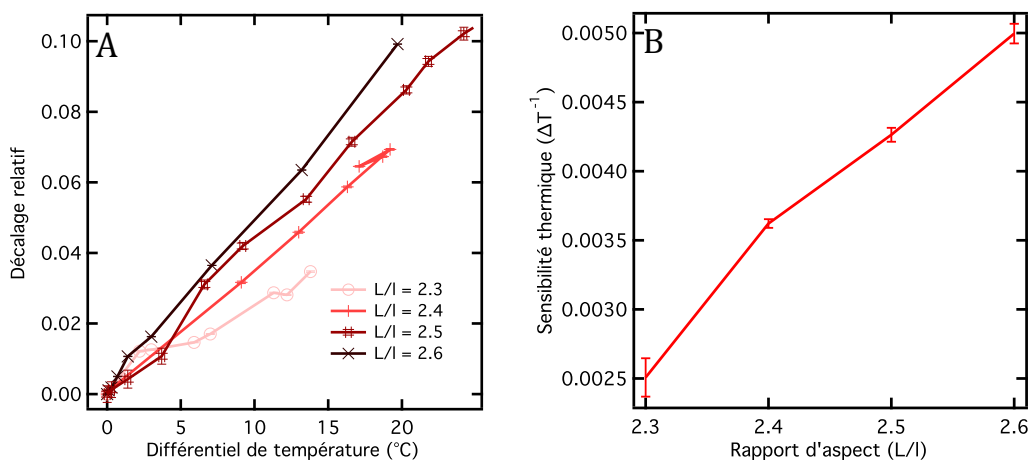


FIGURE 4.25 – A : Évolution du décalage relatif en fonction du différentiel de température pour différents rapports d'aspect de bâtonnets. B : Evolution de la pente à l'origine des courbes visibles sur le graphique A en fonction du rapport d'aspect des objets.

Nous avons ensuite attendu le retour à l'équilibre thermique pour comparer les spectres d'extinction avant et après la montée en température sur la Figure 4.26 A. Ainsi, même si nous avons observé par la suite que l'expérience est reproductible sur le même échantillon, dans le cas de la première montée en température, nous n'observons pas un retour exact à la position d'origine du pic, avec un décalage moyen de 8 nm. Ceci signifie que les objets ou leur environnement ont été définitivement modifiés lors de la première mesure. Nos températures expérimentales nous semblent trop faibles pour supposer un recuit entraînant une modification géométrique [200] ou de la cristallinité des particules [201], nous n'avons d'ailleurs observé aucune modifica-

tion des nanostructures entre l'imagerie MEB effectuée avant l'expérimentation et celle effectuée après. Nous excluons également la diffusion d'atomes à l'interface, car dans le cas d'une jonction or/nickel, une diffusion notable en seulement quelques heures nécessite une température d'au moins  $500^{\circ}\text{C}$  [202].

Nous supposons donc que c'est l'augmentation de l'oxydation du nickel qui engendre cette modification. En effet, comme nous l'avons observé dans le chapitre traitant du recuit de film de nickel, la température sert de catalyseur à l'oxydation du nickel. Sans augmentation de température et à pression atmosphérique, la couche d'oxyde de nickel sert de couche de passivation [165]. L'absence de modification lors des mesures suivantes s'explique par la présence de la couche d'oxyde formée. Il serait nécessaire de dépasser la température maximale atteinte lors de la première mesure pour engendrer une nouvelle modification. Il devient même impératif de dépasser  $300^{\circ}\text{C}$  au-delà d'une certaine épaisseur d'oxyde de nickel pour permettre la diffusion de molécule de  $\text{O}_2$  et de cation  $\text{Ni}^{+}$  à travers la couche de  $\text{NiO}_x$  pour augmenter l'oxydation [165].

Afin de vérifier la validité de cette hypothèse, des simulations FDTD ont été réalisées par Frédéric Laux pour un réseau de bâtonnets de  $150\text{ nm}$ . La position du pic d'extinction a été simulée pour différentes épaisseurs de  $\text{NiO}_x$ . Nous avons dressé l'évolution du décalage du pic LSPR sur la Figure 4.26 B. L'épaisseur initiale d'oxyde étant sans doute inférieure au nanomètre [203] et la progression du décalage étant linéaire jusqu'à une épaisseur de  $8\text{ nm}$ , nous supposons que la couche d'oxyde s'est épaissie d'environ  $3\text{ nm}$  lors de la première montée en température. Une croissance de cet ordre de la couche d'oxyde n'entre pas en désaccord avec la littérature [203].

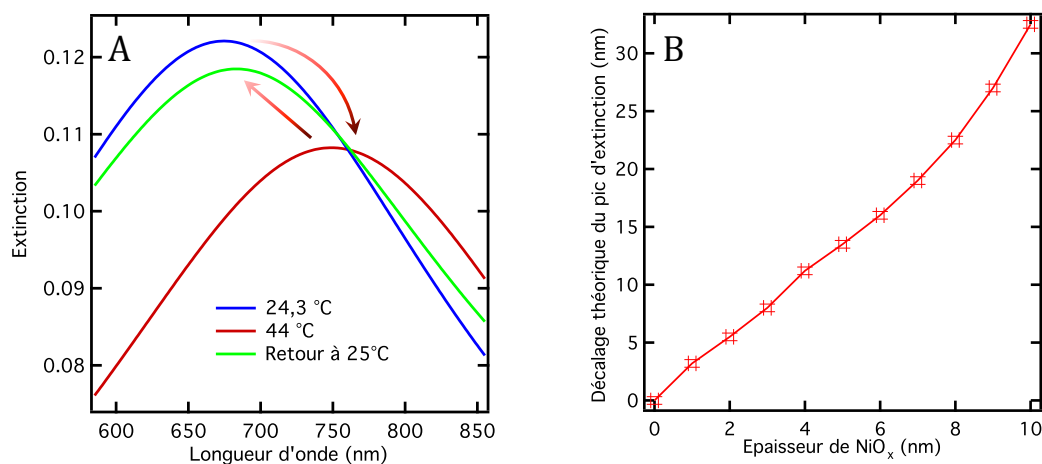


FIGURE 4.26 – A : décalage du pic d'extinction lors d'une montée en température puis retour du pic après équilibre thermique. Nous observons un décalage résiduel malgré la stabilisation ce qui signifie que le phénomène n'est pas complètement réversible. B : évolution obtenue par FDTD, du décalage du pic d'extinction, en fonction de l'épaisseur d'oxyde de nickel sur les côtés d'un bâtonnet de  $150\text{ nm}$ . (simulations FDTD réalisées par Frédéric Laux)

### Influences observées sur le phénomène

**Les matériaux** Afin d'identifier l'influence des deux métaux en présence, nous avons effectué des mesures similaires sur des objets monométalliques d'or et de nickel. Pour comparer les objets bi- et mono-métalliques, nous avons choisi un rapport d'aspect  $L/l=2,5$  et une épaisseur de  $25\text{ nm}$ . Les résultats pour l'or seul et le nickel seul sont présentés avec les résultats des objets bimétalliques de  $50\text{ nm}$  d'épaisseur sur la Figure 4.27 A. On observe en premier lieu que le spectre d'extinction des objets de nickel ne subit que très peu

de modifications, et que ceux obtenus pour l'or subissent bien un décalage avec la température, mais plus faible que ceux obtenus pour les objets bimétalliques. Il semble donc que bien qu'ils aient des comportements extrêmement différents et plus faibles avec la température, c'est l'association des deux métaux qui permet d'obtenir la meilleure sensibilité thermique. Nous avons profité de cette étude sur objets mono-métalliques pour observer le pic d'extinction obtenu avec une polarisation alignée avec le petit axe des objets. En effet, dans le cas d'objets mono-métalliques d'or, les pics d'extinction sont beaucoup plus fins et donc plus faciles à isoler sur un spectre. Le décalage relatif des deux pics d'extinction des objets d'or sont dressés sur la Figure 4.27 B. Ceci nous montre que même si le comportement des deux résonances n'est pas exactement identique, ils sont tous les deux sensibles à l'influence de la température.

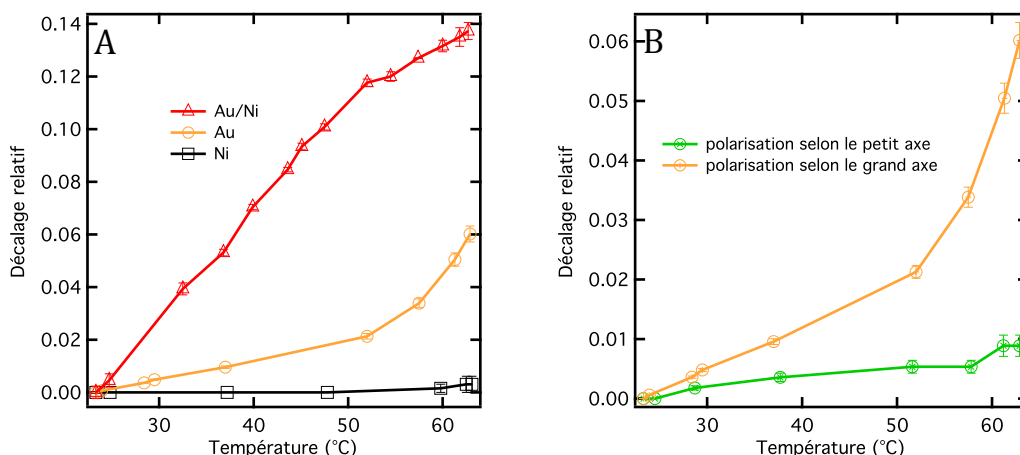


FIGURE 4.27 – A : décalage relatif du pic d'extinction pour des objets de rapport d'aspect  $L/l=2,5$  d'or pur, de nickel pur et bimétallique or/nickel, la polarisation est alignée avec le grand axe des objets. B : décalage relatif du pic d'extinction pour une polarisation alignée selon le grand puis le petit axe d'objets d'or pur de rapport d'aspect  $L/l=2,5$

Ces mesures nous montrent que les propriétés plasmoniques des différents matériaux n'ont pas la même sensibilité à la température. Nos observations ayant montré que l'or est sensible et que le nickel ne l'est pas, il convient d'aborder la question de l'influence de l'environnement de la particule LSPR.

**Influence de l'environnement** Nos mesures montrent que la présence du nickel augmente le décalage relatif d'au moins un facteur deux. Nous supposons que c'est la modification de l'environnement de l'or qui en est à l'origine. En effet, des travaux utilisent l'enrobage de nanoparticules avec des polymères dont la permittivité varie fortement avec la température [196], [204].

Il semble que la modification des propriétés optiques du nickel et du silicium évoluent différemment avec la température, ce que nous confirme la littérature. Ainsi à une longueur d'onde de  $800\text{ nm}$ , et pour un  $\Delta T$  de  $100^\circ\text{C}$  à une température initiale de  $100^\circ\text{C}$ , pour l'or nous observons les décalages suivants ( $\Delta\epsilon_1 < 1$  et  $\Delta\epsilon_2 \approx 0,15$ ) [205], et pour le  $\text{SiO}_2$  nous notons les décalages suivants ( $\Delta\epsilon_1 \approx 0,79$  et  $\Delta\epsilon_2 \approx 0,19$ ) [206]. D'un autre côté, avec les mêmes conditions les indices optiques du nickel n'ont montré que de faibles modifications [207]. Dans notre cas, la couche de nickel fait donc office de tampon aux modifications des propriétés optiques du substrat.

La modification de l'environnement dépend de la balance des propriétés du substrat, de la sous-particule et de l'environnement. Dans notre cas en élevant la particule d'or sous une particule de nickel de  $25\text{ nm}$ , nous observons que cela permet déjà de doubler l'efficacité thermo-plasmonique. Cette observation ouvre de

multiples perspectives que nous développerons.

De plus, suivant les calculs du professeur Alexander Govorov, le nickel est un absorbeur tandis que l'or est un diffuseur. Selon la thermo-plasmonique "classique", la couche de nickel jouerait donc le rôle d'absorbeur et réémettrait une partie de son énergie thermique dans la couche d'or, ce qui amplifierait son chauffage.

**Influence des dimensions** Comme nous l'avons vu sur la Figure 4.25 B, la sensibilité thermo-plasmonique des objets augmente avec le rapport d'aspect ( $L/l$ ). Ce type d'observation a déjà eu lieu pour du sensing classique avec une modification de l'indice optique de l'environnement des particules [208]. Ainsi plus les particules sont grandes, plus elles sont sensibles aux modifications d'indice de leur environnement, ceci semble également vrai dans le cas du sensing thermique. Augmenter les dimensions de nos objets décalerait donc le pic d'extinction vers les grandes longueurs d'onde et réduiraient la plage de fréquence utilisable, mais cela augmenterait également la sensibilité du système de façon quasi linéaire. À partir de nos données expérimentales présentées sur la Figure 4.25 B, un ajustement linéaire nous permet de conclure que sur la plage de dimensions testées, la sensibilité thermique ( $S_T$ ) des particules (en  $^{\circ}C^{-1}$ ) augmente suivant l'équation 4.16.

$$S_T = 0,016(\pm 0,00177) + 0,0081(\pm 0,0007) * (L/l) \quad (4.16)$$

### Origine du phénomène de sensing thermique

**Un désordre thermique** Nous supposons que ce décalage provient du désordre thermique dans le métal. En considérant dans le chapitre d'introduction les forces entrant en jeu pour la mise en mouvement des électrons, la force de rappel est celle qui entre en opposition à l'oscillation des électrons. La force de rappel est en partie due aux interactions électron-électron et électron-phonon. Or, nous savons qu'une élévation de température dans un matériau tend à augmenter le désordre thermique des électrons et la génération de phonons. Dans le cas de l'or, il a été observé une forte sensibilité de la permittivité complexe à la température ainsi qu'une modification légère de la permittivité réelle [205]. Ainsi pour une couche polycristalline de 30 nm d'or il a été observé qu'à partir de la température ambiante jusqu'à 200°C, la permittivité complexe augmente fortement du fait d'une augmentation du nombre de phonons dans la matière. De 200°C à 350°C, la permittivité complexe redescend du fait de la mobilité des joints de grains dans le matériau ce qui a pour effet de légèrement augmenter le libre parcours moyen des électrons. Enfin au-delà de 350°C les joints de grains sont en majorité sortis du matériau et la génération de phonons reprend le dessus et re-augmente la permittivité complexe [205]. Étant dans des conditions expérimentales très proches avec des particules comprenant une couche de 25 nm d'or polycristalline, nous supposons que la génération de phonon par la température est bien à l'origine du décalage progressif du pic d'extinction avec la température.

## 4.2.5 Perspectives du phénomène

### A températures plus élevées

Comme nous venons de le voir, les propriétés optiques des matériaux sont modifiées au fur et à mesure de l'élévation de la température. Du fait des dimensions et du moyen de fabrication utilisés pour nos échantillons, nos particules sont polycristallines et sont susceptibles de voir leurs propriétés plasmoniques fluctuer en fonction du couple génération de phonon et mobilité des joints de grains. Nos études sur ce type de particules

laissent présager une activité thermo-plasmonique au maximum comprise entre 200 et 300°C, température à laquelle le démouillage déforme les objets d'or de cette dimension[209], [210]. Pour le nickel, comme nous l'avons vu dans le premier chapitre de ce travail de doctorat, la température de modification est quant à elle de 700°C sous vide. La gamme de température pour l'application de cette propriété ne s'étend donc probablement pas au-delà de 300°C. Cependant, pour obtenir une stabilisation de l'épaisseur de NiO et palier à l'oxydation totale du nickel, il faudra sans doute augmenter la largeur des nanoparticules.

### **Autres matériaux ou formes d'objets**

Nous avons observé et montré que les propriétés optiques des matériaux composant les nanoparticules ou leur environnement évoluent différemment en fonction de la température. Nous avons utilisé le nickel par simplicité et continuité, ceci nous a permis d'observer l'influence de l'environnement. Cependant, nous pouvons aisément supposer que d'autres matériaux seraient plus adéquats à un effet thermo-plasmonique élevé. Il serait donc intéressant de poursuivre ce type de travaux afin de déterminer les meilleures combinaisons de matériaux en vue d'améliorer la sensibilité thermo-plasmonique des nanoparticules. Il conviendrait d'utiliser des nanoparticules LSPR très sensibles à la température, prisonnières d'une coquille elle insensible à la température. Une optimisation de la sorte permettrait d'obtenir des capteurs de température in situ en solution ou sur surface. Le développement de tels capteurs permettrait l'observation ou la surveillance de flux thermique ou de diffusion thermique avec une définition spatiale uniquement liée à la concentration en nanoparticules.

### **Système thermo-plasmonique combiné**

**Principe du système** Lors de nos travaux, nous avons commencé à développer un dispositif magnéto-optique intégrant les particules plasmoniques et le dispositif de chauffage de l'échantillon. Les particules choisies sont les mêmes que celles testées dans nos travaux, c'est-à-dire une nanoparticule de 25 nm d'épaisseur, sur 50 nm de profondeur et d'une longueur variant de 100 à 200 nm, positionnée sur une particule de nickel avec les mêmes dimensions. Le substrat serait constitué d'une double spirale d'oxyde d'indium étain (TiO<sub>2</sub>) d'une épaisseur de 150 nm sur 1 µm de largeur dans une matrice de silicium d'une épaisseur totale de 200 nm.

**Suite du projet** Nous n'avons pas pu effectuer de tests du substrat, cependant nous souhaitons l'utiliser sur le même principe qu'une résistance thermique en faisant parcourir un courant électrique dans le TiO<sub>2</sub>. Nous pensons que soumise à un courant, cette spirale élèverait localement la température à proximité de la surface et donc des nanoparticules, engendrant ainsi un phénomène thermo-plasmonique. Ce prototype permettrait tout d'abord de monter si ce type de substrat est capable d'engendrer un échauffement local de surface et d'illustrer toutes les possibilités des particules thermo-plasmoniques. Ce type d'effet peut être avantageux pour le développement de capteurs de température miniaturisés, qui présentent un fort intérêt pour de très nombreux acteurs de l'industrie et de la recherche [211], [212].

### **Influence possible sur d'autres expérimentations et système de mesure**

**Influence en thermo-plasmonique "classique"** En thermo-plasmonique classique, c'est l'échauffement de la particule ou de son environnement proche qui est considéré lorsque la particule est illuminée. Ainsi il a été

théorisé que pour obtenir une forte élévation de température il est nécessaire d'utiliser une forte intensité lumineuse ciblée à la longueur d'onde d'absorption maximale de la LSPR de la particule. Or, dans la plupart des cas, cette longueur d'onde optimale est considérée comme étant fixe [194]. Cependant suite à nos expérimentations, nous avons observé un décalage de la longueur d'onde optimale. Ceci signifie que la thermo-plasmonique pourrait obtenir de meilleur résultat en faisant évoluer la longueur d'onde du faisceau lumineux au cours des expérimentations de thermo-plasmonique "classique".

### **Une prise en compte de la température : un développement nécessaire de nos moyens d'expérimentation**

La nécessité d'une maîtrise et d'une constance en température est bien connue dans le domaine de l'optique et de la physique en général. On ne peut que constater les normes de températures dans les laboratoires. À titre d'exemple les laboratoires de métrologie sont tous à  $20^{\circ}\text{C}$  (norme ISO) afin d'éviter toute dilatation thermique et surtout de garder une uniformité des dimensions étalons à travers le monde. Un autre exemple concret est le refroidissement de certains capteurs afin de limiter le bruit électronique et augmenter la sensibilité. Cependant en optique, ces nécessités de température ne sont souvent qu'anecdotiques et si elles sont considérées, c'est bien souvent pour des raisons de dilatation thermique pour conserver un alignement sur un montage ou un appareil sensible. Ainsi il n'est pas rare de voir des bancs de mesures à différentes températures au sein du même laboratoire voir même sur le même banc de mesure à différents moments de la journée. L'importance des fluctuations thermiques lors des transitions été hiver est également bien présentes dans ces laboratoires et l'orientation d'un bâtiment et de sa localisation géographique entre également en ligne de compte. À titre d'exemple nos nouveaux laboratoires sont situés en salles blanches climatisées et ne présente plus ce risque de fluctuation, en revanche nos anciens laboratoires étaient aléatoirement orientés au sud ou au nord, même si la plupart étaient climatisés, nous notons pour certains d'entre eux des différences de température de l'ordre de  $20^{\circ}\text{C}$  d'une saison à l'autre, ce qui pour certaines de nos particules entraînerait un décalage relatif de l'ordre de 0,1.

Toutes ces différences sont très souvent d'origine économique, une pièce parfaitement isolée et régulée en température coûte très cher. Cependant, par ce travail, nous avons souligné qu'un décalage de quelques degrés était suffisant à certains systèmes pour radicalement changer les signatures optiques. Nous souhaitons donc montrer l'importance d'un contrôle et dans certains cas d'un suivi des températures d'expérimentation. À l'issue de ce travail, il convient d'étayer ces résultats, mais aussi de prendre conscience de l'importance d'une telle influence dans notre domaine.

Comme nous l'avons souligné dans le chapitre d'introduction, le domaine de la plasmonique est encore jeune. Il existe déjà de multiples applications, mais l'âge d'or de ce domaine est encore à venir et c'est dans cette perspective que l'on souhaite faire prendre conscience de l'importance d'une influence thermique. Nous considérons ceci d'autant plus que les capteurs qui utiliseront la LSPR ne seront plus comme jadis, massifs et confinés dans les laboratoires contrôlés, ils seront miniaturisés et portables sur les lieux d'utilisation et donc soumis à de très grandes différences d'environnement d'une mesure à l'autre.

Avec les possibilités et les perspectives de développement qui s'ouvrent au domaine de la plasmonique, la nécessité d'une uniformisation à l'échelle internationale, la validité des gammes de sensibilité et la transition laboratoire/ situation réelle, sont autant d'enjeux vitaux au bon développement de cette branche de la physique.

# CONCLUSION

## Conclusion

Les recherches en plasmonique se sont largement amplifiées ces 50 dernières années. Dans un premier temps fondamentales, un certain nombre de ces recherches visent aujourd'hui à créer des prototypes voire des applications. Nous pouvons par exemple citer un prototype de capteur de contraintes mécaniques utilisant la modification du couplage entre particules ou une preuve de concept de capteur miniaturisé pour la détection d'agents biotoxiques. Nous sommes donc sur le point de voir arriver l'industrialisation de la synthèse de nanoparticules pour leurs propriétés LSPR. Cette industrialisation nécessite cependant encore des développements. Nous avons besoin de procédés de fabrication fiables, peu dangereux et économiquement intéressants. De plus, à l'heure actuelle les pénuries ou les monopoles sur certains matériaux commencent à se faire ressentir, par exemple pour le lithium ou certaines terres rares. Une utilisation à grande échelle et un coût en matière première susceptible d'intéresser un investissement industriel nous oblige donc à choisir des matériaux ni rares ni précieux.

C'est pour ces raisons que nous avons présenté dans ce travail, deux nouvelles synthèses de nanoparticules d'aluminium. Les deux nouvelles synthèses permettent d'obtenir des nanoparticules d'aluminium en très forte concentration pour un faible coût de mise en oeuvre (2,7 euros/L pour une solution d'OD = 3). Elles présentent également l'intérêt de créer des nanoparticules possédant une LSPR dans le domaine des UV, une gamme spectrale de plus en plus scrutée par la recherche en plasmonique pour sa mise en oeuvre d'énergies plus importante que dans le domaine du visible. La première synthèse que nous avons développée emploie un principe d'acousto-destruction et de recuit thermique. Elle permet de créer des nanoparticules de 0,5 à 100 nm dans l'éthylène glycol. Ces nanoparticules possèdent une LSPR située entre 200 et 350 nm. Ces nanoparticules sont cependant mélangées à des boîtes quantiques de carbone, également formées lors de la synthèse. La seconde synthèse nous permet d'obtenir des particules de 0,5 à 50 nm en moyennes dans l'hexane et celles-ci présentent une résonance LSPR située entre 200 et 250 nm. Ce travail nécessite encore des expérimentations pour améliorer la faisabilité, trier et isoler les nanoparticules et pouvoir les fonctionnaliser et les changer de solvant. Nous pensons que l'électrophorèse est un bon moyen pour isoler et extraire les nanoparticules. Ce travail



a déjà été testé avec succès par le Dr Julien Proust au sein du LNIO. Nos travaux ont montré que les plus petites particules synthétisées, celles comprises entre 0,5 et 5 nm, sont probablement totalement oxydées et sont donc constituées d' $Al_2O_3$ . Les nanoparticules d' $Al_2O_3$  même si elles n'ont pas de propriété plasmonique sont également intéressantes. En plus d'avoir une excellente absorption dans l'UV (ce qui explique qu'elles soient déjà utilisées comme écran solaire), bénéficient ici de propriétés photo-émettrices grâce aux lacunes d'oxygène. Du fait de leur stabilité en solution, de la stabilité de leur émission dans le temps (plusieurs années) et de leur "solidité" dans le cas d'une forte exposition (200 mW par un laser pulsé), ces nanoparticules d'alumine constituent une source de lumière intéressante à l'échelle nanométrique.

Nous avons également étudié la plasmonique UV avec le nickel, par l'utilisation du recuit de films minces comme moyen de nanofabrication sur de grandes surfaces. La gamme de dimensions que l'on peut obtenir par ce procédé s'étend de 13 à 63 nm en moyenne. Nous avons caractérisé leurs propriétés plasmoniques, avec une résonance évoluant entre 300 et 350 nm. Plus particulièrement, nous avons identifié un couplage entre la LSPR de ces nanoparticules et les transitions interbandes du nickel.

Nous avons continué à utiliser le nickel comme base à une plasmonique hybride en l'alliant à des nanoparticules d'or. Nous avons ainsi observé un nouveau phénomène magnétoplasmonique. Celui-ci se distingue par une modification de l'absorption optique des nanoparticules lorsqu'elles sont soumises à un champ magnétique statique. Nous avons montré que l'extinction optique d'une résonance LSPR provenant d'un réseau de nanobâtonnets (Au/Ni) est susceptible d'être décalée de plus de 20 nm lorsque les particules sont soumises à un champ magnétique de l'ordre de 100 mT. Nous avons caractérisé la forte dépendance de ce phénomène à l'aimantation du nickel et avons apporté nos hypothèses à la compréhension de ce phénomène. Nous pouvons déduire de nos différents résultats que nos structures sont bien sensibles aux champs magnétiques statiques, mais les modifications entraînées atteignent une saturation, déterminée par les dimensions des nanoparticules. Ainsi, ce nouveau phénomène ne présente pas à l'heure actuelle d'effet suffisant pour un développement de type capteur magnétique. Cependant, cette nouvelle propriété sera sans doute à prendre en compte pour l'étalonnage et l'application des LSPR en milieu magnétique.

Nous avons ensuite observé une hybridation similaire, entraînée par la température sur les propriétés plasmoniques de nos nanoparticules. Avec le même type de particules que pour l'hybridation magnétique, nous avons caractérisé un décalage des pics d'extinction pouvant aller jusqu'à 100 nm pour une différence de température de 40 °C. Nous avons identifié l'origine de ces perturbations et avons caractérisé certaines modulations que l'on peut apporter à l'extinction optique des nanostructures. L'hybridation LSPR/température présente un potentiel d'application beaucoup plus important que pour l'hybridation magnétique et nos observations ne relèvent pas de saturations dans la gamme de température testée. De plus, nos prévisions vis-à-vis du comportement de nos nanoparticules montrent que ce système pourrait être sensible jusqu'à une température de 200 °C. Ainsi, cet effet peut non seulement trouver des applications dans la détection optique de la température, mais il sera certainement à prendre en compte pour des applications utilisant l'extinction induite par la LSPR.

L'application des LSPR comme moyen de détection étant en plein développement, il devient important de prendre en compte les fluctuations magnétiques et thermiques de l'environnement dans lequel ils seront utilisés. En effet, certaines détections d'espèces chimiques sont réalisées par une modification de l'indice environnant générant un léger décalage d'un pic d'extinction LSPR. Nous avons montré que ces mesures devront sans doute prendre en compte les conditions magnétiques et thermiques dans l'environnement du capteur.

Ainsi, dans ce manuscrit, nous venons d'exposer de nouveaux moyens pratiques pour mettre en forme

plusieurs matériaux. Nous avons également démontré l'existence de couplage entre les LSPR et leur environnement. Ce travail a été accompli d'une part dans l'optique de contribuer à la compréhension fondamentale des LSPR mais il vise surtout à progresser dans la voie de l'application de ce qui peut constituer un phénomène majeur pour la poursuite de notre course vers la miniaturisation.

# BIBLIOGRAPHIE

- [1] P. Drude. Zur Elektronentheorie der Metalle. *Annalen der Physik*, (6) :566–613, 1900.
- [2] Maier. *Plasmonics : Fundamentals and applications*, volume 53. Springer edition, 2007.
- [3] Ravishankar Sundararaman, Prineha Narang, Adam S. Jermyn, William a. Goddard III, and Harry a. Atwater. Theoretical predictions for hot-carrier generation from surface plasmon decay. *Nature Communications*, 5 :5788, 2014.
- [4] Zhaleh Pirzadeh. On the coupling of the localized plasmon and interband transitions in nickel nanoantennas. Technical report, Chalmers University of technology, 2013.
- [5] H. Ehrenreich, H. R. Philipp, and B. Segall. Optical properties of aluminum. *Physical Review*, 132(5) :1918–1928, 1963.
- [6] Alexander O. Govorov, Hui Zhang, Hilmi Volkan Demir, and Yurii K. Gun'Ko. Photogeneration of hot plasmonic electrons with metal nanocrystals : Quantum description and potential applications. *Nano Today*, 9(1) :85–101, 2014.
- [7] E. I. Zornberg. Band structure and fermi surface of ferromagnetic nickel. *Physical Review B*, 1(1) :244–263, 1970.
- [8] Jonathan Grandidier, Gérard Colas Des Francs, Sébastien Massenot, Alexandre Bouhelier, Laurent Markey, Jean Claude Weeber, Christophe Finot, and Alain Dereux. Gain-assisted propagation in a plasmonic waveguide at telecom wavelength. *Nano Letters*, 9(8) :2935–2939, 2009.
- [9] Johan Grand. Plasmons de surface de nanoparticules : spectroscopie d extinction en champs proche et lointain , diffusion Raman exaltée Table des matières. *Noûs*, 2004.
- [10] K. Osseo-Asare and F. J. Arriagada. Preparation of SiO<sub>2</sub> nanoparticles in a non-ionic reverse micellar system. *Colloids and Surfaces*, 50(C) :321–339, 1990.
- [11] N. R. Jana, L. Gearheart, and C. J. Murphy. Evidence for seed-mediated nucleation in the chemical reduction of gold salts to gold nanoparticles. *Chemistry of Materials*, 13(7) :2313–2322, 2001.

- [12] Danielle K. Smith and Brian a. Korgel. The importance of the CTAB surfactant on the colloidal seed-mediated synthesis of gold nanorods. *Langmuir*, 24(3) :644–649, 2008.
- [13] Hai Yen Nguyen, Willy Daney De Marcillac, Clotilde Lethiec, Ngoc Hong Phan, Catherine Schwob, Agnès Maître, Quang Liem Nguyen, Van Vu Le, Paul Bénalloul, Laurent Coolen, and Pham Thu Nga. Synthesis and optical properties of core/shell ternary/ternary CdZnSe/ZnSeS quantum dots. *Optical Materials*, 36(9) :1534–1541, 2014.
- [14] Shoichi Kubo, Andres Diaz, Yan Tang, Theresa S. Mayer, Iam Choon Khoo, and Thomas E. Mallouk. Tunability of the refractive index of gold nanoparticle dispersions. *Nano Letters*, 7(11) :3418–3423, 2007.
- [15] Anna M Henning, John Watt, Peter J Miedziak, Soshan Cheong, Marco Santonastaso, Minghui Song, Yoshihiko Takeda, Angus I Kirkland, Stuart H Taylor, and Richard D Tilley. Gold Palladium Core Shell Nanocrystals with Size and Shape Control Optimized for Catalytic Performance *Angewandte*. pages 1477–1480, 2013.
- [16] Olivia Nicoletti, Martijn Wubs, N Asger Mortensen, Wilfried Sigle, Peter a van Aken, and Paul a Midgley. Surface plasmon modes of a single silver nanorod : an electron energy loss study. *Optics express*, 19(16) :15371–9, 2011.
- [17] Qingbo Zhang, Jianping Xie, Yue Yu, Jinhua Yang, and Jim Yang Lee. Tuning the crystallinity of Au nanoparticles. *Small*, 6(4) :523–527, 2010.
- [18] Ya-Lan Wang, Nasim Mohammadi Estakhri, Amber Johnson, Hai-Yang Li, Li-Xiang Xu, Zhenyu Zhang, Andrea Alù, Qu-Quan Wang, and Chih-Kang Ken Shih. Tailoring Plasmonic Enhanced Upconversion in Single NaYF<sub>4</sub> :Yb(3+)/Er(3+) Nanocrystals. *Scientific reports*, 5 :10196, 2015.
- [19] J Kimling, M Maier, B Okenve, V Kotaidis, H Ballot, and a Plech. Turkevich Method for Gold Nanoparticle Synthesis Revisited.pdf. *Journal of Physical Chemistry B*, 110(95 mL) :15700–15707, 2006.
- [20] Ivan Prieto, Jesús Herranz, Lukasz Wewior, Yolanda González, Benito Alén, Luisa González, and Pablo a. Postigo. High quality factor GaAs-based photonic crystal microcavities by epitaxial re-growth. *Optics Express*, 21(25) :31615–31622, 2013.
- [21] Interiors Washington, Primary Examiner-herbert J Lilling, and Assistant Examiner-stephanie W Zitomer. United States Patent [ 191 Date of Patent :. pages 2–5, 1989.
- [22] Yanming Bi, Xiaodong Su, Shuai Zou, Yu Xin, Zhihua Dai, Jie Huang, Xusheng Wang, and Linjun Zhang. Plasma-etching fabrication and properties of black silicon by using sputtered silver nanoparticles as micromasks. *Thin Solid Films*, 521 :176–180, 2012.
- [23] Teena James, Yevgeniy V. Kalinin, Chih Chieh Chan, Jatinder S. Randhawa, Mikhail Gaevski, and David H. Gracias. Voltage-gated ion transport through semiconducting conical nanopores formed by metal nanoparticle-assisted plasma etching. *Nano Letters*, 12(7) :3437–3442, 2012.
- [24] Jer-Shing Huang, Victor Callegari, Peter Geisler, Christoph Brüning, Johannes Kern, Jord C Prangma, Xiaofei Wu, Thorsten Feichtner, Johannes Ziegler, Pia Weinmann, Martin Kamp, Alfred Forchel, Paolo Biagioni, Urs Sennhauser, and Bert Hecht. Atomically flat single-crystalline gold nanostructures for plasmonic nanocircuitry. *Nature communications*, 1(9) :150, 2010.

- [25] F Mafune, J Kohno, Y Takeda, T Kondow, and H Sawabe. Formation and size control of silver nanoparticles by laser ablation in aqueous solution. *Journal of Physical Chemistry B*, 104(39) :9111–9117, 2000.
- [26] Ampere a. Tseng, Kuan Chen, Chii D. Chen, and Kung J. Ma. Electron beam lithography in nanoscale fabrication : Recent development. *IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing*, 26(2) :141–149, 2003.
- [27] Sarah Unser, Ian Bruzas, Jie He, and Laura Sagle. Localized Surface Plasmon Resonance Biosensing : Current Challenges and Approaches. *Sensors (Basel, Switzerland)*, 15(7) :15684–716, 2015.
- [28] Jie Cao, Tong Sun, and Kenneth T V Grattan. Gold nanorod-based localized surface plasmon resonance biosensors : A review. *Sensors and Actuators, B : Chemical*, 195 :332–351, 2014.
- [29] Borja Sepúlveda, Paula C. Angelomé, Laura M. Lechuga, and Luis M. Liz-Marzán. LSPR-based nanobiosensors. *Nano Today*, 4(3) :244–251, 2009.
- [30] Leilei Yin, Vitali K. Vlasko-Vlasov, John Pearson, Jon M. Hiller, Jiong Hua, Ulrich Welp, Dennis E. Brown, and Clyde W. Kimball. Subwavelength focusing and guiding of surface plasmons. *Nano Letters*, 5(7) :1399–1402, 2005.
- [31] Mingsong Wang, Bharath Bangalore Rajeeva, Leonardo Scarabelli, Evan P. Perillo, Andrew Dunn, Luis M. Liz-Marzán, and Yuebing Zheng. Molecular-Fluorescence Enhancement via Blue-Shifted Plasmon-Induced Resonance Energy Transfer. *The Journal of Physical Chemistry C*, page acs.jpcc.6b04205, 2016.
- [32] Eleonora Petryayeva and Ulrich J. Krull. Localized surface plasmon resonance : Nanostructures, bioassays and biosensing-A review. *Analytica Chimica Acta*, 706(1) :8–24, 2011.
- [33] Jin Ho Park, Ju Young Byun, Sang Youp Yim, and Min Gon Kim. A Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR)-based, simple, receptor-free and regeneratable Hg<sup>2+</sup> detection system. *Journal of Hazardous Materials*, 307 :137–144, 2016.
- [34] G R C Possetti, M Muller, and J L Fabris. Optical Detection of Glyphosate in Water. 2(1) :2–5, 2016.
- [35] Yu Liu, Shiwei Xie, Xiao Xiao, Shuhong Li, Fuhua Gao, Zhiyou Zhang, and Jinglei Du. Fabricating metal nanoparticle arrays at specified and localized regions of microfluidic chip for LSPR sensing. *Microelectronic Engineering*, 151 :7–11, 2016.
- [36] Kun Jia, Jean Louis Bijeon, Pierre Michel Adam, and Rodica Elena Ionescu. Large Scale Fabrication of Gold Nano-Structured Substrates Via High Temperature Annealing and Their Direct Use for the LSPR Detection of Atrazine. *Plasmonics*, 8(1) :143–151, 2013.
- [37] Seok Yong Hong, Dong Hyun Chun, Jung-Il Yang, Heon Jung, Ho-Tae Lee, Sungjun Hong, Sanha Jang, Jung Tae Lim, Chul Sung Kim, and Ji Chan. Park. A new synthesis of carbon encapsulated Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> nanoparticles for high-temperature Fischer-Tropsch synthesis. *Nanoscale*, 7(40) :16616–16620, 2015.
- [38] Feng Hao, Yannick Sonnefraud, Pol Van Dorpe, Stefan a. Maier, Naomi J. Halas, and Peter Nordlander. Symmetry breaking in plasmonic nanocavities : Subradiant LSPR sensing and a tunable Fano resonance. *Nano Letters*, 8(11) :3983–3988, 2008.
- [39] Xiayi Li, Jung-Pil Lee, Kevin S Blinn, Dongchang Chen, Seungmin Yoo, Bin Kang, Lawrence a Bottomley, Mostafa a El-Sayed, Soojin Park, and Meilin Liu. High-temperature surface enhanced Raman

- spectroscopy for in situ study of solid oxide fuel cell materials. *Energy & Environmental Science*, 7(1) :306, 2014.
- [40] Nadereh Tabrizi. Implementation of metallic plasmon nanostructures to enhance sunlight absorption in thin photovoltaic III-V semiconductor compound solar cells, 2016.
- [41] Wan Qi Lim and Zhiqiang Gao. Plasmonic nanoparticles in biomedicine. *Nano Today*, 11(2) :168–188, 2016.
- [42] Guler Urean, Kildishev Alexander, Naik Gururaj, Boltasseva Alexandra, and Vladimir M. Shalaev. TITANIUM NITRIDE PLASMONIC NANOPARTICLES FOR CLINICAL THERAPEUTIC APPLICATIONS, 2016.
- [43] Hadrien M. L. Robert, Franziska Kundrat, Esteban Bermúdez-Ureña, Hervé Rigneault, Serge Monneret, Romain Quidant, Julien Polleux, and Guillaume Baffou. Light-Assisted Solvothermal Chemistry Using Plasmonic Nanoparticles. 2016.
- [44] Paul R. West, Satoshi Ishii, Gururaj V. Naik, Naresh K. Emani, Vladimir M. Shalaev, and Alexandra Boltasseva. Searching for better plasmonic materials. *Laser and Photonics Reviews*, 4(6) :795–808, 2010.
- [45] Jochen Vogt, Chung Vu Hoang, Christian Huck, Frank Neubrech, and Annemarie Pucci. How Intrinsic Phonons Manifest in Infrared Plasmonic Resonances of Crystalline Lead Nanowires. *The Journal of Physical Chemistry C*, page acs.jpcc.6b05674, 2016.
- [46] Rabeka Alam, Molly Labine, Christopher J. Karwacki, and Prashant V. Kamat. Modulation of Cu<sub>2</sub>-xS Nanocrystal Plasmon Resonance through Reversible Photoinduced Electron Transfer. *ACS Nano*, 10(2) :2880–2886, 2016.
- [47] Shankar K. Jha, Zeeshan Ahmed, Mario Agio, Yasin Ekinici, and Jörg F. Löffler. Deep-UV surface-enhanced resonance Raman scattering of adenine on aluminum nanoparticle arrays. *Journal of the American Chemical Society*, 134(4) :1966–1969, 2012.
- [48] Koichi Okamoto, Isamu Niki, Alexander Shvartser, Yukio Narukawa, Takashi Mukai, and Axel Scherer. Surface-plasmon-enhanced light emitters based on InGaN quantum wells. *Nature materials*, 3(9) :601–5, 2004.
- [49] Atsushi Taguchi, Norihiko Hayazawa, Kentaro Furusawa, Hidekazu Ishitobi, and Satoshi Kawata. Deep-UV tip-enhanced Raman scattering. *Journal of Raman Spectroscopy*, 40(9) :1324–1330, 2009.
- [50] B Schrader. *Infrared and Raman Spectroscopy-Methods and Applications*. Vch edition, 1994.
- [51] Sencer Ayas, Ahmet Emin Topal, Andi Cupallari, Hasan Gner, Gokhan Bakan, and Aykutlu Dana. Exploiting Native Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for Multispectral Aluminum Plasmonics. *ACS Photonics*, 1(12) :1313–1321, 2014.
- [52] Xiaojin Jiao, Eric M Peterson, Joel M Harris, and Steve Blair. UV Fluorescence Lifetime Modification by Aluminum Nanoapertures. (1) :1–8, 2014.
- [53] Shawn J. Tan, Lei Zhang, Di Zhu, Xiao Ming Goh, Ying Min Wang, Karthik Kumar, Cheng Wei Qiu, and Joel K W Yang. Plasmonic color palettes for photorealistic printing with aluminum nanostructures. *Nano Letters*, 14(7) :4023–4029, 2014.

- [54] Jeppe S. Clausen, Emil Højlund Nielsen, Alexander B. Christiansen, Sadegh Yazdi, Meir Grajower, Hesham Taha, Uriel Levy, Anders Kristensen, and N. Asger Mortensen. Plasmonic metasurfaces for coloration of plastic consumer products. *Nano Letters*, 14(8) :4499–4504, 2014.
- [55] J M Sanz, D Ortiz, J M Saiz, A S Brown, M Losurdo, H O Everitt, and F Moreno. UV Plasmonic Behavior of Various Metal Nanoparticles in the Near- and Far-Field Regimes : Geometry and Substrate Effects. 2013.
- [56] François Magnan, Joanie Gagnon, Frédéric-Georges Fontaine, and Denis Boudreau. Indium@silica core-shell nanoparticles as plasmonic enhancers of molecular luminescence in the UV region. *Chemical Communications*, 49(81) :9299–301, 2013.
- [57] J M Sanz, D Ortiz, R a de la Osa, J M Saiz, F González, April S Brown, Maria Losurdo, Henry O Everitt, and Fernando Moreno. UV Plasmonic Behavior of Various Metal Nanoparticles in the Near-and Far-Field Regimes : Geometry and Substrate Effects. *J. Phys. Chem. C*, 117 :19606–19615, 2013.
- [58] Linan Zhou, Chao Zhang, Michael J. McClain, Alejandro Manjavacas, Caroline M. Krauter, Shu Tian, Felix Berg, Henry O. Everitt, Emily a. Carter, Peter Nordlander, and Naomi J. Halas. Aluminum Nanocrystals as a Plasmonic Photocatalyst for Hydrogen Dissociation. *Nano Letters*, 16(2) :1478–1484, 2016.
- [59] Wanbo Li, Kangning Ren, and Jianhua Zhou. Aluminum-based localized surface plasmon resonance for biosensing. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 80 :486–494, 2016.
- [60] Richard G. Hobbs, Vitor R. Manfrinato, Yujia Yang, Sarah a. Goodman, Lihua Zhang, Eric a. Stach, and Karl K. Berggren. High-Energy Surface and Volume Plasmons in Nanopatterned Sub-10 nm Aluminum Nanostructures. *Nano Letters*, 16(7) :4149–4157, 2016.
- [61] Jin Ho Park, Ju Young Byun, Hyoyoung Mun, Won Bo Shim, Yong Beom Shin, Taihua Li, and Min Gon Kim. A regeneratable, label-free, localized surface plasmon resonance (LSPR) aptasensor for the detection of ochratoxin A. *Biosensors and Bioelectronics*, 59 :321–327, 2014.
- [62] Ramón a. Alvarez-Puebla and Luis M. Liz-Marzán. SERS-based diagnosis and biodetection. *Small*, 6(5) :604–610, 2010.
- [63] Xiaohua Huang, Ivan H. El-Sayed, Wei Qian, and Mostafa a. El-Sayed. Cancer cell imaging and photothermal therapy in the near-infrared region by using gold nanorods. *Journal of the American Chemical Society*, 128(6) :2115–2120, 2006.
- [64] Emmanuel Stratakis and Emmanuel Kymakis. Nanoparticle-based plasmonic organic photovoltaic devices. *Materials Today*, 16(4) :133–146, 2013.
- [65] Johann Berthelot, Alexandre Bouhelier, Caijin Huango, Jérémie Margueritat, Gérard Colas-des Francs, Eric Finot, Jean Claude Weeber, Alain Dereux, Sergei Kostcheev, Hicham Lbn El Ahrach, Anne Laure Baudrion, Jérôme Plain, Renaud Bachelot, Pascal Royer, and Gary P. Wiederrecht. Tuning of an optical dimer nanoantenna by electrically controlling its load impedance. *Nano Letters*, 9(11) :3914–3921, 2009.
- [66] Shikuan Yang, Weiping Cai, Lingce Kong, and Yong Lei. Surface nanometer-scale patterning in realizing large-scale ordered arrays of metallic nanoshells with well-defined structures and controllable properties. *Advanced Functional Materials*, 20(15) :2527–2533, 2010.

- [67] Wei-Wei Zhao, Chun-Yuan Tian, Jing-Juan Xu, and Hong-Yuan Chen. The coupling of localized surface plasmon resonance-based photoelectrochemistry and nanoparticle size effect : towards novel plasmonic photoelectrochemical biosensing. *Chem. Commun.*, 48(6) :895–897, 2012.
- [68] Shankar K. Jha, Nassir Mojarad, Mario Agio, Jörg F. Löffler, and Yasin Ekinici. Enhancement of the intrinsic fluorescence of adenine using aluminum nanoparticle arrays. *Optics Express*, 23(19) :24719, 2015.
- [69] Etienne du Trémolet De Lacheisserie, Michel Cyrot, Michel Décorps, Bernard Dieny, Olivier Geoffroy, Damien Gignoux, Claudine Lacroix, Jean Laforest, Philippe Lethuillier, Pierre Molho, Jean-claude Peuzin, Jacques Pierre, Jean-louis Porteseil, Pierre Rochette, Michel-françois Rossignol, Michel Schlenker, Christoph Segebarth, Yves Souche, and Jean-paul Yonnet. *Magnetisme Ifondements*. Edp scienc edition, 1999.
- [70] Dominik Floess, Thomas Weiss, Sergei Tikhodeev, and Harald Giessen. Lorentz Nonreciprocal Model for Hybrid Magnetoplasmonics. *Physical Review Letters*, 117(6) :1–5, 2016.
- [71] Gaspar Armelles, Alfonso Cebollada, Antonio García-Martín, and María Ujué González. Magnetoplasmonics : Magnetoplasmonics : Combining Magnetic and Plasmonic Functionalities (Advanced Optical Materials 1/2013). *Advanced Optical Materials*, 1(1) :2–2, 2013.
- [72] I. S. Edelman, O. V. Vorotynova, V. a. Seregin, V. N. Zabluda, R. D. Ivantsov, Yu. I. Gatiyatova, V. F. Valeev, R. I. KhaĖbullin, and a. L. Stepanov. Magnetic and magneto-optical properties of ion-synthesized cobalt nanoparticles in silicon oxide. *Physics of the Solid State*, 50(11) :2088–2094, 2008.
- [73] J. B. Gonzalez Diaz, J. M. Garcia Martin, A. Garcia Martin, D. Navas, A. Asenjo, M. Vasquez, M. Hernandez Vlez, and G. Armelles. Plasmon-enhanced magneto-optical activity in ferromagnetic membranes. *Applied Physics Letters*, 94(26) :4–6, 2009.
- [74] Diana Martín-Becerra, Vasily Temnov, Tim Thomay, Alfred Leitenstorfer, Rudolf Bratschitsch, Gaspar Armelles, Antonio García-Martín, and María Ujué González. Spectral dependence of the magnetic modulation of surface plasmon polaritons in noble/ferromagnetic/noble metal films. *Physical Review B*, 86(3) :1–7, 2012.
- [75] Weiwei Zhang, Jianjun Li, Xiaokun Ding, Philippe Pernod, Nicolas Tiercelin, and Yujun Song. Tunable Magneto-Optical Kerr Effects of Nanoporous Thin Films. (January) :1–11, 2017.
- [76] J. B. González-Díaz, B. Sepúlveda, a. García-Martín, and G. Armelles. Cobalt dependence of the magneto-optical response in magnetoplasmonic nanodisks. *Applied Physics Letters*, 97(4) :2010–2013, 2010.
- [77] B. Sepúlveda, J. B. González-Díaz, a. García-Martín, L. M. Lechuga, and G. Armelles. Plasmon-induced magneto-optical activity in nanosized gold disks. *Physical Review Letters*, 104(14) :1–4, 2010.
- [78] Markus Rollinger, Philip Thielen, Emil Melander, Erik Östman, Vassilios Kapaklis, Björn Obry Mirko Cinchetti, a. Garcia-Martin, Martin Aeschlimann, and Evangelos Th. Papaioannou. Light localisation and magneto-optic enhancement in Ni anti-dot arrays. pages 1–19, 2015.
- [79] Valentina Bonanni, Stefano Bonetti, Tavakol Pakizeh, Zhaleh Pirzadeh, Jianing Chen, Josep Nogués, Paolo Vavassori, Rainer Hillenbrand, Johan Å kerman, and Alexandre Dmitriev. Designer magnetoplasmonics with nickel nanoferrromagnets. *Nano Letters*, 11(12) :5333–5338, 2011.



- [80] Juan B. González-Díaz, Antonio García-Martín, José M. García-Martín, Alfonso Cebollada, Gaspar Armelies, Borja Sepúlveda, Yury Alaverdyan, and Mikael Käll. Plasmonic Au/Co/Au nanosandwiches with enhanced magneto-optical activity. *Small*, 4(2) :202–205, 2008.
- [81] Dave M. Newman, M. Lesley Wears, and Raphael J. Matelon. The Magnetic Manipulation of Surface Plasmons — Consideration of Possible Technologies. *PIERS Online*, 4(7) :751–754, 2008.
- [82] Juan B González-Díaz, Antonio García-Martín, and Gaspar Armelies Reig. Unusual magneto-optical behavior induced by local dielectric variations under localized surface plasmon excitations. *Nanoscale research letters*, 6(1) :408, 2011.
- [83] Ventsislav K. Valev, Alejandro V. Silhanek, Werner Gillijns, Yogesh Jeyaram, Hanna Paddubrouskaya, Alexander Volodin, Claudiu G. Biris, Nicolae C. Panoiu, Ben De Clercq, Marcel Ameloot, Oleg a. Akt-sipetrov, Victor V. Moshchalkov, and Thierry Verbiest. Plasmons reveal the direction of magnetization in nickel nanostructures. *ACS Nano*, 5(1) :91–96, 2011.
- [84] B. Sepúlveda, L. M. Lechuga, and G. Armelies. Magneto-optic effects in surface-plasmon-polaritons slab waveguides. *Journal of Lightwave Technology*, 24(2) :945–955, 2006.
- [85] Guillaume Weick and Dietmar Weinmann. Lifetime of the surface magnetoplasmons in metallic nanoparticles. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 83(12) :1–10, 2011.
- [86] Chih-Ming Wei, Chih-Wei Chen, Chun-Hsiung Wang, Ju-Ying Chen, Yu-Chuan Chen, and Yang-Fang Chen. Magnetically tunable surface plasmon resonance based on a composite consisting of noble metal nanoparticles and a ferromagnetic thin film. *Optics letters*, 36(4) :514–516, 2011.
- [87] K W Edmonds, K Y Wang, R P Campion, a C Neumann, C T Foxon, B L Gallagher, and P C Main. Hall effect and hole densities in Ga 1Å x Mn x As. *Applied Physics Letters*, 81(16) :3010–3012, 2002.
- [88] D a Bandurin and Krishna Kumar. High Electron Mobility, Quantum Hall Effect and Anomalous Optical Response in Atomically Thin InSe. pages 1–18.
- [89] K. W. Edmonds, R. P. Campion, K. Y. Wang, a. C. Neumann, B. L. Gallagher, C. T. Foxon, and P. C. Main. Magnetoresistance and Hall effect in the ferromagnetic semiconductor Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As. *Journal of Applied Physics*, 93(10 2) :6787–6789, 2003.
- [90] Craig Bohren and Donald Huffman. Absorption and scattering of light by small particles.pdf, 1983.
- [91] Julius Adams Stratton. *Electromagnetic Theory.pdf*. Wiley Interscience.
- [92] O. Höhn, a. W. Walker, a. W. Bett, and H. Helmers. Optimal laser wavelength for efficient laser power converter operation over temperature. *Applied Physics Letters*, 108(24) :0–4, 2016.
- [93] H.P. Chiang, C.-W. Chen, J.J. Wu, H.L. Li, T.Y. Lin, E.J. Sánchez, and P.T. Leung. Effects of temperature on the surface plasmon resonance at a metal semiconductor interface. *Thin Solid Films*, 515(17) :6953–6961, 2007.
- [94] Hiroaki Matsui, Shinya Furuta, Takayuki Hasebe, and Hitoshi Tabata. Plasmonic-Field Interactions at Nanoparticle Interfaces for Infrared Thermal-Shielding Applications Based on Transparent Oxide Semiconductors. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 8(18) :11749–11757, 2016.
- [95] George H. Chan, Jing Zhao, George C. Schatz, and Richard P Van Duyne. Localized surface plasmon resonance spectroscopy of triangular aluminum nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C*, 112(36) :13958–13963, 2008.

- [96] Jerome Martin, Mathieu Kociak, Zackaria Mahfoud, Julien Proust, Davy Gerard, and Jerome Plain. High-resolution imaging and spectroscopy of multipolar plasmonic resonances in aluminum nanoantennas. *Nano Letters*, 14(10) :5517–5523, 2014.
- [97] Mark W. Knight, Nicholas S. King, Lifei Liu, Henry O. Everitt, Peter Nordlander, and Naomi J. Halas. Aluminum for plasmonics. *ACS Nano*, 8(1) :834–840, 2014.
- [98] Mark W. Knight, Lifei Liu, Yumin Wang, Lisa Brown, Shaunak Mukherjee, Nicholas S. King, Henry O. Everitt, Peter Nordlander, and Naomi J. Halas. Aluminum plasmonic nanoantennas. *Nano Letters*, 12(11) :6000–6004, 2012.
- [99] Marc Ullmann, Sheldon K Friedlander, and Andreas Schmidt-ott. Nanoparticle formation by laser ablation. pages 499–509, 2002.
- [100] J Martin, J Proust, D Gérard, and J Plain. Localized surface plasmon resonances in the ultraviolet from large scale nanostructured aluminum films. *Optical Materials Express*, 3(7) :954–959, 2013.
- [101] M. Paskevicius, J. Webb, M. P. Pitt, T. P. Blach, B. C. Hauback, E. MacA Gray, and C. E. Buckley. Mechanochemical synthesis of aluminium nanoparticles and their deuterium sorption properties to 2 kbar. *Journal of Alloys and Compounds*, 481(1-2) :595–599, 2009.
- [102] Arnaud Arvangas. Cavitation acoustique dans l'eau et quelques liquides organiques : densité et limite de rupture. page 91, 2012.
- [103] W Lauterborn and C D Ohl. Cavitation bubble dynamics. *Ultrasonic Sonochemistry*, 4 :67–75, 1997.
- [104] A.G Fallis. Comportement d'une bulle de cavitation à proximité d'une paroi solide. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 53(9) :1689–1699, 2013.
- [105] Nilesh P. Vichare, P. Senthilkumar, Vijay S. Moholkar, Parag R. Gogate, and Aniruddha B. Pandit. Energy Analysis in Acoustic Cavitation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39(4) :1480–1486, 2000.
- [106] S. J. Lind and T. N. Phillips. The influence of viscoelasticity on the collapse of cavitation bubbles near a rigid boundary. *Theoretical and Computational Fluid Dynamics*, 26(1-4) :245–277, 2012.
- [107] Y. Ekinici, H. H. Solak, and J. F. Löffler. Plasmon resonances of aluminum nanoparticles and nanorods. *Journal of Applied Physics*, 104(8), 2008.
- [108] W.M.Haynes. *HANDBOOK of CHEMISTRY and PHYSICS*. 2013-2014 edition, 2013.
- [109] J. Sun and S. L. Simon. The melting behavior of aluminum nanoparticles. *Thermochimica Acta*, 463(1-2) :32–40, 2007.
- [110] Christoph Langhammer, Markus Schwind, Bengt Kasemo, and Igor Zoric. Localized surface plasmon resonances in aluminum nanodisks. *Nano Letters*, 8(5) :1461–1471, 2008.
- [111] Ashish Rai, Donggeun Lee, Kihong Park, and Michael R. Zachariah. Importance of phase change of aluminum in oxidation of aluminum nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry B*, 108(39) :14793–14795, 2004.
- [112] Wolfgang Haiss, Nguyen T K Thanh, Jenny Aveyard, and David G Fernig. Determination of Size and Concentration of Gold Nanoparticles from UV - Vis Spectra Determination of Size and Concentration of Gold Nanoparticles from UV - Vis Spectra. 79(October) :4215–4221, 2015.

- [113] J Kimling, M Maier, B Okenve, V Kotaidis, H Ballot, and a Plech. Turkevich Method for Gold Nanoparticle Synthesis Revisited.pdf. (95 mL) :15700–15707, 2006.
- [114] Yugang Sun, Yadong Yin, Brian T Mayers, Thurston Herricks, and Younan Xia. Uniform Silver Nanowires Synthesis by Reducing AgNO<sub>3</sub> with Ethylene Glycol in the Presence of Seeds and Poly ( Vinyl Pyrrolidone ). *Chemical of Material*, 14(6) :4736–4745, 2002.
- [115] Bong Kyun Park, Sunho Jeong, Dongjo Kim, Jooho Moon, Soonkwon Lim, and Jang Sub Kim. Synthesis and size control of monodisperse copper nanoparticles by polyol method. *Journal of Colloid and Interface Science*, 311(2) :417–424, 2007.
- [116] Michel Verdaguer Jean Sarrazin. *L'oxydoréduction- concepts et expériences.pdf*. 1991.
- [117] C. Tsonopoulos. Thermodynamic analysis of the mutual solubilities of hydrocarbons and water. *Fluid Phase Equilibria*, 186(1-2) :185–206, 2001.
- [118] C. Belacel, B. Habert, F. Bigourdan, F. Marquier, J. P. Hugonin, S. Michaelis De Vasconcellos, X. Lafosse, L. Coolen, C. Schwob, C. Javaux, B. Dubertret, J. J. Greffet, P. Senellart, and a. Maitre. Controlling spontaneous emission with plasmonic optical patch antennas. *Nano Letters*, 13(4) :1516–1521, 2013.
- [119] a.P. Brysev, F. Zoueshtiagh, P. Pernod, V.L. Preobrazhensky, and D. Makalkin. Droplet ejection from an interface between two immiscible liquids under pulsed ultrasound. *Physics of Wave Phenomena*, 24(3) :238–239, 2016.
- [120] Chakra P Joshi and Terry P Bigioni. Model for the Phase Transfer of Nanoparticles Using Ionic Surfactants. 2014.
- [121] Yadong Yin, Zhi-Yuan Li, Ziyi Zhong, Byron Gates, Younan Xia, and Sagar Venkateswaran. Synthesis and characterization of stable aqueous dispersions of silver nanoparticles through the Tollens process. *Journal of Materials Chemistry*, 12(Copyright (C) 2014 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.) :522–527, 2002.
- [122] M Miki, D Yang, K N Piyakis, E Sacher, and M Jose. Surface Diffusion and Coalescence of Mobile Metal Nanoparticles Surface Diffusion and Coalescence of Mobile Metal Nanoparticles. 109(19) :9703–9711, 2005.
- [123] Shuai Chen, Jia-Wei Liu, Mei-Ling Chen, Xu-Wei Chen, and Jian-Hua Wang. Unusual emission transformation of graphene quantum dots induced by self-assembled aggregation. *Chemical Communications*, 48(61) :7637, 2012.
- [124] Helen R. Thomas, Cristina Vallés, Robert J. Young, Ian a. Kinloch, Neil R. Wilson, and Jonathan P. Rourke. Identifying the fluorescence of graphene oxide. *Journal of Materials Chemistry C*, pages 338–342, 2013.
- [125] Kai-Hung Wang and Chih-Wei Chang. The spectral relaxation dynamics and the molecular crowding effect of the silver nanoclusters synthesized in the polymer scaffold. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17 :23140–23146, 2015.
- [126] Abdullah Alqudami and S. Annapoorni. Fluorescence from metallic silver and iron nanoparticles prepared by exploding wire technique. *Plasmonics*, 2(1) :5–13, 2007.
- [127] N. Gruzintsev, G. Emelachenko, V.M. Masalov, M.Romanelli, C.Barthou, P.Benalloul, and a.Maitre. Luminescent properties of synthetic opal. *Inorg. Mater.*, 44(2) :159–164, 2011.

- [128] Xinglong Wu, Shijie Xiong, Junhong Guo, Lingli Wang, Chunyan Hua, Yayi Hou, and Paul K. Chu. Ultrathin amorphous alumina nanoparticles with quantum-confined oxygen-vacancy-induced blue photoluminescence as fluorescent biological labels. *Journal of Physical Chemistry C*, 116(3) :2356–2362, 2012.
- [129] Losic Dusan and Santos Abel. Nanoporous Alumina Fabrication, Structure, Properties and Application. In *Springer Series in Materials Science*, volume 219, pages 203–206. Springer, 2015.
- [130] Y. Du, W. L. Cai, C. M. Mo, J. Chen, L. D. Zhang, and X. G. Zhu. Preparation and photoluminescence of alumina membranes with ordered pore arrays. *Applied Physics Letters*, 74(20) :2951, 1999.
- [131] G. S. Huang, X. L. Wu, Y. F. Mei, X. F. Shao, and G. G. Siu. Strong blue emission from anodic alumina membranes with ordered nanopore array. *Journal of Applied Physics*, 93(1) :582–585, 2003.
- [132] V. S. Kortov, a. E. Ermakov, a. F. Zatsepin, and S. V. Nikiforov. Luminescence properties of nanostructured alumina ceramic. *Radiation Measurements*, 43(2-6) :341–344, 2008.
- [133] Amit Jaiswal, Siddhartha Sankar Ghosh, and Arun Chattopadhyay. One step synthesis of C-dots by microwave mediated caramelization of poly(ethylene glycol). *Chem. Commun.*, 48(3) :407–409, 2012.
- [134] Vijay Bhooshan Kumar, Ilana Perelshtein, Anat Lipovsky, Zeev Porat, and Aharon Gedanken. The sonochemical synthesis of Ga@C-dots particles. *RSC Adv.*, 5(32) :25533–25540, 2015.
- [135] Hui Ding, Shang Bo Yu, Ji Shi Wei, and Huan Ming Xiong. Full-color light-emitting carbon dots with a surface-state-controlled luminescence mechanism. *ACS Nano*, 10(1) :484–491, 2016.
- [136] Jeremy N. Kunz, Dmitri V. Voronine, Weigang Lu, Zachary Liege, Ho Wai Howard Lee, Zhenrong Zhang, and Marlan O. Scully. Aluminum plasmonic nanoshielding in ultraviolet inactivation of bacteria. *Scientific Reports*, 7(1) :9026, 2017.
- [137] C Bourdillon, Willy Daney De Marcillac, L Coolen, and a Maître. Imprinted Polymers and Photonic Crystals for Sensing of Molecules and Nanoparticles. pages 8–11, 2016.
- [138] Xiang Li, Yuan He, Tianhua Zhang, and Long Que. Aluminum oxide nanostructure-based substrates for fluorescence enhancement. *Optics express*, 20(19) :21272–7, 2012.
- [139] Sophie Carenco, Cédric Boissière, Lionel Nicole, Clément Sanchez, Pascal Le Floch, and Nicolas Mézailles. Controlled design of Size-tunable monodisperse nickel nanoparticles. *Chemistry of Materials*, 22(4) :1340–1349, 2010.
- [140] Zhi Gang Wu, M. Munoz, and O. Montero. The synthesis of nickel nanoparticles by hydrazine reduction. *Advanced Powder Technology*, 21(2) :165–168, 2010.
- [141] Masoud Salavati-Niasari, Fatemeh Davar, and Zeinab Fereshteh. Synthesis of nickel and nickel oxide nanoparticles via heat-treatment of simple octanoate precursor. *Journal of Alloys and Compounds*, 494(1-2) :410–414, 2010.
- [142] Jeerapan Tientong, Stephanie Garcia, Casey R. Thurber, and Teresa D. Golden. Synthesis of Nickel and Nickel Hydroxide Nanopowders by Simplified Chemical Reduction. *Journal of Nanotechnology*, 2014 :1–6, 2014.
- [143] M. Kataja, T. K. Hakala, a. Julku, M. J. Huttunen, S. van Dijken, and P. Törmä. Surface lattice resonances and magneto-optical response in magnetic nanoparticle arrays. *Nature Communications*, 6(May) :7072, 2015.

- [144] Lindner An, Van Duyne, and Northwestern Uni. Nanosphere lithography for device fabrication. (c) :2–4.
- [145] Y Lei, Lw Teo, Ks Yeong, Yh See, and Wk Chim. Fabrication of Highly Ordered Nanoparticle Arrays Using Thin Porous Alumina Masks. 2003.
- [146] M.a. Gondal, Tawfik a. Saleh, and Q.a. Drmosh. Synthesis of nickel oxide nanoparticles using pulsed laser ablation in liquids and their optical characterization. *Applied Surface Science*, 258(18) :6982–6986, 2012.
- [147] B. Jaleh, M.J. Torkamany, R. Golbedaghi, M. Noroozi, S. Habibi, F. Samavat, V. Jaberian Hamedan, and L. Albeheshti. Preparation of Nickel Nanoparticles via Laser Ablation in Liquid and Simultaneously Spectroscopy. *Advanced Materials Research*, 403-408(November 2015) :4440–4444, 2011.
- [148] Alexandre Geissler, Maoshuai He, Jean Michel Benoit, and Pierre Petit. Effect of hydrogen pressure on the size of nickel nanoparticles formed during dewetting and reduction of thin nickel films. *Journal of Physical Chemistry C*, 114(1) :89–92, 2010.
- [149] Lou Kondic, Javier a. Diez, Philip D. Rack, Yingfeng Guan, and Jason D. Fowlkes. Nanoparticle assembly via the dewetting of patterned thin metal lines : Understanding the instability mechanisms. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 79 :1–7, 2009.
- [150] Joseph T. McKeown, Nicholas a. Roberts, Jason D. Fowlkes, Yueying Wu, Thomas Lagrange, Bryan W. Reed, Geoffrey H. Campbell, and Philip D. Rack. Real-time observation of nanosecond liquid-phase assembly of nickel nanoparticles via pulsed-laser heating. *Langmuir*, 28(49) :17168–17175, 2012.
- [151] H Zhou, D Kumar, a Kvit, a Tiwari, and J Narayan. Formation of self-assembled epitaxial nickel nanostructures. *Journal of Applied Physics*, 4841(2003), 2003.
- [152] D. Kumar, H. Zhou, T. K. Nath, Alex V. Kvit, and J. Narayan. Self-assembled epitaxial and polycrystalline magnetic nickel nanocrystallites. *Applied Physics Letters*, 79(17) :2817, 2001.
- [153] S.P. Nehra, S. Chander, Anshu Sharma, and M.S. Dhaka. Effect of thermal annealing on physical properties of vacuum evaporated In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> buffer layer for eco-friendly photovoltaic applications. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 40 :26–34, 2015.
- [154] Ilanit Doron-Mor, Zahava Barkay, Neta Filip-Granit, Alexander Vaskevich, and Israel Rubinstein. Ultrathin gold island films on silanized glass. Morphology and optical properties. *Chemistry of Materials*, 16(18) :3476–3483, 2004.
- [155] Xiaotong Liu, Dabing Li, Xiaojuan Sun, Zhiming Li, Hang Song, Hong Jiang, and Yiren Chen. Tunable Dipole Surface Plasmon Resonances of Silver Nanoparticles by Cladding Dielectric Layers. *Scientific Reports*, 5 :12555, 2015.
- [156] Dong Wang and Peter Schaaf. Ni-Au bi-metallic nanoparticles formed via dewetting. *Materials Letters*, 70 :30–33, 2012.
- [157] Damien Alloyeau, Christian Ricolleau, Cyril Langlois, Yann Le Bouar, and Annick Loiseau. Flash laser annealing for controlling size and shape of magnetic alloy nanoparticles. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 1(1) :55–59, 2010.
- [158] J Petersen and S G Mayr. Dewetting of Ni and NiAg solid thin films and formation of nanowires on ripple patterned substrates. *Journal of Applied Physics*, 103(2) :23520, 2008.

- [159] Thomas Young. by Thomas. 1804.
- [160] Antonin Marchand. Mouillage statique et dynamique : Influences géométriques aux échelles moléculaires. pages 1–338, 2011.
- [161] C Weaver. The adhesion of evaporated metal films on glass of Natural Philosophy , The Royal College of. 261(1307) :516–531, 2015.
- [162] Sunho Jeong, Kyoohee Woo, Dongjo Kim, Soonkwon Lim, Jang Sub Kim, Hyunjung Shin, Younan Xia, and Jooho Moon. Controlling the thickness of the surface oxide layer on Cu nanoparticles for the fabrication of conductive structures by ink-jet printing. *Advanced Functional Materials*, 18(5) :679–686, 2008.
- [163] B. Bokhonov and M. Korchagin. The formation of graphite encapsulated metal nanoparticles during mechanical activation and annealing of soot with iron and nickel. *Journal of Alloys and Compounds*, 333 :308–320, 2002.
- [164] a.Y. Pavlova, Y.V. Nikulin, a.S. Dzhumaliev, Y.V. Khivintsev, a.a. Zaharov, V.L. Preobrazhensky, P. Perrod, and Ya. Filimonov. Local anodic oxidation of Ni films with (2 0 0) and (1 1 1) texture. *Applied Surface Science*, 347 :435–438, 2015.
- [165] Luis De Los Santos Valladares, Adrian Ionescu, Stuart Holmes, Crispin H W Barnes, Angel Bustamante Dom, Oswaldo Avalos Quispe, Juan C Gonz, Silvia Milana, Matteo Barbone, Andrea C Ferrari, and Henry Ramos. Characterization of Ni thin films following thermal oxidation in air. 32(5) :1–8, 2014.
- [166] S P Withrow, C W White, a Meldrum, and J D Budai. Effects of hydrogen in the annealing environment on photoluminescence from Si nanoparticles in SiO<sub>2</sub>. *Journal of Applied Physics*, 86(1) :396–401, 1999.
- [167] Thomas Bligh Scott, Michelle Dickinson, Richard Andrew Crane, Olga Riba, Gareth M. Hughes, and Geoffrey C. Allen. The effects of vacuum annealing on the structure and surface chemistry of iron nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, 12(5) :1765–1775, 2010.
- [168] Daewoo Lee, Ming-Yu Li, Mao Sui, Quanzhen Zhang, Puran Pandey, Eun-Soo Kim, and Jihoon Lee. Observation of Shape, Configuration, and Density of Au Nanoparticles on Various GaAs Surfaces via Deposition Amount, Annealing Temperature, and Dwelling Time. *Nanoscale Research Letters*, 10(1) :240, 2015.
- [169] Xiang Xia ; Zu Xiaotao. Effect of annealing on nickel nanoparticles fabricated in sapphire by ion implantation. *MATERIALS SCIENCE*, 42 :42036617, 2006.
- [170] Xiaoxia Zhao, Chunyan Duan, Zongcun Liang, and Hui Shen. Preparation of self-assembled Ag nanoparticles for effective light-trapping in crystalline silicon solar cells. *RSC Advances*, 4(27) :13757, 2014.
- [171] Jorge Pérez-Juste, Isabel Pastoriza-Santos, Luis M. Liz-Marzán, and Paul Mulvaney. Gold nanorods : Synthesis, characterization and applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 249(17-18 SPEC. ISS.) :1870–1901, 2005.
- [172] Zhaleh Pirzadeh, Tavakol Pakizeh, Vladimir Miljkovic, Christoph Langhammer, and Alexandre Dmitriev. Plasmon Interband Coupling in Nickel Nanoantennas. *ACS Photonics*, (i) :140218125924001, 2014.

- [173] Stéphane Berciaud, Laurent Cognet, Philippe Tamarat, and Brahim Lounis. Observation of intrinsic size effects in the optical response of individual gold nanoparticles. *Nano letters*, 5(3) :515–8, 2005.
- [174] Edward D. Palik. *Handbook of Optical Constants os Solids, Volume 1*. Number 804. 2012.
- [175] Terunori Kaihara, Takeaki Ando, Hiromasa Shimizu, Vadym Zayets, Hidekazu Saito, Koji Ando, and Shinji Yuasa. Enhancement of magneto-optical Kerr effect by surface plasmons in trilayer structure consisting of double-layer dielectrics and ferromagnetic metal. *Optics Express*, 23(9) :11537, 2015.
- [176] Juan B. González-Díaz, Antonio García-Martín, José M. García-Martín, Alfonso Cebollada, Gaspar Armelies, Borja Sepúlveda, Yury Alaverdyan, and Mikael Käll. Plasmonic Au/Co/Au nanosandwiches with enhanced magneto-optical activity. *Small*, 4(2) :202–205, 2008.
- [177] Elías Ferreiro Vila, Xesús Manoel Bendaña Sueiro, Juan Bautista González-Díaz, Antonio García-Martín, José Miguel García-Martín, Alfonso Cebollada Navarro, Gaspar Armelles Reig, David Meneses Rodríguez, and Emilio Muñoz Sandoval. Surface plasmon resonance effects in the magneto-optical activity of Ag-Co-Ag trilayers. *IEEE Transactions on Magnetics*, 44(11 PART 2) :3303–3306, 2008.
- [178] Christian Coff. Incorporation, Digestion and Incarnation.
- [179] David Meneses-Rodríguez, Elías Ferreiro-Vila, Patricia Prieto, José Anguita, María U. González, José M. García-Martín, Alfonso Cebollada, Antonio García-Martín, and Gaspar Armelles. Probing the electromagnetic field distribution within a metallic nanodisk. *Small*, 7(23) :3317–3323, 2011.
- [180] Juan Carlos Banthí, David Meneses-Rodríguez, Fernando García, María Ujué González, Antonio García-Martín, Alfonso Cebollada, and Gaspar Armelles. High magneto-optical activity and low optical losses in metal-dielectric Au/Co/Au-SiO<sub>2</sub> magnetoplasmonic nanodisks. *Advanced Materials*, 24(10), 2012.
- [181] Arden L. Buck. New Equations for Computing Vapor Pressure and Enhancement Factor, 1981.
- [182] F. W. Murray. On the Computation of Saturation Vapor Pressure, 1967.
- [183] John Lambe and R. C. Jaklevic. Charge-quantization studies using a tunnel capacitor. *Physical Review Letters*, 22(25) :1371–1375, 1969.
- [184] Jérôme Wenger, Davy Gérard, José Dintinger, Oussama Mahboub, Nicolas Bonod, Evgeny Popov, Thomas W Ebbesen, and Hervé Rigneault. Emission and excitation contributions to enhanced single molecule fluorescence by gold nanometric apertures. *Optics Express*, 16(5) :3008–3020, 2008.
- [185] Stefan Zollner, T. Nathan Nunley, Dennis P. Trujillo, Laura G. Pineda, and Lina S. Abdallah. Temperature-dependent dielectric function of nickel. *Applied Surface Science*, 2016.
- [186] George H Czerlinski. The magnetocaloric effect on nickel. *Journal of Biological Physics*, 9 :27, 1981.
- [187] W Rucker, R Kohlhaas, H Sch, W Rucker, R Kohlhaas, and H Sch. magneto caloric effect and critical phenomena of iron, cobalt and nickel near the Curie temperature. 1971.
- [188] Neil W. Ashcroft and N. David Mermin *PHYSIQUE DES SOLIDES* 2002
- [189] Shaochun Tang, Sascha Vongehr, Hua Ren, and Xiangkang Meng. Diameter-controlled synthesis of polycrystalline nickel nanowires and their size dependent magnetic properties. *CrystEngComm*, 14(21) :7209–7216, 2012.
- [190] Toshihiko Sato, Tetsuo Iijima, Masahiro Seki, and Nobuo Inagaki. Magnetic properties of ultrafine ferrite particles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 65(2-3) :252–256, 1987.

- [191] J. Chen, C. Sorensen, K. Klabunde, G. Hadjipanayis, E. Devlin, and a. Kostikas. Size-dependent magnetic properties of MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> fine particles synthesized by coprecipitation. *Physical Review B*, 54(13) :9288–9296, 1996.
- [192] Luciano De Sio, Tiziana Placido, Roberto Comparelli, M. Lucia Curri, Marinella Striccoli, Nelson Tabiryan, and Timothy J. Bunning. Next-generation thermo-plasmonic technologies and plasmonic nanoparticles in optoelectronics. *Progress in Quantum Electronics*, 41 :23–70, 2015.
- [193] Guillaume Baffou and Romain Quidant. Thermo-plasmonics : Using metallic nanostructures as nano-sources of heat. *Laser and Photonics Reviews*, 7(2) :171–187, 2013.
- [194] Adrien Lalis, Gilles Tessier, Jerome Plain, and Guillaume Baffou. Quantifying the Efficiency of Plasmonic Materials for Near-Field Enhancement and Photothermal Conversion. *Journal of Physical Chemistry C*, 119(45) :25518–25528, 2015.
- [195] Joan M. Walker, Linfeng Gou, Sibaprasad Bhattacharyya, Sarah E. Lindahl, and Jeffrey M. Zaleski. Photothermal plasmonic triggering of Au nanoparticle surface radical polymerization. *Chemistry of Materials*, 23(23) :5275–5281, 2011.
- [196] Yang Yan, Lin Liu, Zihai Cai, Jiwen Xu, Zhou Xu, Di Zhang, and Xiaobin Hu. Plasmonic nanoparticles tuned thermal sensitive photonic polymer for biomimetic chameleon. *Scientific Reports*, 6(August) :31328, 2016.
- [197] Keith R. Berry, Jeremy R. Dunklin, Phillip a. Blake, and D. Keith Roper. Thermal dynamics of plasmonic nanoparticle composites. *Journal of Physical Chemistry C*, 119(19) :10550–10557, 2015.
- [198] Fei Han, Alexander H. Soeriyadi, S. R C Vivekchand, and J. Justin Gooding. Simple Method for Tuning the Optical Properties of Thermoresponsive Plasmonic Nanogels. *ACS Macro Letters*, 5(5) :626–630, 2016.
- [199] G Berson and G Berson De. De l nfluence de la temperature sur l aimantation To cite this version :. 1886.
- [200] B. J. Y. Tan, C. H. Sow, T. S. Koh, K. C. Chin, A. T. S. Wee and C. K. Onga Fabrication of Size-Tunable Gold Nanoparticles Array with Nanosphere Lithography, Reactive Ion Etching, and Thermal Annealing. (65) :11100–11109, 2005.
- [201] Ying Min Wang, Liangxing Lu, Bharathi Madurai Srinivasan, Mohamed Asbahi, Yong Wei Zhang, and Joel K W Yang. High aspect ratio 10-nm-scale nanoaperture arrays with template-guided metal dewetting. *Scientific reports*, 5 :9654, 2015.
- [202] M. Robert Pinnel and James E. Bennett. Qualitative observations on the diffusion of copper and gold through a nickel barrier. *Metallurgical Transactions A*, 7(5) :629–635, 1976.
- [203] Eric S. Lambers, C. N. Dykstal, Jae M. Seo, Jack E. Rowe, and Paul H. Holloway. Room-temperature oxidation of Ni(110) at low and atmospheric oxygen pressures. *Oxidation of Metals*, 45(3-4) :301–321, 1996.
- [204] Nader Daneshfar. Temperature dependence of the optical characteristics and surface plasmon resonance of core-shell nanoparticles. *Physics of Plasmas*, 21(6) :063301, 2014.
- [205] Harsha Reddy, Urcan Guler, Alexander V Kildishev, and Vladimir M Shalaev. Temperature-dependent optical properties of gold thin films. *Optical Materials Express*, 6(9) :1–39, 2016.



- [206] Joachim Bergmann, Martin Heusinger, Gudrun Andrä, and Fritz Falk. Temperature dependent optical properties of amorphous silicon for diode laser crystallization. *Optics Express*, 20(S6) :A856, 2012.
- [207] S. Roberts. Optical properties of nickel and tungsten and their interpretation according to drude's formula. *Physical Review*, 114(1) :104–115, 1959.
- [208] Kyeong Seok Lee and Mostafa a. El-Sayed. Gold and silver nanoparticles in sensing and imaging : Sensitivity of plasmon response to size, shape, and metal composition. *Journal of Physical Chemistry B*, 110(39) :19220–19225, 2006.
- [209] Martin H Magnusson, Knut Deppert, Jan-olle Malm, Jan-olov Bovin, and Lars Samuelson. Gold nanoparticles : Production, reshaping, and thermal charging. *Jornal of Nanoparticle Research*, 1 :243–251, 1999.
- [210] Anna Schaub, Petr Slepíčka, Irena Kašpárková, Petr Malinský, Anna Macková, and Václav Svorčík. Gold nanolayer and nanocluster coatings induced by heat treatment and evaporation technique. *Nanoscale research letters*, 8(1) :249, 2013.
- [211] J.P. Dakin, D.J. Pratt, G.W. Bibby, and J.N. Ross. Distributed optical fibre Raman temperature sensor using a semiconductor light source and detector. *Electronics Letters*, 21(13) :569, 1985.
- [212] a Talbi, R Viard, M Moutaouekkil, O Elmazria, Q Gallas, E Garnier, and P Pernod. High temperature gradient nanogap-Pirani micro-sensor with wide dynamic measuring range around atmospheric pressure. 113502 :1–4, 2017.

# TABLE DES MATIÈRES

|  |          |
|--|----------|
| <b>remerciements</b>   | <b>1</b> |
| <b>Introduction</b>  | <b>6</b> |
| <b>1 Etat de l'art et bases théoriques</b>                       | <b>9</b> |
| 1.0.1 Description des plasmons . . . . .                         | 9        |
| Le plasmon de volume . . . . .                                   | 9        |
| Le plasmon de surface . . . . .                                  | 15       |
| Le plasmon de surface localisé (LSPR) . . . . .                  | 17       |
| 1.0.2 La théorie de Mie . . . . .                                | 19       |
| Principe de la théorie . . . . .                                 | 20       |
| Extension à des particules complexes . . . . .                   | 22       |
| Limite de la théorie . . . . .                                   | 22       |
| 1.0.3 La plasmonique d'un point de vue technique . . . . .       | 22       |
| Les techniques bottom-up . . . . .                               | 23       |
| La voie top-down . . . . .                                       | 23       |
| 1.0.4 Utilisation de la plasmonique . . . . .                    | 25       |
| 1.1 La plasmonique UV . . . . .                                  | 26       |
| 1.1.1 Intérêts . . . . .   | 26       |
| 1.1.2 Les matériaux utilisés . . . . .                           | 26       |
| 1.2 Vers la plasmonique hybride . . . . .                        | 26       |
| 1.2.1 Quel intérêt à l'hybridation ? . . . . .                   | 27       |
| Les limites des modulations passives de la plasmonique . . . . . | 27       |
| 1.2.2 Plasmonique et champ magnétique . . . . .                  | 28       |
| L'origine du magnétisme . . . . .                                | 29       |
| Effets magnéto-optiques . . . . .                                | 32       |

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| 1.2.3    | Influence de la température sur les propriétés plasmoniques . . . . . | 33        |
| 1.3      | Observation et caractérisation . . . . .                              | 34        |
| 1.4      | En bref . . . . .   | 36        |
| <b>2</b> | <b>L'aluminium et la plasmonique UV</b>                               | <b>37</b> |
|          | Nouvelles synthèses de nanoparticules d'aluminium . . . . .           | 37        |
| 2.1      | Synthèse par ablation acoustique . . . . .                            | 37        |
| 2.1.1    | Principe de la synthèse . . . . .                                     | 37        |
|          | Le phénomène de cavitation . . . . .                                  | 38        |
|          | Notre utilisation de la cavitation . . . . .                          | 39        |
| 2.1.2    | Procédure expérimentale . . . . .                                     | 41        |
|          | Tris par décantation . . . . .  | 42        |
|          | Recuit des particules . . . . .                                       | 42        |
|          | Résultats attendus et calcul de Mie . . . . .                         | 44        |
| 2.1.3    | Résultats des recuits . . . . .                                       | 45        |
|          | Analyse optique des solutions . . . . .                               | 45        |
|          | Observation par microscopie électronique à transmission . . . . .     | 49        |
| 2.1.4    | Bilan de la synthèse . . . . .  | 51        |
| 2.2      | Synthèse par réduction alcaline . . . . .                             | 52        |
| 2.2.1    | Principe de la synthèse . . . . .                                     | 52        |
|          | La réaction chimique . . . . .  | 52        |
| 2.2.2    | Le procédé expérimental . . . . .                                     | 55        |
|          | Extraction de l'autre produit de réaction . . . . .                   | 56        |
| 2.2.3    | Résultats des synthèses . . . . .                                     | 57        |
|          | Observation TEM . . . . .   | 57        |
|          | Caractérisation par spectrométrie d'extinction . . . . .              | 57        |
| 2.2.4    | Pistes d'amélioration . . . . .                                       | 60        |
| 2.2.5    | Bilan de la synthèse . . . . .  | 62        |
| 2.3      | Mesure de la photoluminescence des nanoparticules produites . . . . . | 63        |
| 2.3.1    | Mesures et caractérisation de la photoluminescence . . . . .          | 63        |
| 2.3.2    | Origines de la fluorescence . . . . .                                 | 64        |
| 2.4      | Récapitulatif et perspectives . . . . .                               | 66        |
| 2.4.1    | Comparatif des deux nouvelles synthèses . . . . .                     | 66        |
| 2.4.2    | Perspectives . . . . .  | 66        |
| <b>3</b> | <b>Le nickel, un matériau polyvalent pour la plasmonique</b>          | <b>68</b> |
| 3.1      | Synthèses de nanoparticules de Nickel . . . . .                       | 68        |
| 3.1.1    | La méthode bottom-up par recuit de film . . . . .                     | 69        |
|          | Procédé de fabrication . . . . .                                      | 69        |
|          | Etudes paramétriques (température, temps, épaisseur) . . . . .        | 71        |
|          | Résultats des recuits . . . . .                                       | 73        |
|          | Confirmation de l'oxydation des particules . . . . .                  | 75        |

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| 3.1.2    | Une méthode top-down . . . . .   | 77        |
|          | Elaboration par lithographie électronique . . . . .                                  | 77        |
|          | Résultats des lithographies . . . . .  | 79        |
|          | Stabilité des échantillons . . . . .   | 79        |
| 3.2      | Propriétés optiques des nanoparticules synthétisées . . . . .                        | 79        |
| 3.2.1    | Etude des nanoparticules issues des recuits thermiques . . . . .                     | 80        |
|          | Evolution spectrale avec la taille de particule . . . . .                            | 80        |
|          | Le couplage plasmon / transition interbande . . . . .                                | 81        |
|          | Calculs théoriques . . . . .   | 82        |
| 3.2.2    | Propriétés optiques des nanobâtonnets de nickel . . . . .                            | 84        |
|          | Le contrôle de la résonance . . . . .  | 84        |
| 3.3      | Discussion sur les deux méthodes . . . . .   | 85        |
| 3.3.1    | Comparatifs des avantages et inconvénients . . . . .                                 | 85        |
| 3.3.2    | Choix du type de procédé pour la suite de l'étude . . . . .                          | 86        |
| <b>4</b> | <b>Plasmonique hybride, influence thermique et magnétique</b>                        | <b>87</b> |
| 4.1      | Magneto-plasmonique . . . . .  | 87        |
| 4.1.1    | Introduction . . . . .   | 87        |
|          | Etude des propriétés magnétoplasmoniques de nanoparticules monométalliques . . . . . | 87        |
| 4.1.2    | Fabrication des nanoparticules et procédé expérimentaux . . . . .                    | 88        |
|          | Fabrication de particules par lithographie électronique . . . . .                    | 88        |
|          | Le montage expérimental et l'application de champs magnétiques . . . . .             | 88        |
|          | Comparaison de nanobâtonnet d'or, de nickel et d'or/nickel. . . . .                  | 89        |
| 4.1.3    | Vérification de l'activité magnéto-optique de nos particules . . . . .               | 91        |
|          | Moyens de caractérisation magnéto-optiques . . . . .                                 | 91        |
|          | Mesures de polarisation . . . . .  | 91        |
|          | Discussion sur l'activité magnéto-optique . . . . .                                  | 93        |
| 4.1.4    | Mise en évidence d'un autre effet magnéto-optique . . . . .                          | 93        |
|          | Effet de modification du plasmon de surface localisé pour un champ magnétique trans- |           |
|          | verse à l'échantillon . . . . .  | 93        |
|          | Un phénomène de saturation . . . . .   | 95        |
|          | Effet de modification du plasmon de surface localisé pour un champ magnétique trans- |           |
|          | verse à l'échantillon . . . . .  | 98        |
| 4.1.5    | Interprétations et hypothèses sur l'origine du phénomène . . . . .                   | 101       |
|          | Un effet thermique . . . . .   | 101       |
|          | Un effet magnéto-resistif transverse . . . . .                                       | 101       |
|          | L'influence de l'orientation du champ magnétique . . . . .                           | 102       |
|          | Origine de la saturation . . . . .   | 105       |
|          | L'influence de la taille d'objet sur l'effet mesuré . . . . .                        | 105       |
| 4.1.6    | Conclusion . . . . .   | 105       |
| 4.2      | Thermo-plasmonique . . . . .   | 106       |

|       |   |            |
|-------|---|------------|
| 4.2.1 | Introduction . . . . .  | 106        |
| 4.2.2 | L'interaction plasmon/température . . . . .                                     | 106        |
|       | Le phénomène inverse ou sensing thermique . . . . .                             | 106        |
|       | L'enjeu du phénomène . . . . .  | 106        |
| 4.2.3 | Procédés expérimentaux . . . . .  | 107        |
|       | Fabrication des nanoparticules . . . . .  | 107        |
|       | Montage expérimental . . . . .  | 107        |
|       | Première mesure du phénomène par sérendipité . . . . .                          | 107        |
|       | Vérification d'un phénomène purement thermique . . . . .                        | 108        |
|       | Développement des mesures . . . . .   | 108        |
| 4.2.4 | le sensing thermique . . . . .  | 110        |
|       | Élargissement des mesures pour différentes tailles d'objet . . . . .            | 110        |
|       | Influences observées sur le phénomène . . . . .                                 | 112        |
|       | Origine du phénomène de sensing thermique . . . . .                             | 114        |
| 4.2.5 | Perspectives du phénomène . . . . .   | 114        |
|       | A températures plus élevées . . . . .   | 114        |
|       | Autres matériaux ou formes d'objets . . . . .                                   | 115        |
|       | Système thermo-plasmonique combiné . . . . .                                    | 115        |
|       | Influence possible sur d'autres expérimentations et système de mesure . . . . . | 115        |
|       | <b>Conclusion</b>   | <b>117</b> |

# TABLE DES FIGURES

|     |  |    |
|-----|--|----|
| 1.1 | Vitrail du début du XIIIe siècle de la cathédrale Chartre représentant le baptême de Clovis. La couleur jaune est ici due à des inclusions ou des nanoparticules d'argent dans la matrice de verre.  | 10 |
| 1.2 | Schéma représentant l'oscillation des électrons de conduction dans la matrice d'ions.  | 10 |
| 1.3 | Structures de bande de l'aluminium, de l'or [3] et du nickel [4] dans l'espace des $k$ . Le niveau d'énergie est centré à $0\text{ eV}$ sur l'énergie de Fermi. Les zones des transitions interbandes sont surlignées de rouge et correspondent à des transferts d'énergie de $1,5\text{ eV}$ pour l'aluminium [5], de $2,3\text{ eV}$ pour l'or [6] et d'environ $4,7\text{ eV}$ pour le nickel [4], [7]. | 12 |
| 1.4 | Graphique représentant en bleu, la courbe de dispersion de la lumière dans le vide et en rouge, la courbe de dispersion plasma. La dispersion du plasma étant au-dessus de la dispersion de la lumière, un plasmon de volume situé à l'emplacement de la croix bleue est donc directement excitable si une énergie suffisante lui est fournie.   | 14 |
| 1.5 | Représentation qualitative des courbes de dispersion de la lumière pour l'air ( $\epsilon_d = 1$ ) et pour le verre ( $\epsilon_d = 2,25$ ) ainsi que la dispersion du plasma dans l'air.  | 15 |
| 1.6 | Assemblage d'un prisme et d'une couche mince métallique afin de générer un couplage entre une onde évanescente et le plasmon. Dans cette configuration dite de Kretschmann, le couplage permet de générer une onde appelée plasmon polariton de surface à l'interface entre la surface métallique et l'air.  | 16 |
| 1.7 | Schéma de principe du plasmon de surface. Une onde excitatrice polarisée TM génère une onde évanescente à l'interface (métal/substrat). Un plasmon de surface est alors généré et se propage en $x$ .  | 16 |
| 1.8 | Schémas de principe des polarisations d'onde transverse électrique (TE) et transverse magnétique (TM) par rapport au plan d'incidence $xz$ .   | 17 |
| 1.9 | Schéma comparant SPP et LSPR dans le plan d'incidence. Le SPP peut se propager sur l'interface tandis que la LSPR est confinée dans toutes les directions.   | 18 |

|      |  |    |
|------|--|----|
| 1.10 | Schéma représentant le champ induit par une nanoparticule soumise à une onde excitatrice. Le dipôle crée des lignes de champs à proximité de la particule, ce qui a pour effet de confiner le champ électrique dans le champ proche. . . . .   | 19 |
| 1.11 | Exemple de modifications de différents paramètres de calculs de l'efficacité d'extinction par la théorie de Mie. (A) efficacité d'extinction (ext), de diffusion (dif) et d'absorption (abs) d'une particule d'or de 50 nm de rayon. (B) efficacités d'extinction de NPs de 100 nm pour différents matériaux. (C) efficacité d'extinction pour différents rayons de particule d'or. (D) efficacité d'extinction pour différents indices de réfraction autour d'une particule d'or de 100 nm. . . . . | 21 |
| 1.12 | Schéma des différentes étapes de la lithographie électronique sur un substrat isolant. . . . .   | 24 |
| 1.13 | Sections efficaces d'extinctions calculées par la théorie de Mie pour des particules de platine, aluminium, rhodium, chrome, titane et nickel de différentes tailles. Les amplitudes des courbes ont été décalées pour une meilleure lisibilité. . . . .   | 27 |
| 1.14 | A : Graphique représentant l'évolution des positions des pics d'extinction et de diffusion du mode dipolaire d'une particule en fonction de son diamètre. B graphique représentant l'évolution des sections efficaces d'extinction et de diffusion en fonction de la taille de la particule. Ces graphiques sont réalisés à partir de donnée issue de calculs de Mie pour une nanoparticule d'or situé dans un milieu d'indice $n=1.5$ . . . . .   | 28 |
| 1.15 | Schéma représentant les deux origines du magnétisme des atomes isolés, le moment magnétique orbitale dû au déplacement de l'électron et le moment magnétique de spin lié au spin de l'électron.  | 29 |
| 1.16 | Cycle d'hystérésis d'un système ferromagnétique. . . . .   | 31 |
| 1.17 | Principaux effets magnéto-optiques à l'échelle macro, (A) l'effet Faraday, (B) la biréfringence magnétique rectiligne quadratique et (C) l'effet Kerr. . . . .   | 32 |
| 1.18 | Schéma du banc optique permettant de réaliser des mesures d'extinction dans le domaine de l'ultra violet. Les caractéristiques optiques majeures sont les suivantes : lentille de focalisation (1) $f=100\text{ mm } d = 2''$ , objectif (2) $\times 10$ , lentille de tube (3) $f=150\text{ mm } d = 1''$ . . . . .   | 35 |
| 1.19 | Schéma du banc optique adapté sur un microscope ( <i>NIKON Eclipse TE 2000 – U</i> ) permettant de réaliser des mesures d'extinction dans le domaine du visible avec possibilité d'utiliser un module d'application de champ magnétique ou de température. Les caractéristiques optiques majeures sont les suivantes : objectif à immersion (1) $\times 60$ , lentille de tube (2) $f=100\text{ mm } d = 1''$  | 35 |
| 2.1  | Schéma du principe de la synthèse de nanoparticules d'aluminium par acousto-destruction. Un feuillet d'aluminium est d'abord broyé dans un bain ultrasonique. Un tri des microparticules est fait par décantation. Enfin les plus petites particules et les aspérités à la surface des particules sont recuites afin de former des nanoparticules en solution. . . . .   | 38 |
| 2.2  | Schéma représentant les transitions de phase par cavitation (flèche rouge) et par ébullition (flèche verte) sur un diagramme le diagramme de phase de l'eau. . . . .   | 38 |

|      |   |    |
|------|---|----|
| 2.3  | Schéma représentant l'implosion d'une bulle de cavitation, juste après la formation de la bulle par une dépression locale (étape 1). Si la bulle se situe à proximité d'une surface solide, il existe un déséquilibre des forces tendant à faire imploser la bulle (étape 2). La bulle poursuit son implosion dans la direction où elle subit le moins de force, c'est-à-dire vers la surface solide (étapes 3 à 4). L'inhomogénéité de l'implosion crée un jet de gaz et de fluide dans la direction de la surface solide (étape 5). Ce jet entraîne des dégradations par érosion sur la surface. . . . .  | 39 |
| 2.4  | Exemple de dégradation d'une aube de pompe métallique due à un phénomène de cavitation (source image : laboratoire MATEIS INSA LYON, <a href="http://www.cdcorrosion.com">http://www.cdcorrosion.com</a> . . . . .  | 39 |
| 2.5  | Schéma représentant la limite d'apparition du phénomène de cavitation acoustique dans un bain à ultra-son. La plupart des appareils sont réglés juste en dessous de cette limite [105]. . . . .   | 40 |
| 2.6  | A : graphique représentant un détail du diagramme de phases de l'éthylène glycol. Dans les conditions normales de pression et de température (1 bar à 25°C flèche bleue) [108], la cavitation est très dure à atteindre, en élevant la température à 70°C (flèche rouge) le différentiel de pression nécessaire et un peu réduit. B : graphique représentant l'évolution de la viscosité de l'éthylène glycol (courbe rouge) et de l'eau (courbe bleue) [108]. Même si la viscosité de l'éthylène glycol est importante à température ambiante (25°C), elle diminue beaucoup plus rapidement que celle de l'eau avec l'élévation de la température et atteint à 70°C un niveau comparable à la viscosité de l'eau à 25°C. . . . . | 41 |
| 2.7  | Sélection de photos de piluliers à différentes étapes de la réaction. 1 : découpe de l'aluminium ; 2 : broyage de l'aluminium par cavitation ; 3 : décantation des grosses microparticules ; 4 : recuit de la solution. . . . .   | 42 |
| 2.8  | Images MEB de microparticules d'aluminium obtenues par cavitation. A : microparticules avant le recuit, on peut observer la grande diversité de tailles disponible en solution. B : détail d'une microparticule pendant un recuit. L'échantillon a été prélevé 1 heure après le début du recuit. On peut observer la formation de nanoparticules par recristallisation de l'aluminium à la surface de la microparticule. Les nanoparticules observées ici sont de taille variables, allant de 10 nm à 100 nm elles diffusent différemment les électrons à cause de la coquille d'alumine dont nous discuterons ultérieurement. . . . .  | 43 |
| 2.9  | Schéma représentant le montage de chauffage à reflux utilisé pour recuire les solutions de microparticules d'aluminium. . . . .   | 44 |
| 2.10 | A : graphique représentant la carte des spectres d'extinctions théoriques de particules d'aluminium recouvertes d'une coquille de 3 nm d'Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Ces spectres ont été normalisés pour une meilleure lisibilité. B : Spectres d'extinctions théoriques de particules de 4 et 48 nm de diamètre recouvertes de 3 nm d'alumine. On observe un rapport d'environ 200 entre les deux pics. Cette comparaison nous donne des indications sur la répartition en taille et en nombre de particules présentes en solution. Les calculs ont été faits par la théorie de Mie en considérant des particules dans un milieu d'indice homogène correspondant à l'éthylène glycol (n=1,43). . . . .                     | 45 |



|   |    |
|---|----|
| 2.11 Spectres d'extinction des solutions de nanoparticules d'aluminium recuites dans l'éthylène glycol. A : comparaison des spectres d'une solution non recuite à celui d'une solution recuite. B : ensemble des spectres obtenus à différents temps de recuit pour une température de 190°C. C : ensemble des spectres obtenus à différents temps de recuit pour une température de 85°C. D : Spectres d'extinction obtenus pour des temps de recuits équivalents à des températures de : 85 ; 100 ; 130 et 190°C. . . . .   | 46 |
| 2.12 Etude de l'évolution de l'extinction des solutions en fonction du temps de recuit (graphiques A ; b et C) et en fonction de la température de recuit (graphiques D ; E et F). On observe que plus la température et plus le temps de recuit sont importants, plus la proportion du second pic LSPR augmente. . . . .   | 48 |
| 2.13 Spectre d'extinction des solutions de nanoparticules d'aluminium recuites dans le dodécane à : A : 170 ; B : 199 et D : 250°C. Ces solutions ont été diluées 20 fois, à cause de leur concentration plus élevée que pour les recuits réalisés dans l'éthylène glycol. . . . .  | 49 |
| 2.14 A : graphique représentant les seconds pics LSPR issus de la déconvolution des courbes d'extinction normalisées des solutions d'éthylène glycol et du mélange dodécane/docosane. Malgré le fait que les solutions aient été recuites des durées similaires, nous n'observons aucune continuité avec la température. B : Graphique représentant l'évolution des maximums d'extinction en fonction du temps de recuit à différentes températures pour les deux solvants utilisés. Il est impossible de tracer une évolution de l'extinction indépendamment du choix du solvant. Après analyse de ces deux graphiques, nous pouvons déduire qu'il s'agit de deux synthèses bien distinctes. . . . . | 50 |
| 2.15 Images TEM de nanoparticules d'aluminium obtenues par recuit d'une solution de microparticules réalisées par cavitation. A : échantillonnage d'images de particules de petite taille. B : Image de particules de plus de 30 nm. Les plus grosses particules sont beaucoup plus rares que les petites sur les images TEM. . . . .   | 50 |
| 2.16 Distribution des tailles de particules obtenues par acousto-destruction. On relève principalement deux familles de tailles, centrées par ajustement numérique à : 3,4 nm et 10,9 nm. Il est important de noter la présence de particules à des diamètres de plus de 30 nm du fait de leur grande extinction optique. L'histogramme a été obtenu à partir de mesures réalisées sur plus de 500 particules. . . . .  | 51 |
| 2.17 Echantillonnage d'images MEB de nanoparticules issues d'un recuit à 190°C pendant 168 h. .   | 52 |
| 2.18 Tableau présentant les différents couples oxydoréducteurs envisageables pour la réduction de sels d'aluminium. Les couples sont classés par potentiel d'oxydoréductions croissants. . . . .  | 53 |
| 2.19 Schéma présentant les conditions de pH et de potentiel d'oxydoréduction nécessaire à différentes réactions de réduction d'aluminium. On observe que pour une réduction d'ions $Al^{3+}$ en $Al$ (flèche rouge), il est nécessaire d'avoir un pH inférieur à 2,6 et un potentiel de $-1,6 V$ [116].   | 54 |

|      |   |    |
|------|---|----|
| 2.20 | Evolution de la solubilité des alcanes dans l'eau. A : classification des alcanes en fonction de la longueur de la chaîne carbonée. On peut aisément voir que plus la chaîne carbonée est longue, moins l'alcanes est miscible dans l'eau [108]. B : graphique représentant l'évolution du logarithme de la solubilité des alcanes dans l'eau en fonction du nombre d'atomes de carbones composant la chaîne. . . . .   | 55 |
| 2.21 | Images MEB de cristaux de <i>NaCl</i> (image A) et d'un polycristal de <i>NaCl</i> (image B) à la surface d'un substrat après évaporation du solvant. Les cristaux polluent fortement l'observation et rendent l'imagerie de nanoparticules très difficiles. . . . .  | 56 |
| 2.22 | Image TEM de particules synthétisées dans l'hexane. On peut dès à présent voir qu'il existe une répartition en deux populations bien distinctes sur les deux premières images ainsi que quelques exceptions avec des particules submicroniques sur la troisième image. . . . .  | 57 |
| 2.23 | Distribution des diamètres de particules d'aluminium mesurées sur un échantillonnage d'images TEM. On observe deux familles distinctes. La différence en nombre de particules entre ces deux familles nécessite de séparer les deux histogrammes pour une meilleure lisibilité. La première (A) centrée à 1,8 nm et la plus importante en nombre et une seconde (B) centrée à 19 nm. . .  | 58 |
| 2.24 | A : spectres d'extinction d'une solution de nanoparticules d'aluminium synthétisées dans l'hexane. Les spectres ont été réalisés après 1 ; 48 et 96 heures de réaction. Les courbes pointillées représentent les contributions optiques respectives des deux familles de particules à l'extinction optique globale de la solution de nanoparticules d'aluminium dans l'hexane. Ces contributions ont été déterminées par déconvolution mathématique. B : évolution de l'extinction et donc l'augmentation de la concentration en nanoparticules en fonction du temps de réaction. . . . | 58 |
| 2.25 | Cartes de calculs de Mie normalisés. Ces calculs ont été réalisés en considérant des particules d'aluminium de différents diamètres. Les particules sont considérées comme munies d'une coquille dont on fait varier l'épaisseur (E) d'une carte à l'autre : Carte A (E=3 nm), carte B (E=2 nm), carte C (E=1 nm), carte D (E=0,5 nm), carte E (sans coquille). On utilise ces différentes cartes pour déterminer les différents diamètres théoriques correspondants aux pics LSPR de la Figure 2.24 A. Ces diamètres théoriques sont reportés sur le tableau F. . . . .                | 59 |
| 2.26 | Schéma représentant les différentes modifications du dodécane possible dans notre solution expérimentale (la ramification, la cyclisation et la chloration). . . . .  | 62 |
| 2.27 | Comparaison d'image MEB à même grossissement pour des dépôts identiques de solution d'hexane, de dodécane à 25°C et de dodécane à 175°C. . . . .  | 62 |
| 2.28 | Superposition des différents lissages d'histogrammes obtenus à l'issue de synthèses dans de l'hexane à 25°C et dans du dodécane à 25°C et 175°C. On peut observer le décalage des répartitions en fonction de l'alcanes et de la température. Ce décalage correspond à la part d'eau miscible en solution. . . . .  | 63 |
| 2.29 | Schéma présentant le fonctionnement d'une mesure de diffusion. Le dispositif permet de balayer l'échantillon par un faisceau lumineux diffracté. Un filtrage par une fente permet de sectionner une gamme restreinte de longueurs d'onde. Le détecteur situé à 90° de la transmission est muni d'un photomultiplicateur afin d'amplifier les réponses faibles et les rendre exploitables. . . . .   | 64 |

|      |  |    |
|------|--|----|
| 2.30 | Mesures de fluorescence des solutions de nanoparticules d'aluminium synthétisées par les deux méthodes exposées dans ce chapitre. On remarque des différences sur la forme des cartes de fluorescence et sur l'intensité d'émission. On remarque également que les deux cartes sont centrées à la même position, que ce soit pour l'excitation ou l'émission. . . . .  | 65 |
| 2.31 | Evolution du spectre d'émission de solution soumise à une excitation à 250 nm par un laser pulsé de puissance moyenne de 150 mW. On peut voir à gauche l'évolution dans le temps de l'émission d'un mL de solution de boîtes quantiques seules et à droite l'évolution d'un mL de solution de boîte quantique avec un ajout de 50 µL e solution de nanoparticules d'aluminium dans l'hexane. De façon encore inexplicée, le temps de survie de la luminescence des Qdot est multiplié par 10 grâce à l'ajout de la solution d'aluminium. . . . . | 67 |
| 3.1  | Schéma de principe du recuit thermique d'une couche nanométrique de nickel. . . . .  | 69 |
| 3.2  | Graphique représentant la position du point triple d'un liquide en fonction de la pression et de la température . . . . .  | 70 |
| 3.3  | Courbes d'extinction théoriques normalisées, obtenues par la théorie de Mie, pour des particules sphériques de nickel ayant des rayons de 1 à 35 nm) . . . . .   | 71 |
| 3.4  | Image MEB d'un film de 10 nm de Ni recuit à 900°C pendant 10 min. On peut observer l'altération de la surface du substrat qui exclut toute étude optique ultérieure. . . . .   | 72 |
| 3.5  | Mesures d'extinction de différents temps de recuit d'un film de nickel de 10 nm d'épaisseur. . . . .   | 73 |
| 3.6  | Image obtenue par microscopie électronique d'un film recuit n'ayant pas totalement démouillé. . . . .  | 73 |
| 3.7  | Comparaison d'images obtenues par microscopie électronique à balayage de particules de nickel, d'argent et d'or. Le contraste entre le matériau et le substrat de silice augmente avec le numéro atomique du métal. . . . .  | 74 |
| 3.8  | Histogrammes obtenus pour des recuits de film de nickel de ; A : 5 nm, B : 10 nm, C : 15 nm, D : 20 nm. Les valeurs de tailles moyennes de particules sont respectivement de : 13 ± 4, 45 nm ; 23 ± 7, 8 nm ; 44 ± 17, 05 nm et 63 ± 20, 48 nm. En médaillon, les images MEB correspondantes. . . . .  | 75 |
| 3.9  | Graphique représentant l'évolution de la taille des particules de nickel obtenues, en fonction de l'épaisseur initiale du film de nickel. L'incertitude est déterminée par la demi-largeur à mi-hauteur obtenue sur les ajustements numériques gaussiens des histogrammes réalisés à l'aide des mesures manuelles sur la Figure 3.8. . . . .   | 76 |
| 3.10 | Schéma représentant différentes formes de particules de nickel formées lors du recuit. Les formes sphériques (A) et oblates pures (B) sont très peu probables, tandis que les formes oblates à côté aplatie (C) ou semi-oblate (D) sont très probables. . . . .  | 76 |
| 3.11 | Image par microscopie électronique à balayage sur un film de nickel de 15 nm d'épaisseur recuit à 800°C. La coquille de NiOx plus transparente aux électrons est visible à la surface des coeurs métalliques. . . . .  | 76 |
| 3.12 | Histogramme de la répartition des mesures de coquille d'oxyde à la surface de nanoparticules de différentes tailles obtenues par recuit thermique d'un film de 15 nm de nickel. . . . .  | 77 |

|      |   |    |
|------|---|----|
| 3.13 | A : spectre d'extinction théorique d'une nanoparticule de nickel sphérique de 175 nm de diamètre, dans un milieu d'indice $n=1,4$ . Les différents pics des modes LSPR se convoluent à cause de la largeur des pics d'extinction. B : Image obtenue par microscopie électronique à balayage de nano bâtonnets de nickel réalisé par lithographie électronique. . . . .  | 78 |
| 3.14 | Spectres présentant l'évolution de l'extinction des particules. Les courbes sont ici notées en fonction de l'épaisseur initiale du film métallique. Nous observons le décalage du pic LSPR avec l'augmentation de l'épaisseur initiale de Ni. La flèche noire indique le décalage de la transition interbande (IBT) . . . . .   | 80 |
| 3.15 | Graphiques représentant les courbes d'extinction obtenues sur les particules de nickel. Les courbes brutes sont visibles sur le graphique A. Le phénomène de couplage plasmon interbande et visible par déconvolution des piques plasmoniques sur le graphique B et des pics correspondant à la transition interbande du nickel sur le graphique C . . . . .  | 81 |
| 3.16 | Représentation de la mobilité du pic d'extinction des transitions interbandes due au couplage plasmon / interbande. Le couplage crée une bande d'énergie interdite autour de laquelle évoluent les pics d'extinction de la LSPR (bleu) et des transitions interbandes (rouge). . . . .  | 81 |
| 3.17 | Extinction théorique de nanoparticules de nickel de 14, 24 et 44 nm de diamètres munies d'une coquille de 1, 2,5, 2,5 et 7,5 nm respectivement. Ces simulations ont été réalisées par la théorie de Mie et les résultats ont été normalisés pour une meilleure lisibilité. . . . .  | 83 |
| 3.18 | Extinction théorique de particules de 14 nm de diamètre avec variation de l'épaisseur de la coquille d'oxyde de nickel. Les spectres ont été normalisés pour une meilleure lisibilité. . . . .  | 83 |
| 3.19 | Spectres d'extinction théoriques normalisés, obtenus par la théorie de Mie (graphique A). Le diamètre des particules sont de 13 ; 23 ; et 44 nm. L'épaisseur de la coquille est fixée à 1, 2,5 ; 2,5 et 7,5 nm. Sur les graphiques (B) et (C) nous pouvons voir les déconvolutions respectives des pics plasmoniques et de la transition interbande du nickel, issues des spectres théoriques. . . . .  | 84 |
| 3.20 | Spectres d'extinction obtenus sur différents nano bâtonnets de nickel réalisés par lithographie électronique. En A les spectres d'extinction de nanobâtonnet de nickel de 25 nm d'épaisseur, de 50 nm de large sur 60, 80, 100, 120 nm de long. En B, les spectres correspondants à l'extinction du petit axe de nano bâtonnet de 50 nm de large et de 120, 100, 80 et 60 nm de longueur. En C, les spectres correspondant à l'extinction du rapport longueur / largeur des mêmes nano bâtonnets. . . . . | 85 |
| 4.1  | A : Schéma du principe d'application d'un champ magnétique transverse à l'échantillon par des aimants permanents. B : Exemple de variation du champ magnétique sur notre dispositif expérimental par modification de l'entrefer entre les deux aimants permanents. C : Courbe représentant l'évolution du champ magnétique au centre du dispositif en fonction de la séparation entre les deux aimants. . . . .   | 89 |
| 4.2  | Schéma du principe d'application d'un champ magnétique perpendiculaire à l'échantillon par un aimant permanent. L'aimant est simplement posé directement sur l'échantillon. . . . .   | 89 |

|      |  |    |
|------|--|----|
| 4.3  | A : Schéma représentant les dimensions des nanostructures à l'origine des spectres suivants.<br>B : Spectres d'extinctions expérimentales de nanobâtonnets de 145 nm de long sur 50 nm de largeur avec 25 nm d'épaisseur pour chaque monocouche métallique. C : Spectre d'extinction théorique de nanobâtonnets de 145 nm de long sur 50 nm de largeur avec 25 nm d'épaisseur pour chaque monocouche métallique. D : Carte représentant le champ électrique simulé autour d'un bâtonnet, pour une énergie correspondant au pic d'extinction présenté sur le graphique B (simulation réalisée par Frédéric Laux). | 90 |
| 4.4  | A : Spectres d'extinction de nanobâtonnets de 80, 100, 120 et 145 nm de longueur pour 50 nm de largeur et une superposition de 25 nm de nickel sous 25 nm d'or. B : Spectres d'extinction des mêmes objets obtenus avec un faisceau polarisé dans la même direction que le grand axe des bâtonnets. C : Spectres d'extinction des mêmes objets obtenus avec un faisceau polarisé dans la même direction que le petit axe des bâtonnets.  | 91 |
| 4.5  | Mesure de l'ellipticité Kerr polaire de rods or/nickel de 150 nm de longueur, 50 nm de largeur et 25 nm d'épaisseur de chaque métal.   | 92 |
| 4.6  | Schéma représentant les orientations de lignes de champ magnétique et de polarisation utilisées pour ces expérimentations  | 93 |
| 4.7  | Evolution du pic d'extinction LSPR de nanobâtonnets (Au/Ni) soumis à un champ magnétique perpendiculaire à la polarisation du faisceau incident. Les graphiques A, B, C, D, E correspondent au pic d'extinction pour une polarisation alignée avec le grand axe des objets de rapport d'aspect ( $L/l$ ) de 1, 6 ; 2 ; 2, 4 ; 2, 9 et 3, 5 respectivement. Le graphique F correspond au pic d'extinction pour une polarisation alignée avec le petit axe des objets de rapport d'aspect 2, 4.  | 94 |
| 4.8  | Schéma représentant les orientations de lignes de champ magnétique et de polarisation utilisées pour ces expérimentations  | 94 |
| 4.9  | Graphiques représentant l'ajustement numérique réalisé sur l'évolution du décalage relatif du pic d'extinction pour chaque taille objet et pour un champ magnétique aligné avec le petit axe des objets.   | 95 |
| 4.10 | A : Evolution du décalage relatif en fonction du champ magnétique pour une taille de particule. B : Evolution du $\log$ du décalage relatif en fonction du champ magnétique. C : Comparaison de deux modèles d'ajustement numérique sur nos valeurs expérimentales, l'un basé sur l'Equation 4.2, l'autre sur l'Equation 4.3.  | 96 |
| 4.11 | A : Graphique représentant l'évolution du champ magnétique transversal critique en fonction du rapport d'aspect des particules. B/ Graphique représentant l'évolution de la pente à l'origine de la courbe de saturation pour un champ magnétique transverse en fonction du rapport d'aspect des particules. Les erreurs relatives sont obtenues par un écart type lors de l'ajustement numérique de l'Equation 4.3 sur les courbes expérimentales.  | 97 |
| 4.12 | Schéma représentant les orientations de lignes de champ magnétique et de polarisation utilisées pour ces expérimentations  | 98 |
| 4.13 | Spectres d'extinction correspondant au petit axe de particules de rapport d'aspect ( $L/l$ )=2, 5 soumis à différents champs magnétiques perpendiculaires à l'échantillon.   | 98 |

|      |  |     |
|------|--|-----|
| 4.14 | Evolution du pic d'extinction LSPR de nanobâtonnets (Au/Ni) soumis à un champ magnétique perpendiculaire à l'échantillon. Les graphiques correspondent au pic d'extinction pour une polarisation alignée avec le grand axe des objets de rapport d'aspect ( $L/l$ ) de 2, 5 ; 2, 6 ; 2, 8 et 3, 8 respectivement. . . . .  | 99  |
| 4.15 | A : Graphiques représentant l'évolution du décalage relatif du pic d'extinction de chaque nanobâtonnet (Au/Ni), en fonction du champ magnétique. L'ajustement numérique a été superposé aux données expérimentales. B : Graphique représentant l'évolution du champ magnétique critique en fonction du rapport d'aspect des particules. C : Graphique représentant l'évolution de la pente à l'origine des courbes de saturation en fonction du rapport d'aspect des particules. Le dernier point des graphiques B et C possède un écart-type plus important du fait de l'excentricité de la dernière mesure de décalage pour le rapport d'aspect de 3, 6. . . . . | 100 |
| 4.16 | Superposition des calculs de décalage par l'Equation 4.9 avec les points expérimentaux. . . . .  | 100 |
| 4.17 | Schémas représentant les différentes forces entrant en jeu dans le déplacement d'un électron. A : Cas classique d'une résonance LSPR. B : Cas supposé de l'effet magnéto-résistif-optique. C : Cas extrapolé à un effet Hall après équilibre (dans le cas d'un déplacement continu des électrons). . . . .   | 102 |
| 4.18 | Schéma représentant la différence de densité de flux magnétique pour deux orientations du champ magnétique. . . . .  | 104 |
| 4.19 | Spectres d'extinction de particules bicouches aluminium sur nickel de rapport d'aspect ( $L/l$ )=2, 8 soumis à différents champs magnétiques perpendiculaires à l'échantillon. . . . .   | 104 |
| 4.20 | Schéma du positionnement du dispositif thermique sur l'échantillon . . . . .   | 107 |
| 4.21 | Graphique représentant le décalage relatif du pic d'extinction en fonction de la température appliquée. La courbe bleue représente le décalage obtenu avec un module Peltier seul et la courbe rouge celui obtenu avec un assemblage Peltier et aimant. On peut voir dans sur les annotations que la pente à l'origine de ces deux décalages est très similaire. . . . .   | 109 |
| 4.22 | Évolution du champ magnétique induit par les résistances en fonction de la tension d'alimentation. . . . .   | 110 |
| 4.23 | Évolution du spectre d'extinction de nanobâtonnets de rapport d'aspect $L/l=2, 5$ à différents temps de chauffage. A chaque temps correspond une évolution de température. . . . .   | 110 |
| 4.24 | A : courbe de calibrage de la température en fonction du temps de mesure. Cette courbe est ensuite utilisée pour représenter l'évolution du décalage relatif du pic d'extinction en fonction de la température sur le graphique B. . . . .   | 111 |
| 4.25 | A : Évolution du décalage relatif en fonction du différentiel de température pour différents rapports d'aspect de bâtonnets. B : Evolution de la pente à l'origine des courbes visibles sur le graphique A en fonction du rapport d'aspect des objets. . . . .   | 111 |
| 4.26 | A : décalage du pic d'extinction lors d'une montée en température puis retour du pic après équilibre thermique. Nous observons un décalage résiduel malgré la stabilisation ce qui signifie que le phénomène n'est pas complètement réversible. B : évolution obtenue par FDTD, du décalage du pic d'extinction, en fonction de l'épaisseur d'oxyde de nickel sur les côtés d'un bâtonnet de 150 nm. (simulations FDTD réalisées par Frédéric Laux) . . . . .  | 112 |

4.27 A : décalage relatif du pic d'extinction pour des objets de rapport d'aspect  $L/l=2,5$  d'or pur, de nickel pur et bimétallique or/nickel, la polarisation est alignée avec le grand axe des objets.  
B : décalage relatif du pic d'extinction pour une polarisation alignée selon le grand puis le petit axe d'objets d'or pur de rapport d'aspect  $L/l=2,5$  . . . . . 113

# Silvère SCHUERMANS

## Doctorat : Matériaux, Mécanique, Optique et Nanotechnologie

Année 2017

### Contribution expérimentale à l'étude des propriétés optiques de Al, Ni et Au/Ni

Ce travail se base sur l'utilisation de l'aluminium et du nickel à des fins applicatives à l'interface des propriétés physiques de la plasmonique, du magnétisme et de la thermique.

Dans un premier chapitre, nous présentons un état de l'art et un rappel des bases théoriques.

Le second chapitre expose le développement de deux nouvelles synthèses de nanoparticules d'aluminium. La première emploie un principe d'ablation acoustique suivi un recuit thermique. La seconde exploite la réduction de sels d'aluminium par du sodium métallique. Nous présentons les propriétés optiques des particules, dont une forte extinction optique dans l'UV et une photoluminescence dans le visible.

Nous exposons dans le troisième chapitre les propriétés optiques de nanoparticules de nickel obtenues par recuit de films minces, avec notamment un couplage entre la résonance du plasmon de surface localisé des nanoparticules et les transitions interbande du nickel.

Enfin dans le dernier chapitre nous présentons deux nouveaux couplages entre des plasmons et des champs magnétiques statiques ou de la chaleur. Ces couplages entraînent un décalage des pics d'extinction optique de nanoparticules bimétalliques (or/nickel).

En définitive, notre travail s'inscrit dans une volonté de création de nouveaux procédés pour la fabrication de nanostructures métalliques et l'étude de propriétés optiques innovantes. Nous souhaitons in fine enrichir les possibilités de recherche, d'application et d'exploitation de la plasmonique.

Mots clés : plasmons - magnétooptique - matériaux, effets de la chaleur - aluminium - nickel.

### Experimental Contribution to the Study of Optical Properties from Al, Ni and Au/Ni

This work is based on the use of aluminium and nickel nanoparticles in order to develop original applications using their plasmonic properties as well as magnetism and heat.

Firstly we present a state of the art and theoretical basics useful to the understanding of our works.

Next we expose the development of two new synthesis of aluminium nanoparticles. For the first one we use acoustical ablation followed by thermal annealing. The second is based on the chemical reduction of aluminium salts by metallic sodium. These nanoparticles exhibit optical extinction in the UV range and photoluminescence in the visible.

Thirdly we present optical properties of nickel nanoparticles made by thermal annealing of thin films. Especially we discuss about a coupling effect between localized surface plasmon resonances sustained by the nanoparticles and interband transition of nickel.

At length, we present two coupling effects between plasmons from nanoparticles and static magnetic fields or heat. Those coupling effects induce a shift of the extinction peaks measured on bimetallic nanoparticles (gold/nickel).

At the end we worked on this project in order to create new processes to fabricate metallic nanostructures. More, we exposed original optical properties of such nanoparticles. In fine we want to improve new research avenues for plasmonics, and subsequent applications and exploitation.

Keywords: plasmons (physics) - magnetooptics - materials, effect of heat on - aluminum - nickel.

Thèse réalisée en partenariat entre :



Ecole Doctorale "Sciences et Technologies"