



**HAL**  
open science

# Propriétés optiques et structurales de nano-alliages bimétalliques et spectroscopie in situ de nano-objets individuels

Elise Camus

► **To cite this version:**

Elise Camus. Propriétés optiques et structurales de nano-alliages bimétalliques et spectroscopie in situ de nano-objets individuels. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université de Lyon, 2022. Français. NNT : 2022LYSE1116 . tel-04098002

**HAL Id: tel-04098002**

**<https://theses.hal.science/tel-04098002>**

Submitted on 15 May 2023

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

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



N ° d'ordre NNT : 2022LYSE1116

# THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

opérée au sein de  
l'Université Claude Bernard Lyon 1

École Doctorale 52  
Physique et Astrophysique

Spécialité de doctorat : physique  
Disciplines : optique, matériaux

Thèse soutenue publiquement le 08/07/2022, par :

**Élise CAMUS**

---

## Propriétés optiques et structurales de nano-alliages bimétalliques et spectroscopie in situ de nano-objets individuels

---

Devant le jury composé de :

CASANOVE Marie-José, DR, CEMES, Toulouse	Présidente
DUVAIL Jean-Luc, PR, IMN, Nantes	Rapporteur
MOTTET Christine, DR, CINaM, Marseille	Rapportrice
LEROUGE Frédéric, MCF HDR, LC ENS, Lyon	Examineur
LOBET Michaël, MCF, LPS, Namur	Examineur
COTTANCIN Emmanuel, PR, ILM, Lyon	Directeur de thèse
PELLARIN Michel, DR, ILM, Lyon	Co-directeur de thèse



## **Université Claude Bernard – LYON 1**

Président de l'Université	M. Frédéric FLEURY
Président du Conseil Académique	M. Hamda BEN HADID
Vice-Président du Conseil d'Administration	M. Didier REVEL
Vice-Présidente de la Commission de Formation	Mme Céline BROCHIER
Vice-Président de la Commission de Recherche	M. Petru MIRONESCU
Directeur Général des Services	M. Pierre ROLLAND

### **COMPOSANTES SANTE**

Faculté d'Odontologie	Doyen : Pr. Jean-Christophe MAURIN
Faculté de Médecine et Maïeutique Lyon Sud - Charles Mérieux	Doyen : Pr. Philippe PAPAREL
Faculté de Médecine Lyon-Est	Doyen : M. Gilles RODE
Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation (ISTR)	Directeur : M. Jacques LUAUTE
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques (ISBP)	Directeur : M. Claude DUSSART

### **COMPOSANTES & DEPARTEMENTS DE SCIENCES & TECHNOLOGIE**

Département Génie Electrique et des Procédés (GEP)	Directrice : Mme Rosaria FERRIGNO
Département Informatique	Directrice : Mme Saida BOUAKAZ BRONDEL
Département Mécanique	Directeur M. Marc BUFFAT
Institut de Science Financière et d'Assurances (ISFA)	Directeur : M. Nicolas LEBOISNE
Institut National du Professorat et de l'Éducation (INSPÉ)	Directeur : M. Pierre CHAREYRON
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1	Directeur : M. Michel MASSENZIO
Observatoire de Lyon	Directrice : Mme Béatrice MEZIERE
Polytech Lyon	Directeur : M. Emmanuel PERRIN
UFR Biosciences	Directrice : Mme Kathrin GIESELER
UFR des Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives (STAPS)	Directeur : M. Guillaume BODET
UFR Faculté des Sciences	Directeur : M. Bruno ANDRIOLETTI





# Résumé

Au cours de cette thèse, nous nous sommes intéressés aux propriétés optiques et structurales de nano-alliages bimétalliques, associant un métal noble (Ag ou Au) à un métal trivalent (Al ou In), pour diverses compositions atomiques. Les métaux nobles résistent à l'oxydation et présentent une résonance du plasmon de surface localisé (RPSL) dans le visible, tandis que les métaux trivalents possèdent une RPSL dans l'UV mais sont très sensibles à l'oxydation, ce qui altère leurs propriétés plasmoniques. En associant ces métaux à l'échelle nanométrique, nous avons tenté d'élaborer des nano-alliages stables vis-à-vis de l'oxydation et possédant une RPSL dans l'UV. La réponse optique et la morphologie des nano-alliages ont été étudiées par spectroscopie optique d'absorption, MET, XPS, EDX ou encore GIWAXS (diffusion grands angles de rayons X en incidence rasante).

Pour pallier la difficulté de la protection des nanoparticules de l'oxydation, des mesures in situ ont été développées. Ainsi, dans le cadre de cette thèse a été construit un nouveau dispositif expérimental permettant de faire de la spectroscopie optique, à l'échelle de la particule unique, sous atmosphère gazeuse réactive et avec la possibilité de chauffer l'échantillon. Le montage expérimental fut testé et caractérisé sur quelques systèmes modèles.

Mots-clés : nano-alliage, plasmonique, spectroscopie optique, oxydation, simulations, spectroscopie à modulation spatiale, microscopie électronique à transmission.



# Abstract

## Optical and structural properties of bimetallic nano-alloys and *in situ* spectroscopy of individual nano-objects

In this thesis, we investigated the optical and structural properties of bimetallic nano-alloys, combining a noble metal (Ag or Au) with a trivalent metal (Al or In), for various atomic compositions. Noble metals are resistant to oxidation and exhibit a localized surface plasmon resonance (LSPR) in the visible range, while trivalent metals possess a LSPR in the UV range but are very sensitive to oxidation, which alters their plasmonic properties. By combining these metals at the nanoscale, we attempted to develop oxidation-stable nano-alloys with a LSPR in the UV range. The optical response and morphology of the nano-alloys have been studied by optical absorption spectroscopy, TEM, XPS, EDX and GIWAXS (grazing incidence and wide angle X-rays scattering).

To overcome the difficulty of protecting nanoparticles from oxidation, *in situ* measurements have been developed. Thus, within the framework of this thesis was built a new experimental device allowing us to perform optical spectroscopy at the scale of a single particle, under a reactive gaseous atmosphere and with the possibility of heating the sample. The experimental setup was tested and characterized on some model systems.

Keywords : nanoalloy, plasmonic, optical spectroscopy, oxidation, simulation, spatial modulation spectroscopy, transmission electron microscopy.



# Remerciements

Il sera aisé de me souvenir durant quelles années j'ai réalisé ma thèse : elles coïncident avec les dates de la pandémie de covid-19 : 2019 / 2022. A l'heure où j'écris ces lignes, nous sommes au cœur de la 7<sup>e</sup> vague (celle qui aura finalement réussi à m'avoir!). Atteindre le plus haut grade universitaire est par essence un exercice exigeant, a fortiori dans un contexte si particulier. Les membres de mon entourage ont permis de faire en sorte que cette thèse se déroule sans accroc, aussi bien professionnellement que personnellement, et je tiens à les remercier ici.

Mes premiers remerciements vont bien sûr à mes deux directeurs de thèse. Une personne avisée m'a dit un jour que dans le choix d'une thèse, les encadrant-es sont plus important-s que le sujet, et je suis bien d'accord. Je remercie ainsi Emmanuel COTTANCIN pour sa bienveillance, sa sérénité, sa générosité et sa disponibilité, qui ont participé à créer un cadre de travail chaleureux au laboratoire. Merci également à Michel PELLARIN pour (entre autres) sa capacité à ne jamais être à court d'idées. Quelle était la probabilité d'avoir un co-directeur né le même jour (à quelques années près) que moi ?

Je souhaite également remercier l'ensemble des membres du jury de ma thèse : Christine MOTTET, Jean-Luc DUVAÏL, Marie-José CASANOVE, Frédéric LEROUGE et Michaël LOBET, grâce à qui la soutenance fut riche en échanges scientifiques stimulants. Leurs nombreux compliments et félicitations, qui ont mis en valeur ces 3 ans de travail (et pas que), m'ont beaucoup touchée.

Je remercie chaleureusement l'ensemble des membres permanents de l'équipe Agrégats et Nanostructures : Christophe BONNET, Michel BROYER, Christian CLAVIER, Emmanuel COTTANCIN, Sylvain HERMELIN, Matthias HILLENKAMP, Julien LAVERDANT, Marie-Ange LEBEAULT, Jean LERMÉ et Michel PELLARIN. La thèse aura été pour moi l'occasion de me convertir au café, et surtout aux sympathiques pauses qui lui sont associés ! Je remercie les doctorant-es de l'équipe : Nhung, Murillo et Floriane, la rencontre avec cette dernière ayant mené à une belle amitié qui a très largement dépassé le cadre professionnel.

Plus largement, il y a au sein de l'ILM de nombreux-ses collègues que je souhaite remercier. Tout d'abord, je renouvelle mes remerciements à Sylvain HERMELIN. Il est fascinant de constater qu'une courte rencontre entre une élève et son TD-man de mécanique quantique en L3 peut mener à la réalisation d'une thèse ensemble 4 ans après. Grâce à son implication dans le projet Optolyse, j'ai énormément appris sur les outils, instruments, matériels et matériaux, techniques du vide, optique, interfaçage, électronique et j'en passe. Je remercie chaleureusement l'ensemble des personnels techniques de l'ILM, issus des services mécanique, informatique, électronique et administratif, notamment Olivier BOISRON, Clément ALBIN, Ciro OLIVA et Sophie GRENIER pour sa réactivité inespérée un vendredi soir ayant permis mon exfiltration d'Orléans malgré

les caprices des bus.

Je remercie également les nombreux microscopistes que j'ai côtoyés durant ma thèse. Merci donc à Nicholas BLANCHARD, pour sa disponibilité, sa patience et sa gentillesse. J'estime à une bonne centaine d'heures le temps passé ensemble au MET dans le noir à s'arracher les cheveux sur nos nanoparticules... Merci également au personnel du CT $\mu$  et notamment Xavier JAURAND. Merci à Cyril LANGLOIS de m'avoir appris et transmis la méthode d'analyse des images HR-TEM. Merci à Lucian ROIBAN de nous avoir accompagné avec Emmanuel sur le METET, ainsi qu'à Mimoun AOUINE pour le soutien technique. Merci également à Stéphanie REYNAUD et Yaya LEFKIR de nous avoir permis de tester la Rolls-Royce des MET à Saint-Étienne, même si cela n'a pas été fructueux.

Je remercie l'équipe MNP pour la mise à disposition de leur spectrophotomètre optique, et Benoit SASSOLAS pour son accueil au LMA. Je remercie Pascal ANDREAZZA et Nils BLANC pour leur implication dans les études par GIWAXS et GISAXS menées à l'ESRF. Je remercie également les élèves que j'ai eu en TD pendant ma thèse. Loin d'être reposant physiquement, ces heures d'enseignement furent pourtant de vrais moments ressourçants et amusants pour moi. Enfin, merci à toutes celles et ceux qui ont relu avec attention mon manuscrit de thèse.

Et parce qu'il n'y a pas que le travail dans la vie, il convient aussi de remercier tous les proches qui ont assuré une part non négligeable du travail, à savoir le soutien moral de la doctorante ! Merci donc à ceux qui ont été au plus près de moi au quotidien : Floriane PERRIER et la fine équipe de La Doua Dans l'Nez : Arsène CHEMIN, Clément GOULLER, Victor LEVY DIT VEHEL, Thomas KOSC, ainsi que leur +1. Merci également aux ami-es de l'ENS : Victoria BARBA, Yannick BERTRAND, Vincent DARDUN, Eric FREYSSINGEAS, Sylvain JOUBAUD, Christopher MADEC, Quentin MARSAL, Maxime MARTINEZ, Anne MISSIAEN, Louison THORENS (dont je tairai le surnom amical dans un souci de dignité mais le cœur y est), Justin PEMEJA, Ugo PETRONE, ainsi que les participant-es des soirées BGA ! Il fut agréable de prendre des nouvelles au détour d'une discussion, d'une randonnée ou d'une bière. Merci également aux divers ami-es de la prépa de Clemenceau (Kilian, Corentin) et du lycée Aristide Briand (Clément, ...). Merci à Pauline pour les belles sorties ski et les super randonnées, à Philippe pour son accueil chaleureux à Besançon, à Quentin V. pour les repas fromagesques partagés, à Stéphane CHARREAU du CLASUP pour les cours de zumba du midi et à Coline O. pour les magnifiques concerts auxquels j'ai assisté à Lyon, Vienne ou Berlin durant la thèse.

Plus généralement, merci à ma famille et à ma belle-famille d'avoir été attentives à mon bien-être durant ces 3 ans. Merci notamment à mes parents qui m'ont soutenue courageusement dans ma longue aventure étudiante de 9 ans post-bac. Merci tout particulièrement à mon conjoint, Mael, qui a valeureusement tout supporté au quotidien ! Enfin, merci à toutes celles et ceux qui furent présents le vendredi 8 Juillet 2022 pour la soutenance et/ou qui ont eu une attention, un mot, un geste à mon égard. Cela a

beaucoup compté pour moi.

J'aimerais pour finir, souligner le bonheur que c'est, en 2022 en France, d'être une femme, petite-fille d'agriculteurs bretons, boursière, et de parvenir néanmoins à être professeure agrégée à 22 ans et docteure à 26 ans. J'adresse une pensée sororale à toutes les femmes qui ont dû renoncer à leurs rêves professionnels parce qu'elles ne sont pas nées au bon endroit, au bon moment, à commencer par ma grand-mère paternelle. Je lui dédis ce manuscrit.





# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1 Structure des agrégats métalliques</b>	<b>7</b>
1.1 Du matériau massif à la nanoparticule : apparition d'effets de surface .	7
1.2 Structure d'agrégats mono-métalliques . . . . .	8
1.3 Structure d'agrégats bi-métalliques . . . . .	10
1.3.1 Aspects thermodynamiques . . . . .	10
1.3.2 Facteurs d'influence extérieurs . . . . .	12
1.4 Conclusion . . . . .	17
<b>2 Éléments de théorie sur la plasmonique dans les nanoparticules</b>	<b>19</b>
2.1 Fonctions diélectriques des matériaux massifs . . . . .	19
2.1.1 Structure électronique et transition interbande . . . . .	19
2.1.2 Fonction diélectrique des métaux simples . . . . .	22
2.1.3 Fonction diélectrique des métaux nobles . . . . .	23
2.1.4 Fonction diélectrique des alliages . . . . .	25
2.2 Absorption de la lumière par une sphère petite devant la longueur d'onde d'excitation . . . . .	28
2.2.1 Absorption, diffusion et extinction . . . . .	28
2.2.2 Calcul de la section efficace d'absorption d'une petite NP sphérique	29
2.2.3 Origine de la résonance du plasmon de surface . . . . .	31
2.3 Paramètres influençant la RPSL . . . . .	32
2.3.1 Effets du matériau et de l'environnement . . . . .	32
2.3.2 Effets de taille . . . . .	34
2.3.3 Effet de forme . . . . .	35
2.3.4 Nano-alliages : effets de composition et de structure . . . . .	36
2.4 Simulations numériques de la réponse optique . . . . .	37
2.5 Mesure expérimentale de l'extinction de nano-objets . . . . .	38
<b>3 Outils expérimentaux</b>	<b>41</b>
3.1 Synthèse des nanoparticules par LECBD . . . . .	41
3.1.1 Dispositif expérimental . . . . .	42

3.1.2	Types d'échantillons préparés . . . . .	45
3.2	Spectrophotomètre ex situ . . . . .	46
3.3	Microscopes électroniques à transmission . . . . .	47
3.3.1	Présentation des MET utilisés . . . . .	47
3.3.2	Modes et détecteurs employés . . . . .	48
3.3.3	Traitement quantitatif des images MET-HR . . . . .	50
3.3.4	Prévention de la contamination . . . . .	51
3.4	Spectroscopie d'électrons induits par rayons X . . . . .	52
3.5	Diffusion en incidence rasante et grands angles de rayons X . . . . .	53
<b>Introduction commune aux chapitres 4 et 5</b>		<b>57</b>
<b>4</b>	<b>Etude des systèmes Ag-In et Ag-Al</b>	<b>63</b>
4.1	Considérations générales sur le système Ag-In et Ag-Al . . . . .	63
4.1.1	Paramètres des métaux purs . . . . .	63
4.1.2	Paramètres des phases alliées inter-métalliques stables . . . . .	64
4.1.3	Oxydes . . . . .	67
4.2	Etude par microscopie électronique à transmission . . . . .	67
4.2.1	Rappel des résultats sur Ag-In . . . . .	67
4.2.2	Ag-Al : analyse globale morphologique . . . . .	68
4.2.3	Ag-Al : analyse chimique et cristallographique sur particule unique	71
4.3	Mesures optiques d'absorption . . . . .	73
4.3.1	Fonctions diélectriques des alliages Ag-Al : aspects bibliogra-	
	phiques . . . . .	74
4.3.2	Étude préliminaire sur l'oxydation d'agrégats d'Ag . . . . .	74
4.3.3	Spectres Ag-Al et Ag-In après synthèse . . . . .	76
4.3.4	Spectres Ag-Al et Ag-In après vieillissement . . . . .	80
4.3.5	Spectres Ag-In après recuit, résultats préliminaires . . . . .	82
4.3.6	Spectres Ag-Al après recuit . . . . .	83
4.4	Étude par des techniques de caractérisation chimique . . . . .	88
4.4.1	Mesure par GIWAXS . . . . .	88
4.4.2	Mesure par XPS . . . . .	90
4.5	Résumé . . . . .	91
<b>5</b>	<b>Étude des systèmes Au-Al et Au-In</b>	<b>93</b>
5.1	Considérations générales sur les système Au-Al et Au-In . . . . .	93
5.1.1	Paramètres des métaux purs . . . . .	93
5.1.2	Composés mixtes Au-Al et Au-In . . . . .	94
5.2	Étude structurale . . . . .	97
5.2.1	Importance de la qualité de surface du barreau cible . . . . .	98
5.2.2	Analyses chimique et cristallographique . . . . .	99
5.2.3	Microscopie environnementale : tentative de réduction in situ . .	101
5.2.4	Mesures XPS . . . . .	102

5.3	Mesures optiques . . . . .	103
5.3.1	Littérature : fonctions diélectriques de Au-In et Au-Al et spectres optiques Au-In . . . . .	103
5.3.2	Résultats expérimentaux et simulations . . . . .	106
5.4	Résumé . . . . .	110
<b>Conclusion et perspectives communes aux chapitres 4 et 5</b>		<b>111</b>
<b>6</b>	<b>Développement d'un dispositif expérimental de spectroscopie in situ de nano-objets individuels par modulation spatiale</b>	<b>113</b>
6.1	Introduction . . . . .	113
6.2	Principe de la Spectroscopie à Modulation Spatiale . . . . .	116
6.3	Présentation du dispositif expérimental . . . . .	119
6.3.1	Base du spectrophotomètre . . . . .	119
6.3.2	Particule unique : spécificités matérielles . . . . .	120
6.3.3	Aspect environnemental . . . . .	121
6.3.4	Interfaçage . . . . .	123
6.4	Caractérisation . . . . .	125
6.4.1	Température . . . . .	125
6.4.2	Pression . . . . .	127
6.5	Études préliminaires sur quelques objets-tests . . . . .	128
6.5.1	Mesure sur une assemblée d'agrégats Ag-In . . . . .	128
6.5.2	Nanosphères d'or . . . . .	129
6.5.3	Nanocubes d'argent . . . . .	131
6.5.4	Hydruration de NP de palladium . . . . .	134
6.6	Conclusions et perspectives . . . . .	139
<b>Conclusion générale</b>		<b>143</b>
<b>Annexes</b>		<b>147</b>
<b>Bibliographie</b>		<b>153</b>



# Introduction

Quel est le point commun entre du dentifrice, du sel de table bas de gamme, un pansement anti-bactérien et les crosses de l'équipe nationale de hockey de Finlande ? Ces 4 objets de la vie (plus ou moins) quotidienne contiennent tous des adjuvants sous forme nanoscopique, respectivement des nanoparticules de dioxyde de titane, de silice, d'argent et des nanotubes de carbone. [1–3]

Ce sont des objets nanométriques, c'est-à-dire dont la taille est comprise entre 1 nm et  $\sim 100$  nm ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ). En ordre de grandeur, c'est entre 500 et 50 000 fois plus petit que le diamètre d'un cheveu et donc totalement invisible à l'œil nu. Pour les visualiser, comme sur la FIGURE 1, il faut utiliser un microscope électronique :

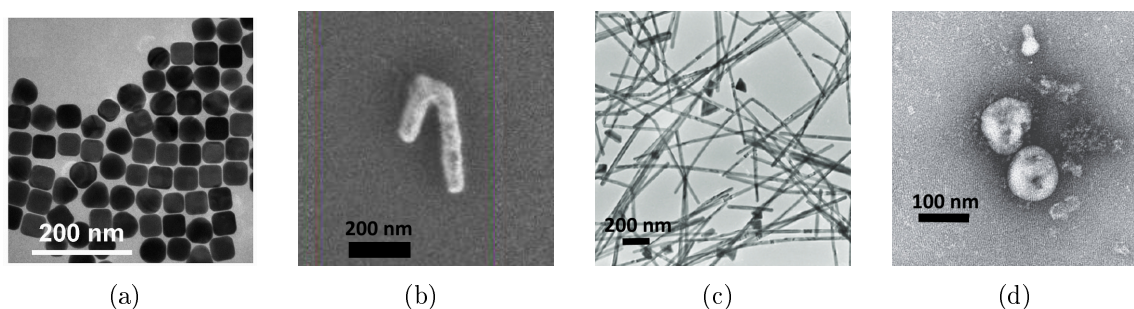


FIGURE 1 – Images de divers nano-objets. Que cela soit par voie physique ou chimique, on sait aujourd'hui fabriquer des nano-objets aux formes très diverses : (a) nanocubes d'or en suspension [4], (b) nano-1 en or lithographié sur un substrat de quartz [5], (c) nano-bâtonnets d'argent en suspension [6], ... Dans la nature, il existe également des micro-organismes naturels de taille nanoscopique. Le virus SARS-CoV-2 (d), responsable de la pandémie de Covid-19 en est un exemple [7].

Depuis les années 1990, les domaines des nanosciences et des nanotechnologies ont connu un essor considérable et divers nano-objets sont désormais élaborés et employés dans des secteurs allant de la médecine [8–11] à l'électronique [12, 13], en passant par l'énergie [14, 15], l'agriculture [16] ou encore la chimie [17–19]. Cet engouement vient du fait que les propriétés physico-chimiques d'un matériau sous forme de nanoparticules (NP) peuvent être bien différentes de celles que nous expérimentons quotidiennement sur ce même matériau à l'échelle macroscopique. Ces propriétés (cristallographiques, chimiques, électroniques, optiques, ...) remarquables sont toutes des conséquences directes de la petite taille des particules :

◆ Tout d'abord, d'un point de vue cristallographique, la maille cristalline dans un agrégat est sujette à des contraintes (contractions et/ou dilatations, hors cas particuliers [20]). Cela peut mener à des comportements inattendus, notamment dans les nano-alliages. Par exemple, le platine et l'argent sont deux métaux miscibles, *i.e.* qui se mélangent facilement à notre échelle. Mais à l'échelle nanométrique, des agrégats Pt-Ag adoptent plutôt une structure ségréguée de type cœur-coquille, à l'équilibre thermodynamique [21]. En outre, dans une nanoparticule, la proportion d'atomes localisés à sa surface est importante face à la proportion d'atomes dans son volume,

contrairement à un matériau massif. Or, un atome en surface ne possède pas le même environnement qu'un atome en volume : il n'est pas entouré par autant de voisins et il est préférentiellement exposé au milieu extérieur. De ce fait, la réactivité des agrégats peut être exaltée [17] et un métal noble (inerte chimiquement) tel que l'or peut devenir réactif [22].

◆ Ensuite, la structure électronique d'un agrégat (petite NP de diamètre  $\lesssim 10$  nm) est intermédiaire entre celle d'un atome unique où les niveaux d'énergie sont discrets et quantifiés, et celle d'un cristal massif dans lequel il existe des bandes d'énergie continues [23]. Les propriétés de conductivité électrique d'un matériau peuvent être ainsi modifiées. Par exemple, un métal bon conducteur électrique à notre échelle tel que le cuivre peut devenir isolant sous forme de NP [24].

◆ Enfin, lorsqu'un agrégat métallique est éclairé par de la lumière visible, il va être le siège de ce que l'on appelle une résonance plasmon de surface localisée (RPSL). La présence de cette résonance plasmon conditionne les propriétés optiques du métal. Ainsi, une solution de nanosphères d'or de 40 nm de diamètre en suspension dans de l'eau apparaît rose. Si ces mêmes nanosphères sont composées d'argent, la solution sera cette fois-ci jaune. C'est sur ce phénomène physique original que s'appuient les travaux de cette thèse. La valeur de la fréquence de résonance plasmon dépend de plusieurs paramètres liés aux NP : matériau, taille et forme. [25] Sur la FIGURE 2 sont représentées quatre solutions aqueuses de nanoparticules. On constate que la variation de couleur observée est spectaculaire lorsque l'on change la morphologie ou la nature du matériau qui compose les NP.



FIGURE 2 – De gauche à droite : solutions aqueuses de nanoparticules triangulaires d'argent (40 nm), de nanosphères d'argent (40 nm), de nanosphères d'or (40 nm) et de nanosphères d'argent (80 nm) [26]

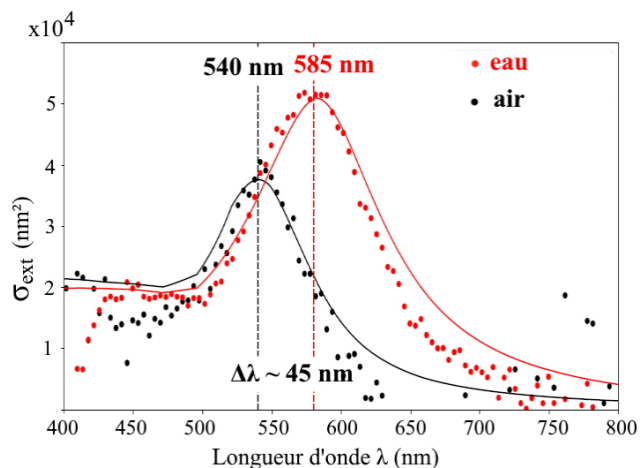


FIGURE 3 – Spectres d'extinction d'une nanosphère d'or (100 nm) mesurés dans l'eau ● et dans l'air ●. La longueur d'onde de la résonance plasmon est décalée d'environ 45 nm entre les deux mesures. [27]

La RPSL dépend également de l'environnement immédiat des NP. Sur la FIGURE 3 sont représentés les spectres optiques d'extinction expérimentaux d'une nanosphère d'or (100 nm) mesurés lorsque celle-ci se trouve dans l'eau ou dans l'air. [27] La longueur d'onde de la résonance plasmon est décalée d'environ 45 nm entre les deux mesures. Ceci illustre le fait que cette dernière est sensible au milieu diélectrique (ici,

eau ou air) qui entoure la NP. Cette dépendance de la RPSL avec l'environnement des NP est utilisée afin de fabriquer des capteurs, dans lesquels la valeur de la fréquence de résonance plasmon est modifiée lorsque le composé à détecter est localisé au voisinage immédiat des NP. [13, 28] Les applications sont particulièrement nombreuses et sont mises à profit dans l'industrie agro-alimentaire (*e.g.* détection de vitamines [29]), l'industrie pharmaceutique (détection du virus SARS-CoV-2 [30]) ou encore la prévention des risques (détection de gaz [31]), ... Les sensibilités atteintes sont telles que dans certaines conditions l'on parvient à détecter l'adsorption d'une unique molécule à la surface des NP. [32]

Dans le domaine de la plasmonique, mais aussi de l'ingénierie en général, l'étude des nano-alliages (nanoparticule composée de plusieurs métaux) tient une place prépondérante. L'un des objectifs est de parvenir à cumuler les propriétés utiles des métaux pris individuellement. De fait, une classe de nano-alliages très étudiée est celle impliquant un métal noble (Ag, Au, ...) présentant une RPSL dans le domaine du visible, et un autre métal bénéficiant de propriétés (chimiques, magnétiques, ...) complémentaires<sup>1</sup>. Il est également possible de parvenir à faire émerger de nouveaux comportements. Par exemple, des agrégats de fer (Fe) sont superparamagnétiques, ceux de platine (Pt) ne sont pas magnétiques, et l'assemblage des deux métaux forme des nano-alliages Fe-Pt ferromagnétiques à température ambiante. Aujourd'hui, de telles particules sont utilisées pour le stockage à hautes densités de données [34].

L'intérêt des nano-alliages est qu'ils peuvent adopter une multitude de structures différentes, dont certaines sont présentées FIGURE 4.

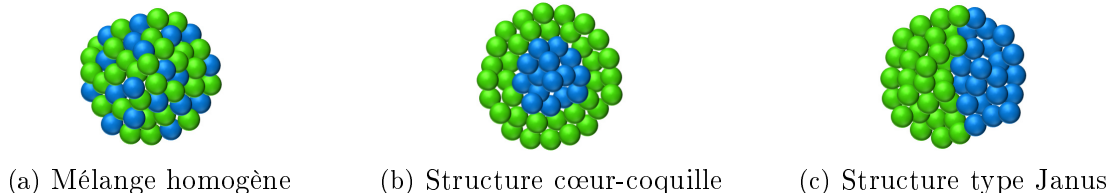


FIGURE 4 – Exemples de structures homogène (a) et ségréguées (b) et (c) pour un nano-alliage.

Un point fondamental est que ces configurations influent sur leurs propriétés (optiques, magnétiques, catalytiques, ...). [35, 36] En particulier, la résonance du plasmon de surface d'un nano-alliage dépend de sa structure et sa composition. Par exemple, sur la FIGURE 5 sont représentés les spectres expérimentaux d'absorption de NP  $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}$  ( $\phi \simeq 2$  nm) diluées dans une matrice d'alumine. [37] On constate que la RPSL se déplace continûment de la valeur de l'argent pur ( $\lambda_{RPSL}^{\text{Ag}} = 420$  nm) à celle de l'or pur ( $\lambda_{RPSL}^{\text{Au}} = 510$  nm) à mesure que la proportion d'or augmente. Grâce à des simulations numériques, on peut prédire la réponse optique des nano-

1. Exemple : AgNi, nano-alliage composé d'argent (plasmonique) et de nickel (ferromagnétique) [33]



alliages pour différentes structures. Autrement dit, grâce aux simulations, il est possible d'obtenir des informations sur la structure des nano-alliages à partir de leurs spectres optiques expérimentaux. On parle de sonde plasmonique. Il s'agit d'un outil puissant, puisqu'à partir d'une mesure macroscopique d'absorption optique, nous pouvons obtenir des caractéristiques nanoscopiques sur les objets étudiés. Ici, les mesures optiques expérimentales concordent avec des simulations réalisées pour un alliage homogène. [36, 37] D'autres techniques expérimentales peuvent ensuite être utilisées pour confirmer la structure telles que la microscopie électronique à transmission (MET), la spectrométrie de photo-électrons induits par rayons X (XPS), la diffusion de rayons X ou encore la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS), ...

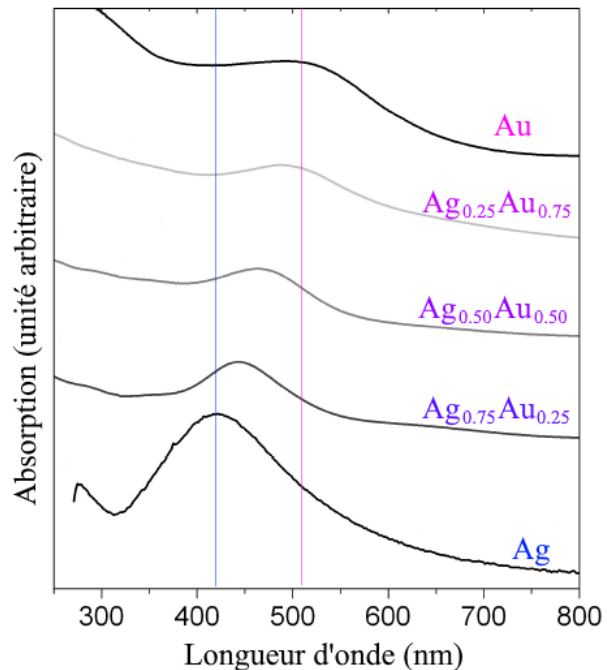


FIGURE 5 – Spectres expérimentaux d'absorption de NP  $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}$  ( $\phi \simeq 2$  nm) en matrice d'alumine [37]

Il est intéressant de pouvoir accorder la longueur d'onde d'une RPSL sur une gamme la plus large possible. En particulier, parvenir à fabriquer des nano-alliages ayant une RPSL dans l'ultra-violet (UV) pourrait avoir de nombreuses applications, notamment dans la détection de bio-molécules qui absorbent généralement elles-mêmes dans cette gamme de longueurs d'onde. [38] Pour ce faire, les métaux trivalents (aluminium, gallium, indium, thallium), possédant naturellement une RPSL dans l'UV sont des candidats de choix. [39] Toutefois, ils sont particulièrement sensibles à l'oxydation, ce qui altère leurs propriétés optiques et chimiques. Leur associer un métal noble (résistant à l'oxydation) peut être une alternative prometteuse car les diagrammes de phase de tels mélanges montrent qu'il existe des phases stables vis-à-vis de l'oxydation. À cette fin, l'équipe Agrégats et Nanostructures de l'Institut Lumière Matière a précédemment étudié les propriétés optiques et structurales d'agrégats Ag-In pour différentes compositions, dans le cadre de la thèse de Julien Ramade. [40–42]

En tant que métal trivalent, l'aluminium possède certains avantages par rapport à l'indium : c'est un métal abondant, peu coûteux et peu toxique. Si les propriétés plasmoniques de l'aluminium sont désormais largement étudiées, [43–49] la littérature mentionne peu de travaux portant sur les propriétés optiques ou structurales de nano-alliages argent-aluminium et or-aluminium. La première partie de cette thèse consiste

donc à étudier la morphologie et les propriétés optiques de nano-alliages Ag-Al, notamment par spectroscopie optique et microscopie électronique à transmission. Les résultats obtenus sont mis en regard de ceux sur le système Ag-In déjà bien connu. Afin de compléter l'étude, des nano-alliages Au-Al et Au-In sont également caractérisés. Les diagrammes de phase macroscopiques mentionnent dans les 4 cas l'existence de composés définis tels que  $\text{Ag}_3\text{In}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Al}$ ,  $\text{Ag}_3\text{Al}$ ,  $\text{AuAl}_2$ ,  $\text{AuIn}_2$ ... L'objectif est donc, entre autres, de trouver une composition pour laquelle on obtient des NP stables vis-à-vis de l'oxydation et possédant une RPSL dans le proche UV.

Les propriétés optiques des agrégats mentionnées ci-dessus sont obtenues grâce à des mesures macroscopiques. L'extinction<sup>2</sup> est mesurée sur une assemblée d'agrégats. Ces derniers sont dilués dans une matrice de verre, si bien qu'ils sont isolés les uns des autres. La réponse optique globale est alors la somme des réponses optiques individuelles. Or, nous avons vu que le spectre d'absorption d'un objet dépend de sa taille et de sa forme. Les spectres obtenus résultent donc d'une moyenne faite sur l'ensemble des agrégats, ces derniers n'étant jamais parfaitement monodisperses en taille et en forme. Cela a généralement pour conséquence d'élargir et d'atténuer la RPSL mesurée. Le risque de ce type de mesure est donc de masquer d'éventuelles variations fines de la RPSL qui pourraient avoir lieu (par exemple lors d'une légère modification de l'environnement des NP) et que l'on souhaiterait observer. En outre, ces mesures se font *ex situ*. Afin de suivre l'évolution de la RPSL d'une NP siège (ou support) d'une réaction chimique, il faut mesurer son absorption *in situ*. L'équipe Agrégats et Nanostructures de l'Institut Lumière Matière détient une expertise certaine sur le sujet. Trois montages existent déjà. Le premier permet de mesurer l'extinction et désormais aussi le dichroïsme circulaire de nano-objets individuels [5, 50], un second permet de mesurer *in situ* l'extinction d'une assemblée de nano-objets [41] et enfin un troisième offre la possibilité de mesurer l'extinction de nano-objets individuels en milieu liquide. [27] L'élaboration d'un dispositif expérimental permettant de mesurer l'extinction de nano-objets individuels, sous atmosphère gazeuse réactive, permettrait de compléter les montages existants. Cela constitue la seconde partie de cette thèse.

Ce manuscrit est donc divisé en 6 chapitres :

► Dans un premier temps, la structure des agrégats (bi-)métalliques est discutée. Les aspects théoriques et expérimentaux sont abordés au travers d'exemples issus de la littérature.

► Ensuite, des éléments de théorie concernant la réponse plasmonique d'agrégats métalliques sont énoncés. L'influence du matériau, de la taille, la forme et l'environnement des nano-objets sur leur réponse optique est détaillée quantitativement et illustrée expérimentalement. Le cas particulier des nano-alliages, avec les effets supplémentaires de structure et de composition, est également abordé.

---

2. équivalente à l'absorption pour les petites NP étudiées ici

► Le troisième chapitre met en avant les différents outils expérimentaux employés durant la thèse. Nous expliquons le principe de fonctionnement du dispositif qui permet de fabriquer les nano-alliages. Puis plusieurs techniques de caractérisation structurale que nous avons utilisées sont présentées : spectrophotométrie d'extinction, microscopie électronique à transmission, spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) et diffusion de rayons X.

► Sont ensuite exposés les résultats concernant l'étude des agrégats Ag-Al, confrontés avec les résultats antérieurs sur Ag-In (chapitre 4) puis l'étude d'agrégats Au-Al et Au-In (chapitre 5).

► Enfin dans le chapitre 6 est abordé le nouveau dispositif de spectroscopie optique environnementale à modulation spatiale. Le montage y est tout d'abord présenté, caractérisé et enfin testé sur quelques systèmes modèles.

# Structure des agrégats métalliques

Habituellement, quand on cherche à expliquer les propriétés physico-chimiques d'un matériau (un morceau d'aluminium, un rubis, de la fonte, ...), on étudie sa cristallographie, *i.e.* le matériau à l'échelle atomique. En effet, l'ensemble des propriétés physico-chimiques d'un matériau découle de l'arrangement spatial de ses atomes au sein de la matière. Dans le cas des NP, la situation est plus complexe car, en plus des aspects cristallographiques, leurs propriétés dépendent aussi de leur taille, de leur forme et de leur structure. Ce chapitre a pour but d'expliquer l'origine de ces effets et quelles en sont les conséquences. Tout d'abord, l'apparition d'effets de surface est mise en évidence. Puis la structure des agrégats mono- et bi-métalliques est discutée, en insistant sur les paramètres ayant une influence toute particulière.

## 1.1 Du matériau massif à la nanoparticule : apparition d'effets de surface

Parmi tous les atomes qui composent un matériau macroscopique, seule une infime portion est constituée par des atomes de surface, l'immense majorité étant des atomes enfouis en volume. Or dans une petite NP, le nombre d'atomes présents à la surface n'est plus négligeable par rapport au nombre d'atomes présents en volume. Dans l'hypothèse d'une NP de forme sphérique (rayon  $R$ ), le rapport du nombre d'atomes en surface sur le nombre d'atomes en volume  $N_S/N_V$  évolue en  $1/R$ . Sur la FIGURE 1.1 est tracée la valeur de ce rapport, calculé

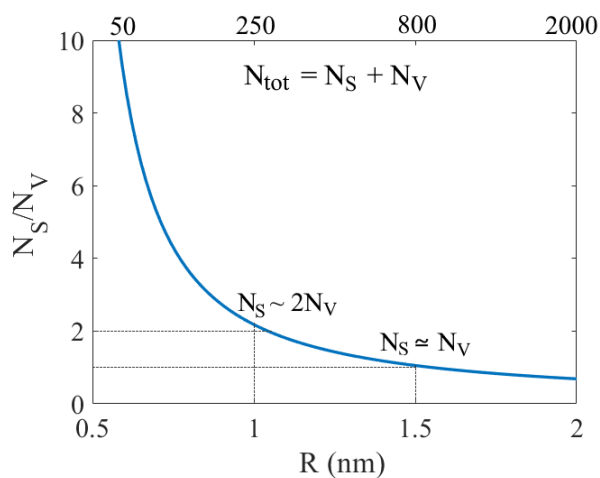


FIGURE 1.1 – Évolution du nombre d'atomes présents en surface d'une NP d'Ag en fonction de son rayon  $R$

pour une NP sphérique d'argent pur. Une NP de 2 nm de diamètre ( $R = 1$  nm) contient par exemple environ deux fois plus d'atomes en surface que d'atomes en volume. Or un atome en surface ne possède pas le même environnement qu'un atome en volume ; il n'est pas entouré par autant de voisins. Dans le cas de l'argent (maille cubique face centrée), chaque atome en volume est entouré de 12 autres atomes. Pour les atomes de surface, ce nombre de plus proches voisins est plus faible, ce sont des atomes dits de basse coordination.

D'un point de vue énergétique, la présence d'atomes de basse coordination en surface est défavorable. Une grandeur traduit cela : l'énergie libre de surface  $\Sigma_S$ . Elle correspond à la somme énergétique des liaisons pendantes des atomes de surface. Cette grandeur peut s'exprimer comme le produit de la tension de surface  $\gamma_i$  de chaque face  $i$  (aussi appelée énergie de surface  $E_S$  pour les agrégats) par l'aire  $S_i$  des faces :

$$\Sigma_S = \sum_i \gamma_i \times S_i \quad (1.1)$$

L'énergie (ou tension) de surface dépend donc du nombre de liaisons pendantes par unité de surface. Plus la facette exposée est compacte, moins il y a de liaisons pendantes et plus l'énergie de surface est faible. À l'équilibre thermodynamique, la structure adoptée par un agrégat est celle qui minimise  $\Sigma_S$ . Cela va être rendu possible en exposant préférentiellement en surface des facettes compactes pour minimiser  $\gamma$  tout en s'approchant le plus possible d'une géométrie sphérique afin de minimiser  $S$ .

À l'équilibre thermodynamique, ce sont donc les effets énergétiques de surface qui déterminent la structure adoptée par les agrégats. Des exemples de structures obtenues dans le cas des agrégats mono-métalliques sont exposés ci-après.

## 1.2 Structure d'agrégats mono-métalliques

En 1901, le scientifique russe George Wulff postula que les structures qui minimisent  $\Sigma_S$  sont celles qui satisfont ce qui est appelé aujourd'hui le critère de Wulff. Pour chaque facette, représentée par ses indices de Miller ( $hkl$ ), caractérisée par sa tension de surface  $\gamma_{hkl}$  et située à une distance  $L_{hkl}$  par rapport au centre de l'agrégat, le théorème de Wulff énonce que :

$$\gamma_{hkl}/L_{hkl} = cste \quad (1.2)$$

Ce théorème aide à décrire qualitativement la forme d'une particule cristallisée à 0 K. Un exemple simple en 2D est schématiquement représenté en FIGURE 1.2, a). Sur ce schéma,  $\gamma_i < \gamma_j$  donc  $L_i < L_j$  : au final ce sont bien les facettes avec la tension de surface la plus faible qui occupent le plus de surface.

Plus concrètement, est représentée en FIGURE 1.2, b) la structure 3D d'un agrégat d'environ 1300 atomes, construit selon le théorème de Wulff, dans le cas d'un matériau qui cristallise sous forme massive selon un réseau CFC (cubique face centré). Dans ce

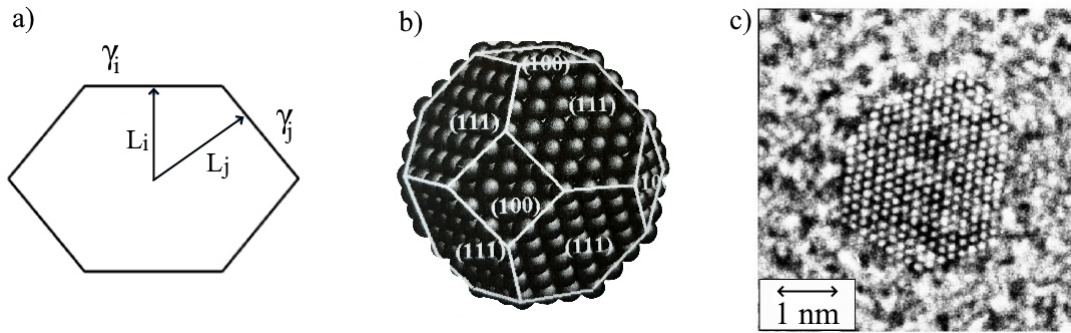


FIGURE 1.2 – a) Schéma simplifié 2D de la construction de Wulff. La surface est tracée de sorte que  $\gamma_i/L_i = \gamma_j/L_j$ . [41] b) Représentation 3D d'un polyèdre de Wulff contenant environ 1300 atomes et construit pour un matériau cristallisant dans un système CFC. [51] c) Image expérimentale obtenue par HR-TEM d'un agrégat de cobalt ayant la structure décrite en b). [52]

système, les facettes (111) ont une coordination de 9 tandis que les facettes (100) ont une coordination de 8 donc  $\gamma_{111} < \gamma_{100}$ . Le résultat obtenu est un cuboctaèdre à faces hexagonales (ou octaèdre tronqué) dans lequel les facettes (111) occupent une grande surface. Cette structure a notamment été observée expérimentalement par microscopie électronique à transmission haute résolution (HR-TEM) dans des agrégats de cobalt (voir FIGURE 1.2, c).

La géométrie des agrégats varie avec leur taille. F. Baletto *et al.* ont montré théoriquement que certaines structures sont plus stables et donc plus favorables que d'autres dans une gamme de taille donnée. [53] Pour cela, ils ont calculé l'excédent d'énergie  $\Delta$  de plusieurs géométries en fonction du nombre d'atomes  $N$  composant l'agrégat, par rapport à l'énergie que posséderaient ces  $N$  atomes dans un cristal massif parfait. Les courbes obtenues sont représentées en FIGURE 1.3. Plus  $\Delta$  est faible, plus la géométrie est stable. On constate que cela correspond successivement à une structure d'icosaèdre, puis de décaèdre (Dh) avant d'atteindre la structure cristalline du matériau massif (ici, FCC). Cette tendance qualitative a été confirmée expérimentalement par C. Langlois

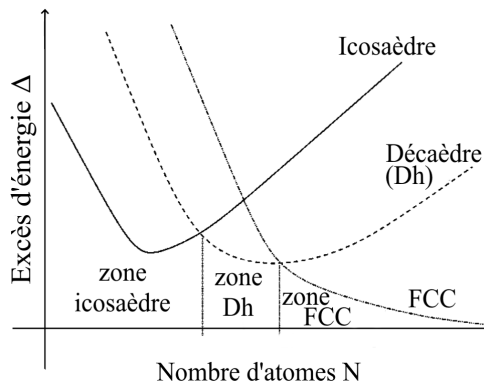


FIGURE 1.3 – Domaine de stabilité des structures icosaédrique, décaédrique et cristalline FCC en fonction du nombre d'atomes  $N$  d'un agrégat [53]

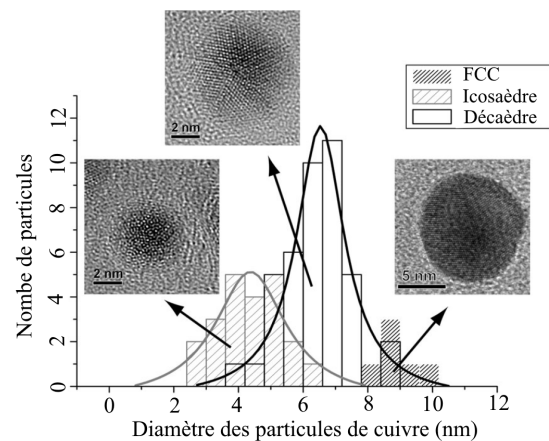


FIGURE 1.4 – Évolution de la structure d'un agrégat de cuivre avec sa taille [54]

*et al.* sur des agrégats de cuivre de différentes tailles observés par microscopie électronique. [54] Les domaines de stabilité observés sont exposés en FIGURE 1.4. Il est intéressant de noter qu'à l'échelle nanométrique, certains agrégats peuvent présenter une structure possédant une symétrie d'ordre 5 (icosadère ou décaèdre), alors qu'il n'existe pas de cristaux macroscopiques ayant une telle symétrie en vertu du théorème de restriction cristallographique. [23] En outre, bien que l'ensemble des structures susmentionnées soient proches d'une sphère, on constate la présence d'arêtes et de coins formés par des atomes qui vont alors revêtir une activité, notamment catalytique, toute particulière. [17] D'autres phénomènes (effet de couches [51], dépendance des tensions de surface avec la taille des agrégats [55], ...) peuvent également expliquer que la structure d'un agrégat dépende de sa taille.

Il n'est donc généralement pas aisé de prédire la structure d'un agrégat mono-métallique quelconque que l'on synthétise. Au delà de la thermodynamique, elle dépend aussi de la méthode de synthèse de l'agrégat car des effets cinétiques lors de la croissance cristalline peuvent entrer en jeu. Il est possible d'utiliser certaines méthodes numériques telles que la méthode des liaisons fortes (TBSMA), la méthode de Hückel ou des méthodes *ab initio* de type DFT pour prédire la forme la plus probable d'agrégats de taille limitée.

En résumé, la structure d'un agrégat mono-métallique est telle que sa surface totale est minimale et que la surface de chaque facette est la plus compacte possible, les prédictions n'étant généralement pas triviales. Dans le cas d'agrégats bi-métalliques, d'autres paramètres sont à prendre en compte et sont détaillés ci-après.

## 1.3 Structure d'agrégats bi-métalliques

Le fait d'associer deux métaux multiplie les phénomènes physiques mis en jeu et les rend plus complexes. Notamment, les deux métaux peuvent avoir tendance à se mélanger, ou bien au contraire à ségréger (se séparer en domaines distincts). Comme dans le cas des agrégats mono-métalliques, plusieurs paramètres thermodynamiques déterminent bien sûr ces règles de ségrégation. Mais de nouveau, de nombreux facteurs extérieurs peuvent être en mesure d'influencer les structures.

### 1.3.1 Aspects thermodynamiques

◆ Tout d'abord, s'il existe une forte différence dans les énergies de surface des deux métaux, une structure ségrégee sera énergétiquement favorable, avec une surface enrichie avec le métal ayant l'énergie de surface la plus faible.

◆ De plus, dans un agrégat, les atomes du cœur ont tendance à subir des contraintes de compression, tandis que les atomes de surface subissent plutôt des contraintes de dilatation. C'est notamment le cas dans les structures non cristallines (icosaèdre, dé-

caèdre), dites « frustrées ». Donc s'il existe une forte différence de rayon atomique entre les deux métaux, une structure ségréguée sera énergétiquement favorable avec en surface le métal ayant les atomes les plus volumineux. Le rayon utilisé usuellement est le rayon de Wigner-Seitz, noté  $r_s$  et défini comme le rayon d'une sphère dont le volume est égal au volume moyen par électron de conduction dans le métal solide. [23]

◆ Ensuite, la propension de deux métaux à se mélanger est quantifiée par leur miscibilité. À l'échelle macroscopique, la miscibilité de deux éléments chimiques en fonction de leurs proportions relatives et de la température se lit sur un diagramme de phase. Si celui-ci présente de larges zones d'immiscibilité, alors pour ces compositions le système sera *a priori* ségrégué. La miscibilité est gouvernée par l'enthalpie libre de mélange  $\Delta G_{mel}$  :

$$\Delta G_{mel} = \Delta H_{mel} - T\Delta S_{mel} \quad (1.3)$$

où  $\Delta H_{mel}$  est l'enthalpie de mélange du système, T sa température et  $\Delta S_{mel}$  la variation d'entropie du mélange. Une condition nécessaire (mais non suffisante) pour que deux métaux se mélangent est que  $\Delta G_{mel}$  soit négative. C'est par exemple le cas pour deux métaux ayant une forte différence d'électronégativité, qui ont facilement tendance à former des liaisons hétéro-atomiques. Le diagramme de phase macroscopique renseigne également sur les composés définis (alliage de stœchiométrie et de structure cristalline bien définies) qui existent éventuellement pour certaines compositions. Bien que le diagramme de phase macroscopique soit modifié à l'échelle nanoscopique, [56] il aide à prévoir certaines configurations plutôt que d'autres.

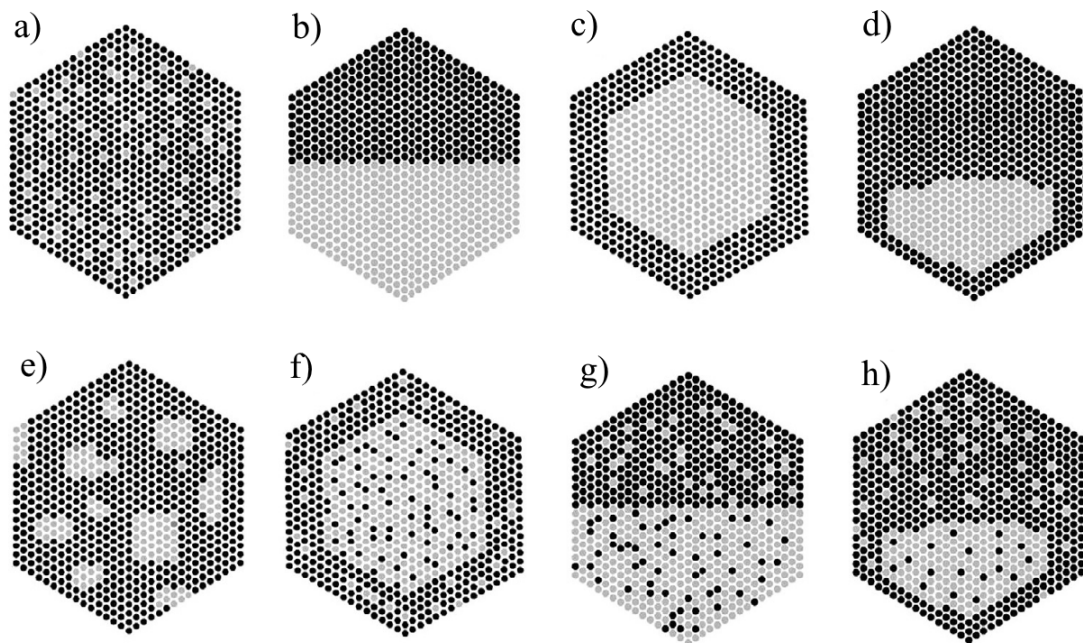


FIGURE 1.5 – Représentation schématique de diverses structures de nano-alliages bimétalliques, vue en coupe. a) Solution solide désordonnée, b) Janus, c) Cœur-coquille, d) Cœur-coquille asymétrique, e) Juxtaposition de nano-domaines, f,g,h) Configurations intermédiaires. [36]



◆ Prenant en compte tous ces facteurs, une multitude de structures est envisageable pour les agrégats bi-métalliques. Certaines d’entre elles sont schématiquement représentées sur la FIGURE 1.5. Deux métaux fortement miscibles, ayant des énergies de surface et des rayons de Wigner-Seitz proches ont généralement tendance à se mélanger et à former des structures de type solution solide (a). C’est le cas par exemple des systèmes PdPt ou CuAu. [57] Dans le cas contraire, il y a démixtion et le système forme plutôt des structures ségréguées : Janus (b), cœur-coquille (c) ou un intermédiaire quasi-Janus (aussi appelée cœur-coquille asymétrique) (d). On retrouve ces configurations dans des systèmes tels que AgFe [35], AgNi [33] ou AgCu [54, 58]. Enfin, certains systèmes mixtes pour lesquels les règles de ségrégation ne penchent pas clairement pour l’une ou l’autre de ces situations extrêmes, des structures intermédiaires telles que celles illustrées en f), g) et h) peuvent exister.

### 1.3.2 Facteurs d’influence extérieurs

En plus de ces données propres aux systèmes étudiés, l’expérimentateur est en mesure de faire varier divers facteurs afin de faire émerger d’autres structures. Il est tout d’abord possible d’ajuster certains paramètres directement durant la synthèse afin de volontairement favoriser la formation de certaines structures au détriment d’autres. Après la synthèse, un agrégat bi-métallique peut également se restructurer lorsqu’il est soumis à un environnement réactif ou s’il a été généré hors équilibre et que sa structure est métastable.

#### Paramètres lors de la synthèse

Il existe un grand nombre de techniques expérimentales, physiques ou chimiques, permettant de synthétiser des nano-alliages<sup>1</sup>. Bien que chaque méthode ait ses spécificités, les techniques physiques de synthèse en phase gazeuse reposent sur des principes généraux communs. Une cible ayant la composition de l’alliage désiré est vaporisée. Les atomes sont ensuite refroidis par des collisions avec des molécules de gaz porteur inerte, ce qui entraîne leur condensation sous la forme d’agrégats. En faisant varier les paramètres expérimentaux, il est possible, à partir d’une même cible, d’obtenir des agrégats ayant des tailles et arrangements chimiques différents. [60] Lorsque le refroidissement est brutal, il est même possible que les agrégats restent figés dans des structures hors-équilibre ou métastables. [61]

La température impacte également la morphologie des agrégats formés. Tout d’abord, en vertu de l’équation 1.3, on voit qu’il est possible de favoriser le mélange de deux matériaux en augmentant la température. Par ailleurs, la répartition spatiale des atomes au sein de l’agrégat (icosaèdre, décaèdre, fcc, ...) est fonction de la taille, de la composition mais aussi de la température [62]. Par ailleurs, en augmentant la température,

---

1. pour une revue des différentes méthodes physiques et chimiques de synthèse d’agrégats bi-métalliques, voir par exemple les chapitres 1 des livres [59] et [36].

on observe dans certains systèmes alliés une transition ordre - désordre dans l'arrangement des atomes. De nombreuses illustrations sont présentées dans la revue [57].

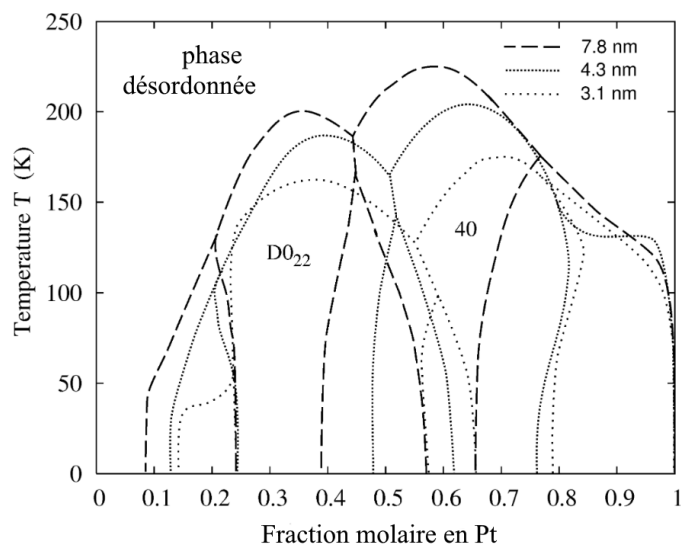


FIGURE 1.6 – Diagrammes de phase du système Pt-Rh calculés pour des agrégats de différents diamètres : 3.1 nm, 4.3 nm et 7.8 nm [63]

À partir de ces constatations, Pohl *et al.* ont calculé numériquement le diagramme de phase à l'échelle nanoscopique d'agrégats Pt-Rh. Dans ce système existent deux phases ordonnées tétraogonales :  $DO_{22}$  et « 40 ». Le diagramme de phase représenté en FIGURE 1.6 varie avec la taille des agrégats et est ici donné pour trois diamètres différents. Plus la taille des agrégats diminue, plus la température de transition ordre-désordre diminue. À l'opposé, des transitions désordre - ordre ont également été prédites numériquement,

par exemple pour Ni-Al ou Cu-Au. [64] D'autres effets liés à la température du substrat (ou de la matrice) sur (ou dans laquelle) les NP sont déposées ont également été observés : des agrégats de cuivre co-déposés dans une matrice d'alumine portée à 400 ° C conservent leur caractère métallique dans le temps tandis qu'une synthèse dans la matrice à température ambiante entraîne leur rapide oxydation en  $Cu_2O$ . [65]

L'effet du substrat sur la structure peut être traitée théoriquement en adaptant le théorème de Wulff. Kaischew proposa un modèle en 1952 dans lequel la structure adoptée par un agrégat supporté par un substrat est celle d'un polyèdre de Wulff tronqué à l'interface avec le support. [66] La troncature est d'autant plus importante que l'énergie d'adhésion entre la particule et le substrat est grande, ce qui correspond à un plus grand mouillage. Outre les aspects énergétiques, des effets cristallographiques (d'épitaxie) peuvent également influencer sur la structure. F. Negreiros *et al.* ont ainsi montré théoriquement qu'il existe une plage de taille et de composition pour laquelle des agrégats Ag-Pd adoptent une structure polycosaédrale lorsqu'ils sont déposés sur un substrat de  $MgO$ , alors que cette structure n'est pas favorable pour des agrégats libres (non supportés). [67]

Les voies de synthèse chimiques offrent, quant à elles, de vastes possibilités de formes et donc de structures. À titre d'exemple, lors de la synthèse de nano-alliages au micro-onde à partir de précurseurs métalliques, il est possible de contrôler la taille des agrégats en faisant varier la concentration en précurseurs et la durée d'irradiation au micro-onde. La forme des agrégats obtenus est contrôlée en faisant varier les types et la concentration en ligands (acide oléique, oleylamine, ...), ces derniers ayant la capacité

de passiver certaines facettes. [36]

## Réactivité chimique

La plupart des NP utilisées pour des applications (médicales, chimiques, de *sensing*, ...) sont plongées (incluses) dans des environnements spécifiques, parfois réactifs. En particulier, lorsqu'elles sont utilisées comme supports de catalyse hétérogène, elles opèrent au sein de réactifs chimiques. Dans de tels environnements, les agrégats peuvent subir des modifications de structure ou de composition, influençant leurs propriétés. [68] Il est donc nécessaire d'étudier ces phénomènes de restructuration en fonction de l'environnement afin de parvenir à élaborer de nouveaux agrégats stables et efficaces.

Dans le cas de NP mono-métalliques, un exemple typique est celui de la restructuration d'agrégats de cuivre exposés à du dihydrogène  $H_2$  ou à un mélange  $H_2 : H_2O$ . Les NP de cuivre sont utilisées comme catalyseur pour la synthèse du méthanol :  $CO + 2 H_2 \rightarrow CH_3OH$ . Dans le but d'étudier la réponse des agrégats de cuivre à de légères variations de la composition de l'environnement gazeux, Hansen *et al.* ont exposé ces catalyseurs à une atmosphère un peu plus oxydante en ajoutant de la vapeur d'eau au dihydrogène et ont suivi la restructuration des agrégats par microscopie électronique environnementale à haute résolution. [69]

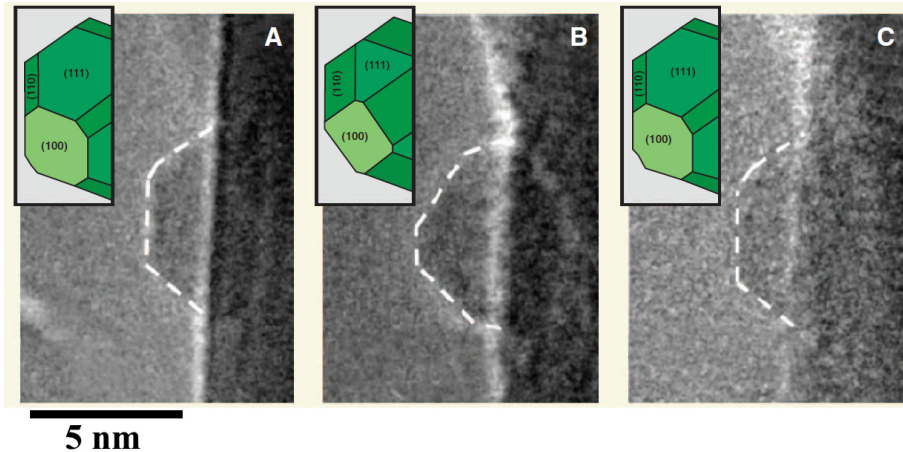


FIGURE 1.7 – Évolution de la forme d'un agrégat de cuivre soumis à un environnement réactif à  $220^\circ C$ . A)  $H_2$  pur (1.5 mbar), B) Mélange  $H_2 : H_2O$  ( $p_{tot} = 1.5$  mbar), C)  $H_2$  pur (1.5 mbar) [69]

À  $220^\circ C$  et sous 1.5 mbar de  $H_2$  pur, les NP adoptent une morphologie riche en facettes (111) et (100) (FIGURE 1.7, A). Lorsque de la vapeur d'eau est ajoutée ( $p(H_2) = 0.4$  mbar et  $p(H_2O) = 1.1$  mbar), les particules changent de forme afin d'exposer en plus grande proportion les faces (110) (FIGURE 1.7, B). Ce processus provient du fait que les molécules d' $H_2O$  ont une plus grande énergie d'adsorption sur les faces (110) que sur les faces (111). La tension de surface sur les faces est donc abaissée et en accord avec le théorème de Wulff, les agrégats se restructurent afin de minimi-

ser leur énergie libre. Ce processus est réversible puisqu'exposées de nouveau à une atmosphère de dihydrogène pur, les NP retrouvent leur forme initiale (FIGURE 1.7, C).

Des changements de configuration chimique ont également été observés sur des nano-alliages. Par exemple, la structure et la composition de NP  $\text{Rh}_{0.5}\text{Pd}_{0.5}$  ( $\phi = 15 \pm 2$  nm) supportées sur un substrat de silicium et portées à  $300^\circ\text{C}$  ont été étudiées *in situ* par XPS par Tao *et al.* [70]

Ces NP catalysent la réaction de réduction du monoxyde d'azote en diazote :  $2\text{NO} + 2\text{CO} \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{N}_2$ .

Les agrégats ont été observés sous atmosphère gazeuse oxydante (NO seul) ou sous conditions catalytiques (NO + CO). Dans ce cas, une inversion de la configuration cœur/coquille a été mise en évidence (voir la FIGURE 1.8). Dans l'environnement oxydant, la surface (ici, les 3 ou 4 premières couches atomiques) est enrichie en rhodium car cet élément s'oxyde plus facilement que le palladium et les énergies de surface des oxydes sont généralement plus basses que celles des métaux. En revanche, dans les conditions catalytiques, c'est le palladium qui est préférentiellement exposé en surface du fait de sa moindre énergie de surface. Ce processus de restructuration se révèle être réversible et rapide (effectif durant la durée de l'expérience). À noter que les auteurs ont effectué la même étude sur le système Pt-Pd pour lequel aucun changement de structure n'a été observé, illustrant la diversité des comportements se rapportant à des nano-alliages pourtant similaires.

Des travaux de ce type ont également été réalisés par l'équipe Agrégats et Nanostructures de l'ILM, durant la thèse de Julien Ramade. [41, 42] Ce dernier a suivi en temps réel l'évolution structurale d'agrégats  $\text{Ag}_{0.25}\text{In}_{0.75}$  en fonction de la pression partielle en dihydrogène (0 - 12 mbar) et de la température (0 -  $500^\circ\text{C}$ ) grâce à un microscope électronique environnemental haute résolution. Initialement, les agrégats se trouvent dans une configuration cœur-coquille avec un cœur allié riche en argent et une coque d'oxyde d'indium, notée  $\text{AgIn}@ \text{In}_2\text{O}_3$ . En présence de suffisamment de  $\text{H}_2$ , une réduction de l'oxyde d'indium est observée, suivie par la diffusion et la sublimation des atomes d'indium. La particule restante est composée d'un alliage homogène correspondant à la phase hexagonale  $\zeta$  de composition  $\text{Ag}_{0.75}\text{In}_{0.25}$ . Cela est montré

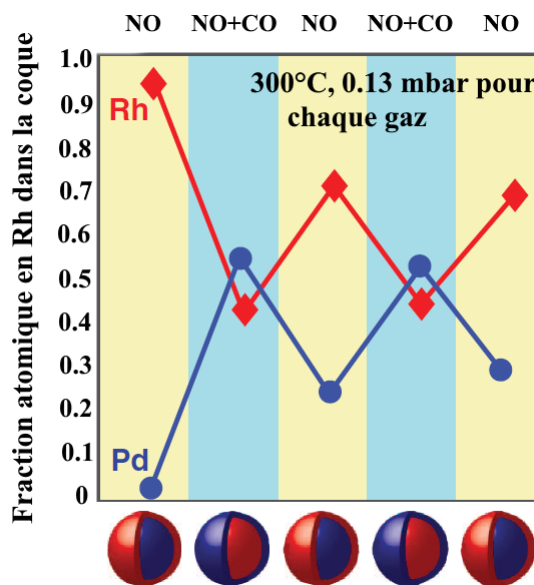


FIGURE 1.8 – Variation de la composition de la coque d'un agrégat Pd-Rh en fonction de l'environnement gazeux. Selon les conditions, la coque est soit enrichie en Rh, soit enrichie en Pd [70]

Des travaux de ce type ont également été réalisés par l'équipe Agrégats et Nanostructures de l'ILM, durant la thèse de Julien Ramade. [41, 42] Ce dernier a suivi en temps réel l'évolution structurale d'agrégats  $\text{Ag}_{0.25}\text{In}_{0.75}$  en fonction de la pression partielle en dihydrogène (0 - 12 mbar) et de la température (0 -  $500^\circ\text{C}$ ) grâce à un microscope électronique environnemental haute résolution. Initialement, les agrégats se trouvent dans une configuration cœur-coquille avec un cœur allié riche en argent et une coque d'oxyde d'indium, notée  $\text{AgIn}@ \text{In}_2\text{O}_3$ . En présence de suffisamment de  $\text{H}_2$ , une réduction de l'oxyde d'indium est observée, suivie par la diffusion et la sublimation des atomes d'indium. La particule restante est composée d'un alliage homogène correspondant à la phase hexagonale  $\zeta$  de composition  $\text{Ag}_{0.75}\text{In}_{0.25}$ . Cela est montré

sur la FIGURE 1.9, a). Pour d'autres conditions expérimentales ( $P(\text{H}_2)$ , T), des transitions de structures de type « cœur-coquille » vers des structures de type « Janus » ont été constatées, comme sur la FIGURE 1.9, b). Suite aux différentes observations expérimentales, il a été possible de tracer qualitativement des domaines de stabilité dans un diagramme ( $P(\text{H}_2)$ , T) pour les structures adoptées par ces agrégats. Il est exposé sur la FIGURE 1.10.

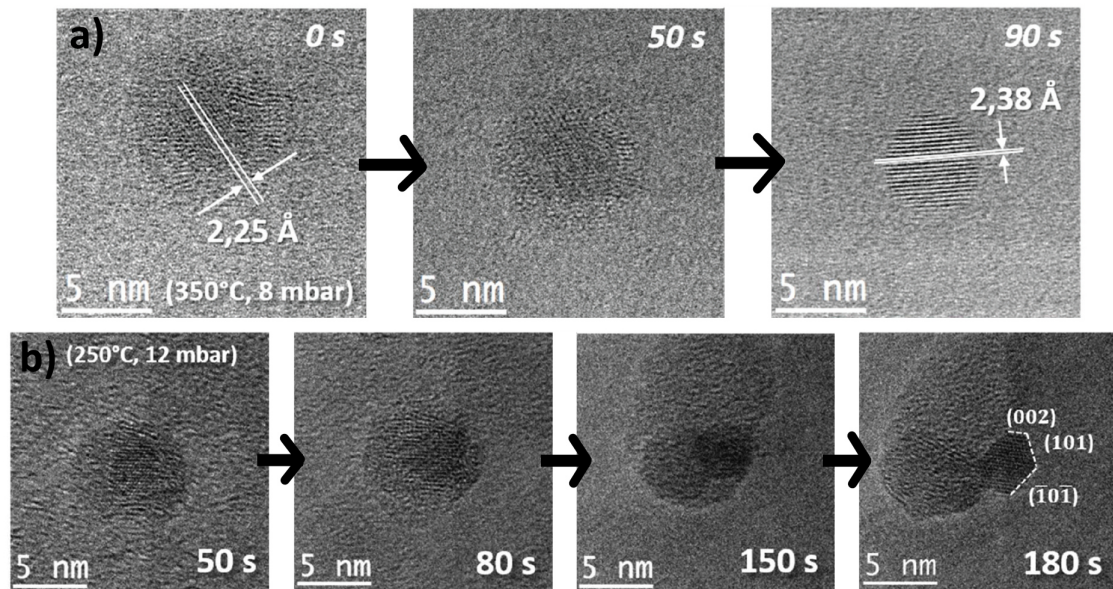


FIGURE 1.9 – Suivi de deux restructurations d'agrégats  $\text{Ag}_{0.25}\text{In}_{0.75}$  sous atmosphère réactive. a) Transition de type cœur@coquille  $\text{AgIn}@\text{In}_2\text{O}_3$  vers un alliage homogène (phase  $\zeta$ ) à  $350^\circ\text{C}$  sous 8 mbar de  $\text{H}_2$ . b) Transition de  $\text{AgIn}@\text{In}_2\text{O}_3$  vers une structure de type Janus à  $250^\circ\text{C}$  sous 12 mbar de  $\text{H}_2$ . [42]

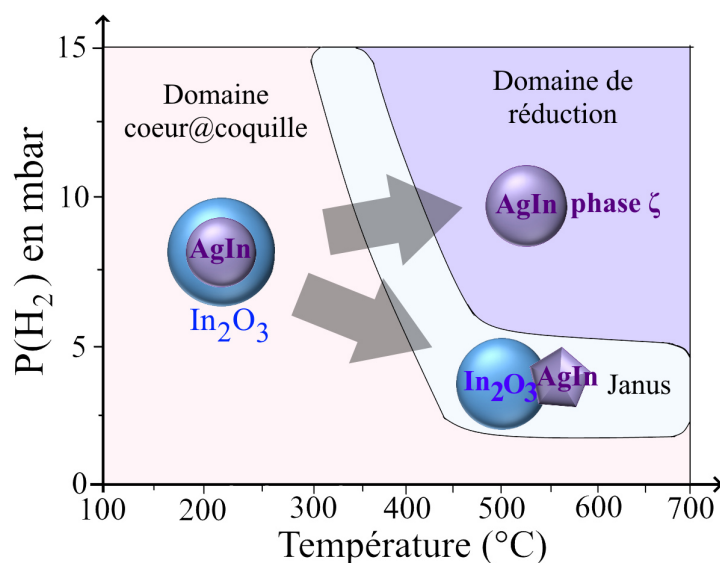


FIGURE 1.10 – Domaines de stabilité qualitatifs des structures adoptées par des NP  $\text{Ag}_{0.25}\text{In}_{0.75}$  en fonction de la pression en  $\text{H}_2$  et de la température. [42]

## 1.4 Conclusion

La structure et l'arrangement chimiques des atomes au sein d'un nano-alliage dépend de manière non triviale de la taille des agrégats, des métaux qui les composent, de leurs proportions relatives, de la méthode de synthèse, du type de substrat éventuel, de la température et de l'environnement chimique. S'il est déjà particulièrement délicat de prédire la structure d'un agrégat mono-métallique, cela est encore plus difficile pour un alliage bi-métallique. L'outil numérique se révèle être un allié de choix et il existe un nombre d'études théoriques considérable : voir le chapitre 8 de l'ouvrage [59], le chapitre 3 de la référence [36] ou encore les références [71] et [57].

L'intérêt d'un nano-alliage bi-métallique A-B est de parvenir à cumuler les avantages des matériaux A et B, voire de faire émerger de nouveaux comportements inexistant chez A ou B pris séparément. Or les propriétés physico-chimiques d'un agrégat sont intimement reliées à sa structure. Par exemple, en catalyse, il faut que le métal chimiquement actif soit localisé à la surface. Dans le domaine du nano-magnétisme, les phases désordonnées ne présentent pas les mêmes propriétés magnétiques que les phases ségréguées ou que les phases alliées ordonnées et à nouveau des effets de taille et de compositions entrent en jeu. [72] L'étude de la structure des agrégats bi-métalliques est donc essentielle. Expérimentalement, divers outils permettent cela : XPS *in situ*, diffraction des rayons X (voir le chapitre 3 de [59]), microscope électronique à transmission, ... Récemment, le développement de la microscopie électronique environnementale haute résolution a permis d'étudier en temps réel la structure fine d'agrégats sous atmosphère réactive, comme en témoignent les FIGURES 1.7 et 1.9. Les observations expérimentales, les modèles théoriques et les calculs numériques sont trois outils complémentaires pour répondre à ces enjeux.

Dans cette thèse, ce sont les structures d'agrégats Ag-Al, Ag-In (partiellement), Au-Al et Au-In qui ont été étudiées et mises en parallèle avec des mesures d'absorption optique. En effet, les propriétés optiques des nano-alliages sont, comme précédemment évoqué pour le magnétisme ou la catalyse, intimement liées à leur structure. Le prochain chapitre décrit donc en détail la réponse optique de NP métalliques, les facteurs dont elle dépend et quelles informations sur la structure des agrégats elle peut apporter.



# Éléments de théorie sur la plasmonique dans les nanoparticules

Au cours du chapitre précédent, nous avons vu que les propriétés physico-chimiques des métaux et des alliages varient drastiquement à mesure que leur taille est réduite jusqu'à l'échelle nanométrique. Les propriétés optiques ne font pas exception, avec l'apparition d'une Résonance du Plasmon de Surface Localisé (RPSL) lorsqu'une NP interagit avec une onde électromagnétique de longueur d'onde située dans le domaine UV-visible-IR. Les caractéristiques de cette résonance (position spectrale, intensité, largeur à mi-hauteur) dépendent de la taille de la NP, de sa forme, du matériau qui la compose, de son environnement et, dans le cas d'un nano-alliage, de sa composition et de sa structure. Le but de ce chapitre est de présenter le cadre théorique qui permet de modéliser l'interaction entre une onde électromagnétique et une NP. Pour ce faire, quelques rudiments de physique du solide sont tout d'abord rappelés afin d'introduire la notion de fonction diélectrique. Puis, le modèle de l'absorption de la lumière par une NP sphérique petite devant la longueur d'onde d'excitation est exposé, ce qui permet d'expliquer l'origine de la RSPL. Enfin, les paramètres dont dépend l'allure de la RPSL sont détaillés et illustrés.

## 2.1 Fonctions diélectriques des matériaux massifs

La réponse d'un matériau quelconque soumis à une onde électromagnétique de pulsation  $\omega$  dépend de sa fonction diélectrique  $\epsilon(\omega)$ . Cette grandeur, caractéristique du matériau, est intimement liée à sa structure électronique.

### 2.1.1 Structure électronique et transition interbande

Les propriétés physico-chimiques des métaux dépendent de leur structure (ou configuration) électronique, c'est-à-dire de la manière dont les électrons se distribuent d'un point de vue énergétique. Dans un atome, les électrons sont confinés et ils ne peuvent posséder que certaines valeurs d'énergie, conséquence de la mécanique quantique. Les



électrons se répartissent ainsi sur des niveaux d'énergie quantifiés appelés orbitales atomiques. Chaque orbitale est décrite par un triplet  $(n, \ell, m_\ell)$  où  $n \in \llbracket 1; 7 \rrbracket$  est le nombre quantique principal qui identifie la couche,  $\ell \in \llbracket 0; n-1 \rrbracket$  est le nombre quantique secondaire (ou azimutal) qui renseigne sur la sous-couche et le moment angulaire orbital et enfin  $m_\ell \in \llbracket -\ell; +\ell \rrbracket$ , le nombre quantique tertiaire (ou magnétique) relié à la projection du moment angulaire orbital. Les sous-couches  $\ell = 0, 1, 2, 3, 4$  sont respectivement notées  $s, p, d$  et  $f$ . Les électrons peuplent progressivement les orbitales selon les règles de Klechkowski et de Hund. Dans le tableau périodique de Mendeleïev, les éléments de même  $n$  se trouvent sur une même ligne (appelée période). Les éléments d'une même colonne (appelée groupe) partagent la même configuration électronique de valence ce qui leur confère des propriétés physiques et chimiques semblables. Citons quelques groupes utiles pour la suite :

◆ Les alcalins, groupe 1, configuration électronique en  $ns^1$  : Li, Na, K, ... Ces métaux possèdent 1 électron de valence.

◆ Le groupe 11, configuration électronique en  $(n-1)d^{10} ns^1$  : Cu, Ag, Au (métaux nobles). Ils possèdent également 1 seul électron de valence.

◆ Les trivalents, groupe 13, configuration électronique en  $ns^2 np^1$  : B, Al, In, ... Ces métaux possèdent 3 électrons de valence.

Les groupes 3 à 12 forment le bloc d du tableau périodique. Ce sont essentiellement des métaux de transition pour lesquels la sous-couche de plus haute énergie est la sous-couche d ( $\ell = 2$ ).

À l'opposé d'un électron confiné dans un atome, l'énergie d'un électron libre (non lié) peut prendre n'importe quelle valeur. Dans un solide cristallin, la situation est intermédiaire : l'énergie des électrons peut varier continûment, mais dans certains intervalles uniquement. Il y a apparition de bandes d'énergie autorisées (continuum d'états électroniques accessibles) séparées par des bandes d'énergie interdites. [73] Schématiquement, la situation est représentée en FIGURE 2.1.

Deux bandes en particulier jouent un rôle majeur dans les propriétés physiques (notamment électriques, optiques et thermiques) d'un matériau. La dernière bande entièrement remplie à  $T = 0$  K est la bande de valence et la bande suivante est la bande de conduction. Si cette dernière est vide (y compris à température ambiante), le matériau est isolant. Si cette dernière est vide à 0 K mais que pour des températures supérieures, l'agitation thermique est suffisante pour faire passer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction, alors le matériau est un semi-conducteur. Enfin, si la bande de conduction est

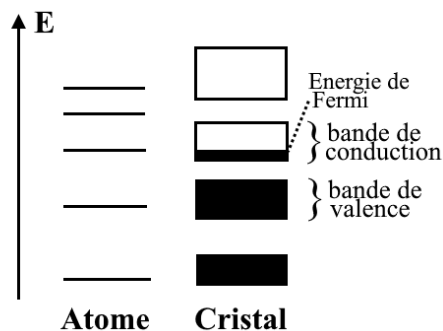


FIGURE 2.1 – Passage de niveaux d'énergie discrets dans un atome à une structure de bande dans un cristal massif.

partiellement remplie quelle que soit la température, alors nous sommes en présence d'un métal conducteur. L'énergie du plus haut niveau occupé à  $T = 0$  K est appelée énergie de Fermi. [23]

Dans le cas particulier des métaux nobles du groupe 11, la bande de valence est la bande  $(n-1)d$ . La bande de conduction est une hybridation des bandes  $ns$  et  $np$  (proches en énergie) que l'on nomme bande  $sp$ . Les électrons de cette bande interagissent faiblement avec les cœurs ioniques. De fait, la relation de dispersion de cette bande peut être approximée par celle d'un électron libre :  $E(k) = \hbar^2 k^2 / 2m_e$ . [24] Sur la FIGURE 2.2 sont représentées schématiquement les structures de bande de l'argent et de l'or.

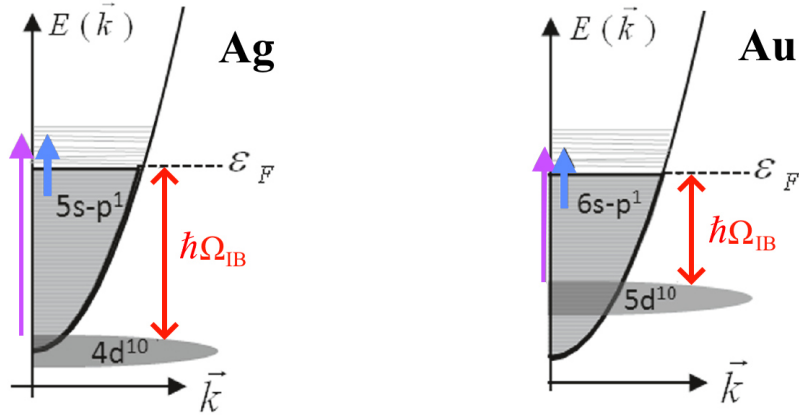


FIGURE 2.2 – Structures de bande schématisées de l'argent (gauche) et de l'or (droite). La relation de dispersion des électrons de conduction quasi-libres de la bande  $sp$  présente une allure parabolique. Flèche bleue épaisse : transition intrabande. Flèche violette fine : transition interbande. Celles-ci ont lieu pour des photons ayant une énergie supérieure à  $\hbar\Omega_{IB}$ , seuil des transitions interbandes (double-flèche rouge) [74]

Lorsqu'un métal interagit avec de la lumière, il peut absorber un photon d'énergie  $\hbar\omega$  promouvant un électron vers un niveau supérieur vacant de la bande de conduction. Si l'électron provient de la bande de conduction elle-même, il s'agit d'une transition intrabande (flèche bleue sur la FIGURE 2.2). Si l'électron provient d'une bande de valence, il s'agit d'une transition interbande (flèche violette). Ce cas ne peut se produire que si le photon possède une énergie supérieure  $\hbar\Omega_{IB}$  (double-flèche rouge), appelée seuil de transition interbande. Dans le cas des métaux nobles, ce seuil se situe aux alentours de  $\lambda_{IB}^{Ag} \sim 310$  nm pour l'argent et  $\lambda_{IB}^{Au} \sim \lambda_{IB}^{Cu} \sim 650$  nm pour le cuivre et l'or. [75] Ces transitions qui ont lieu dans la gamme du visible jouent un rôle majeur dans les propriétés optiques des métaux nobles et nous verrons qu'elles influencent l'allure de la résonance du plasmon de surface localisé dans la SECTION 2.1.3.

En résumé, la structure de bande d'un métal conditionne sa réponse optique. Une grandeur physique macroscopique bien connue, caractéristique de la polarisation du milieu sous excitation lumineuse, est l'indice optique  $n$ . Dans le cas d'un métal, on utilise plutôt la fonction diélectrique  $\epsilon$ , reliée à l'indice par  $n = \sqrt{\epsilon}$  pour un milieu non magnétique.

## 2.1.2 Fonction diélectrique des métaux simples

Soit une onde plane électromagnétique décrite par le champ  $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$ . Sous l'action de ce champ, le métal se polarise : à l'échelle atomique, il y a un déplacement des charges électriques par rapport aux cœurs ioniques supposés fixes. Cela induit une polarisation macroscopique du matériau  $\vec{P}$ . Dans le cas d'un champ électrique suffisamment faible, la réponse est linéaire : il y a proportionnalité entre la polarisation induite  $\vec{P}$  et le champ  $\vec{E}$ . Ainsi pour un matériau isotrope, nous avons :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi(\omega) \vec{E} \quad (2.1)$$

où  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide et  $\chi(\omega)$  est la susceptibilité électrique du matériau. Dans ces conditions, le vecteur déplacement électrique  $\vec{D}$  vaut :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_0 \vec{E} + \epsilon_0 \chi(\omega) \vec{E} = \epsilon_0 (1 + \chi(\omega)) \vec{E} = \epsilon_0 \epsilon(\omega) \vec{E} \quad (2.2)$$

Le coefficient  $\epsilon(\omega)$  est la permittivité diélectrique du milieu. Puisqu'elle varie avec la pulsation  $\omega$ , elle est aussi appelée fonction diélectrique. Il s'agit d'une quantité complexe :  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ , reliée à l'indice optique complexe  $\tilde{n} = n(\omega) + i\kappa(\omega)$  par les relations :

$$\epsilon_1(\omega) = n^2(\omega) - \kappa^2(\omega) \quad (2.3)$$

$$\epsilon_2(\omega) = 2\kappa(\omega)n(\omega) \quad (2.4)$$

La fonction diélectrique est une caractéristique du métal et elle décrit entièrement sa réponse optique. Il est donc fondamental d'élaborer des méthodes théoriques et expérimentales qui permettent de la modéliser ou de la mesurer.

Puisque les électrons de conduction ne sont pas liés aux atomes, le physicien allemand Paul Drude proposa en 1900 un modèle classique dans lequel ces électrons sont considérés comme indépendants et quasi-libres. [23] Drude émit l'hypothèse que lorsque ces électrons sont en mouvement, ils entrent en collision avec les cœurs ioniques (immobiles), formés par les noyaux atomiques entourés par leurs électrons de cœur<sup>1</sup>. Ces collisions induisent une force de frottement proportionnelle au taux de collision moyen par électron  $\gamma_0$ . En appliquant le principe fondamental de la dynamique à un électron de masse  $m_e$ , de charge  $-e$ , situé à la position  $\vec{r}$ , soumis au champ électrique  $\vec{E}$  et à la force de frottement précédente, on obtient :

$$m_e \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = -\gamma_0 m_e \frac{d\vec{r}}{dt} - e \vec{E} \quad (2.5)$$

En résolvant cette équation, on peut obtenir  $\vec{r}$  puis en déduire la polarisation  $\vec{P}$  du

---

1. Il s'avèrera plus tard que d'autres types d'interaction entrent aussi en jeu : électrons - électrons, électrons - phonons et électrons - défauts.

métal :

$$\vec{P} = -\rho e \vec{r} = \frac{-\epsilon_0 \omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_0)} \vec{E} \quad (2.6)$$

où  $\rho$  est la densité électronique volumique et  $\omega_p^2 = \rho e^2 / m_e \epsilon_0$  est la pulsation plasma du métal. Par identification avec l'ÉQUATION 2.1, on peut en déduire  $\chi^D(\omega)$  puis  $\epsilon^D(\omega) = \epsilon_1^D(\omega) + i\epsilon_2^D(\omega)$  dans le modèle de Drude :

$$\epsilon_1^D(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma_0^2} \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad \text{pour } \gamma_0 \ll \omega \quad (2.7)$$

$$\epsilon_2^D(\omega) = \frac{\omega_p^2 \gamma_0}{\omega(\omega^2 + \gamma_0^2)} \approx \frac{\omega_p^2 \gamma_0}{\omega^3} \quad \text{pour } \gamma_0 \ll \omega \quad (2.8)$$

$\gamma_0$  dépend de la température et est de l'ordre de quelques  $10^{14} \text{ s}^{-1}$  pour les métaux nobles et quelques  $10^{15}$  pour les métaux trivalents à température ambiante. L'approximation  $\gamma_0 \ll \omega$  est donc valide dans le domaine UV-visible-IR où  $\omega \in [1-9].10^{16} \text{ rad/s}$ . Ces expressions reproduisent assez fidèlement les fonctions diélectriques expérimentales de quelques métaux simples (alcalins et trivalents). Sur la FIGURE 2.3 sont représentées les parties réelles  $\epsilon_1$  et imaginaires  $\epsilon_2$  de l'aluminium et de l'indium. Les données expérimentales issues des travaux de Palik pour l'aluminium [76] et de Lemonnier pour l'indium [77] sont en trait plein et les fonctions diélectriques calculées selon les ÉQUATIONS 2.7 et 2.8 sont tracées en pointillé.

Les fonctions de Drude ont été calculées en prenant les paramètres suivants :  $\hbar\omega_p^{\text{Al}} = 15,7 \text{ eV}$ ,  $\gamma_0^{\text{Al}} = 1,00.10^{15} \text{ s}^{-1}$ ,  $\hbar\omega_p^{\text{In}} = 13,0 \text{ eV}$  et  $\gamma_0^{\text{In}} = 1,07.10^{15} \text{ s}^{-1}$ . L'accord est excellent dans le domaine UV-visible. Cependant, un écart est présent entre les fonctions diélectriques expérimentales et celles prédites par le modèle de Drude au-delà d'environ 700 nm, pour les deux métaux. Cela provient de transitions électroniques interbandes ayant lieu entre des états situés en-dessous du niveau de Fermi vers des bandes parallèles inoccupées placées au-dessus du niveau de Fermi et non prises en compte dans le modèle de Drude. [73] p.151-152, [78]

Dans les métaux nobles, des déviations notables par rapport au modèle de Drude sont également observées. Cela découle de la présence de transitions interbandes d'un autre type que celles existant dans l'aluminium ou l'indium, détaillées ci-après.

### 2.1.3 Fonction diélectrique des métaux nobles

Sur la FIGURE 2.4 sont représentées les parties réelles  $\epsilon_1$  et imaginaires  $\epsilon_2$  des fonctions diélectriques expérimentales ( $\square$ ) mesurées par Johnson et Christy [79] et de Drude (—) pour l'argent et l'or. Un écart notable est observé pour des énergies supérieures au seuil interbande  $\hbar\Omega_{IB}$  de chaque métal, plus particulièrement pour  $\epsilon_2$ .

L'écart observé à haute énergie provient de la polarisation des électrons liés au cœur ionique (essentiellement les électrons de la bande (n-1)d), non prévue dans le modèle de Drude. Pour tenir compte de ce phénomène, un terme doit être ajouté dans

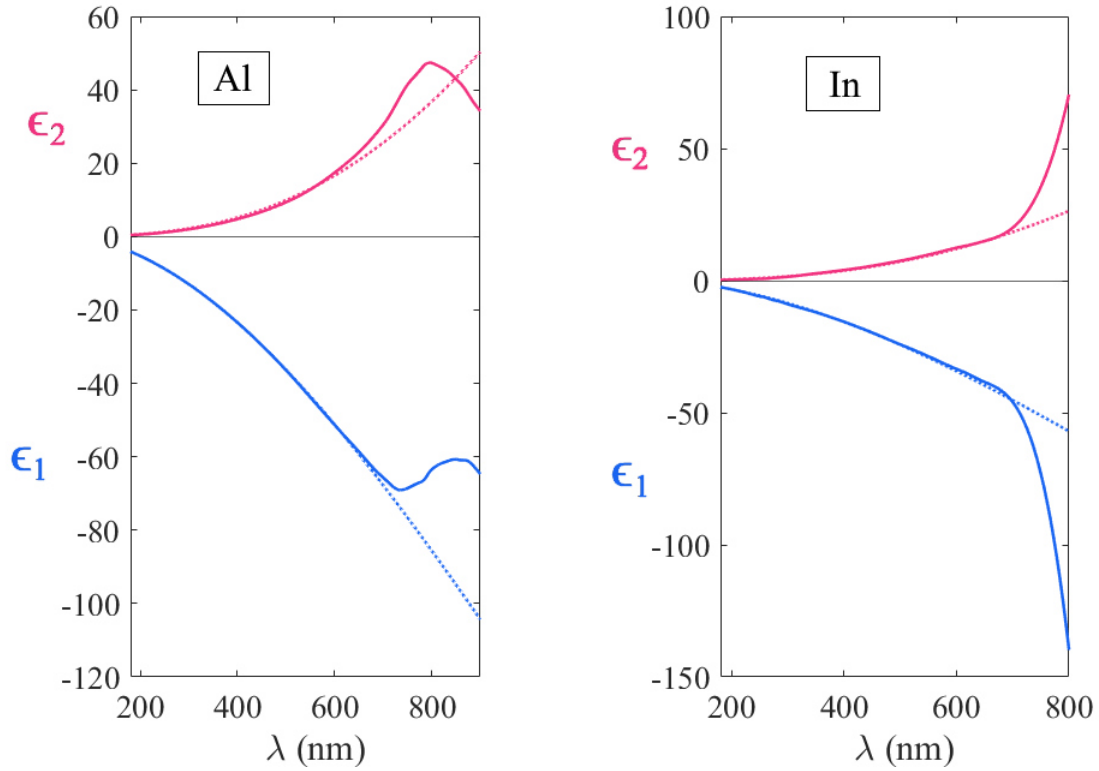


FIGURE 2.3 – Parties réelles  $\epsilon_1$  et imaginaires  $\epsilon_2$  des fonctions diélectriques de l'aluminium (à gauche) et de l'indium (à droite). En trait plein (–) sont représentées les mesures expérimentales faites par Palik pour l'aluminium [76] et Lemonnier pour l'indium [77]. En pointillé sont tracées les fonctions diélectriques calculées avec le modèle de Drude.

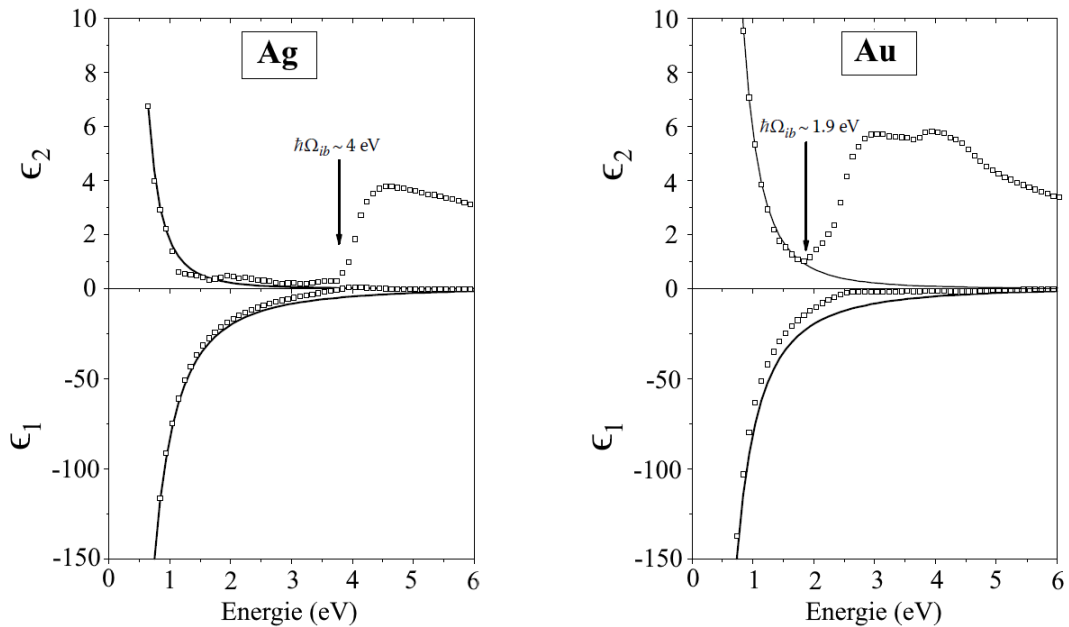


FIGURE 2.4 – Parties réelles  $\epsilon_1$  et imaginaires  $\epsilon_2$  des fonctions diélectriques de l'argent (à gauche) et de l'or (à droite). En trait plein (–) sont représentées les fonctions dans le modèle de Drude et les carrés ( $\square$ ) représentent les points expérimentaux mesurés par Johnson et Christy [79]. Un écart notable est observé pour des énergies supérieures au seuil interbande de chaque métal. [75]

l'expression de  $\epsilon(\omega)$  précédente :

$$\epsilon(\omega) = 1 + \chi^D(\omega) + \chi^{\text{IB}}(\omega) = \epsilon^D(\omega) + \epsilon^{\text{IB}}(\omega) - 1 \quad (2.9)$$

Ainsi la fonction diélectrique des métaux nobles se décompose en deux termes : le premier dérivant du modèle de Drude et relié aux transitions intrabandes et le second prenant en compte les transitions interbandes.

### 2.1.4 Fonction diélectrique des alliages

La composition atomique et l'arrangement chimique des espèces dans un nano-alliage influent sur sa fonction diélectrique et la rendent plus complexe à décrire. Plusieurs méthodes existent pour la modéliser :

- Le cas le plus simple est celui où l'alliage formé est un composé défini pour lequel il existe des mesures expérimentales des fonctions diélectriques réalisées sur le matériau massif. Il est alors possible d'utiliser ces mêmes fonctions diélectriques pour calculer la réponse optique d'agrégats ayant cette structure.

- Lorsque les mesures expérimentales n'existent pas, il est possible d'obtenir une approximation des fonctions diélectriques des nano-alliages en utilisant des résultats de théorie des milieux effectifs. Une première possibilité est de prendre la moyenne volumique pondérée des fonctions diélectriques des métaux massifs pris individuellement afin d'obtenir une fonction diélectrique effective  $\epsilon_{\text{eff}}$  du nano-alliage :

$$\boxed{\epsilon_{\text{eff}}(\omega) = x_A^{\text{vol}} \epsilon_A(\omega) + (1 - x_A^{\text{vol}}) \epsilon_B(\omega)} \quad (2.10)$$

$\epsilon_A$  et  $\epsilon_B$  désignent respectivement les fonctions diélectriques des métaux A et B, et  $x_A^{\text{vol}}$  est la fraction volumique en élément A (comprise entre 0 et 1), reliée à la fraction molaire  $x_A^{\text{mol}}$  par la relation :

$$x_A^{\text{vol}} = \frac{1}{1 + \frac{(1 - x_A^{\text{mol}})(r_s^B)^3}{x_A^{\text{mol}}(r_s^A)^3}} \quad (2.11)$$

avec  $r_s^A$  et  $r_s^B$  les rayons de Wigner-Seitz des éléments A et B. Cette méthode revient à considérer que l'agrégat est composé de nano-domaines contenant les métaux purs A et B. Cette structure est représentée schématiquement sur la FIGURE 1.5 e). Le calcul sous-tend plusieurs hypothèses fortes, notamment que les nano-domaines sont distribués de manière aléatoire et que ceux-ci sont suffisamment étendus pour que la fonction diélectrique du matériau massif ait encore un sens.

L'ÉQUATION 2.10 est en fait le résultat au premier ordre d'une expression plus élaborée et calculée par W.F. Brown en 1954, dans laquelle  $\epsilon$  se décompose en série de puissances de  $\delta = \epsilon_A - \epsilon_B$ . [80] Lorsqu'une meilleure approximation est nécessaire, il est ainsi possible d'ajouter un terme du second ordre (ne dépendant que de  $\epsilon_A$  et  $\epsilon_B$ ),

voire un terme du troisième ordre (qui tient compte de la géométrie de la particule).

Par ailleurs, deux autres modèles reposant sur les équations de Clausius-Mossotti existent. Dans ces modèles, les inclusions de métal sont distribuées aléatoirement et ont une taille suffisamment petite devant la longueur d'onde du rayonnement incident pour pouvoir considérer localement que le champ électrique est uniforme. [81]

- Dans le modèle de Maxwell-Garnett, les inclusions sont considérées être en petite quantité et diluées dans une matrice. En notant  $\epsilon_i$  les fonctions diélectriques des  $N$  types d'inclusions de fractions volumiques  $f_i^{\text{vol}}$  et  $\epsilon_m$  la fonction diélectrique de la matrice, alors la fonction diélectrique  $\epsilon_{\text{MG}}$  d'un tel milieu s'écrit :

$$\frac{\epsilon_{\text{MG}} - \epsilon_m}{\epsilon_{\text{MG}} + 2\epsilon_m} = \sum_{i=1}^N f_i^{\text{vol}} \frac{\epsilon_i - \epsilon_m}{\epsilon_i + 2\epsilon_m} \quad (2.12)$$

Dans ce modèle, matrice et inclusions ne sont pas interchangeables et la formule n'est donc valable que pour des concentrations volumiques en inclusion faibles (de l'ordre de quelques %). L'intérêt de ce modèle est de pouvoir déduire la concentration volumique en inclusion d'un matériau à partir de mesures macroscopiques d'absorbance, si la fonction diélectrique de la matrice est connue et que les inclusions sont monodisperses et de taille connue. [59]

- Dans le modèle de Bruggeman, la fonction diélectrique effective  $\epsilon_{\text{BG}}$  se déduit de l'équation :

$$\sum_{i=1}^N f_i^{\text{vol}} \frac{\epsilon_i - \epsilon_{\text{BG}}}{\epsilon_i + 2\epsilon_{\text{BG}}} = 0 \quad (2.13)$$

Les constituants ont cette fois un rôle symétrique. De fait, cette formule est valable lorsque les proportions volumiques des différents éléments sont proches.

- Enfin, dans certains cas particuliers, il est possible de construire formellement les fonctions diélectriques. C'est le cas par exemple de l'alliage Au-Ag. Sur le même principe que dans le cas de ces métaux purs, il est possible d'obtenir une fonction diélectrique effective, qui dépend de la fraction volumique en or  $x$  de l'alliage et composée de la somme d'un terme de Drude  $\epsilon^D$  et d'un terme lié aux transitions interbandes  $\epsilon^{\text{IB}}$  :

$$\epsilon(x, \omega) = \epsilon^D(x, \omega) + \epsilon^{\text{IB}}(x, \omega) - 1 \quad (2.14)$$

En 1970, Nilsson *et al.* ont obtenu expérimentalement les fonctions diélectriques de films d'alliage Ag-Au pour différentes compositions atomiques. [82] Pour cela, ils ont mesuré la transmission et la réflexion de ces films, préalablement recuits quelques heures pour qu'ils soient aussi homogènes que possible. Ils ont extrait de ces mesures les parties imaginaires des composantes liées aux interbandes  $\epsilon_2^{\text{IB}}$ , représentées sur la FIGURE 2.5. Expérimentalement, le seuil des transitions interbandes évolue de manière quasiment linéaire avec la fraction volumique en or  $x$  entre la valeur du seuil de l'argent

pur  $\omega_{\text{IB}}^{\text{Ag}}$  ( $x = 0$ ) et celle de l'or pur  $\omega_{\text{IB}}^{\text{Au}}$  ( $x = 1$ ) :

$$\omega_{\text{IB}}(x) = x\omega_{\text{IB}}^{\text{Au}} + (1 - x)\omega_{\text{IB}}^{\text{Ag}} \quad (2.15)$$

À partir du relevé des valeurs expérimentales du seuil  $\omega_{\text{IB}}(x)$  pour diverses valeurs de  $x$ , il est possible de reconstruire mathématiquement  $\epsilon_2^{\text{IB}}$  en fonction des parties imaginaires des fonctions diélectriques de l'or pur  $\epsilon_2^{\text{Au}}$  et de l'argent pur  $\epsilon_2^{\text{Ag}}$  : [83]

$$\epsilon_2^{\text{IB}}(x, \omega_{\text{IB}}(x) + \omega') = x\epsilon_2^{\text{Au}}(\omega_{\text{IB}}^{\text{Au}} + \omega') + (1 - x)\epsilon_2^{\text{Ag}}(\omega_{\text{IB}}^{\text{Ag}} + \omega') \quad (2.16)$$

si  $\omega = \omega_{\text{IB}}(x) + \omega' > \omega_{\text{IB}}(x)$

$$\epsilon_2^{\text{IB}}(x, \omega) = 0 \quad \text{si } \omega < \omega_{\text{IB}}(x) \quad (2.17)$$

Les résultats obtenus par cette méthode sont présentés sur la FIGURE 2.6. Une bonne concordance avec les mesures expérimentales de Nilsson est observée, notamment en ce qui concerne le décalage du seuil interbande<sup>2</sup>.

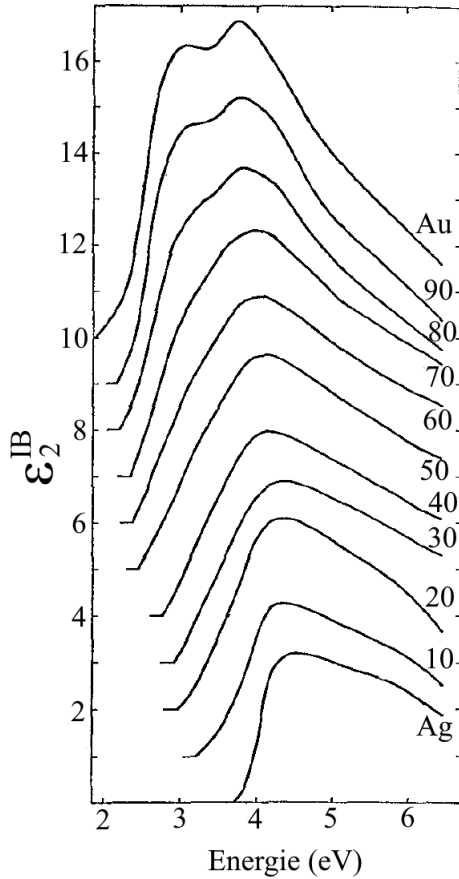


FIGURE 2.5 – Partie imaginaire de la composante interbande de la fonction diélectrique expérimentale d'alliages Ag-Au pour diverses compositions atomiques. [82]

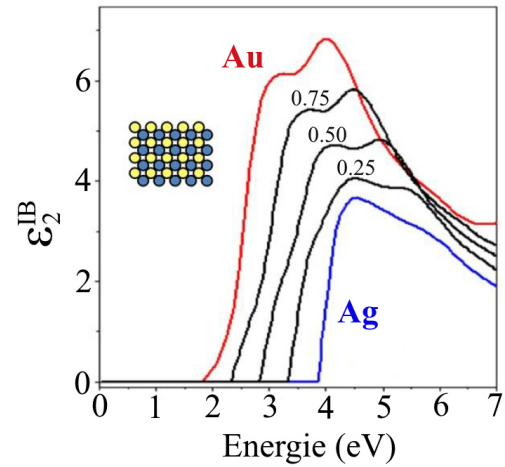


FIGURE 2.6 – Modélisation de la partie imaginaire de la composante interbande de la fonction diélectrique d'alliages Ag-Au pour diverses compositions atomiques. [83]

<sup>2</sup>. On ne retrouve pas ce résultat en utilisant une simple moyenne pondérée décrite par l'ÉQUATION 2.10 [83]



Les relations de Kramers-Kronig permettent ensuite obtenir la partie réelle  $\epsilon_1^{\text{IB}}(x, \omega)$ . Enfin, la composante de Drude  $\epsilon^D(x, \omega)$  est modélisée en tenant compte elle aussi de la dépendance observée en  $x$  :

$$\epsilon^D(x, \omega) = 1 - \frac{\bar{\omega}_p^2}{\omega(\omega + i\bar{\gamma}_0)} \quad (2.18)$$

$$\text{avec } \bar{\omega}_p^2 = x(\omega_p^{\text{Au}})^2 + (1-x)(\omega_p^{\text{Ag}})^2 \quad \text{et} \quad \bar{\gamma}_0^2 = x(\gamma_0^{\text{Au}})^2 + (1-x)(\gamma_0^{\text{Ag}})^2 \quad (2.19)$$

$\bar{\omega}_p$  est la fréquence plasma de l'alliage obtenue par une moyenne pondérée des fréquences plasma de l'or et de l'argent et  $\bar{\gamma}_0$  est le taux de collisions moyen également obtenu par une moyenne pondérée des taux de collision de l'or et de l'argent. Ce faisant, les différents termes de l'ÉQUATION 2.14 ont bien été calculés et il est finalement possible d'obtenir la fonction diélectrique de l'alliage Ag-Au dans son intégralité pour différentes compositions. Cette méthode est toutefois réservée aux alliages impliquant des métaux nobles, pour lesquels il est possible de dissocier la fonction diélectrique en une composante de Drude et une composante interbande.

En résumé, soumis à un champ électrique variable, un métal se polarise et sa réponse dépend de sa fonction diélectrique. Dans le cas d'alliages, cette dernière n'est pas aisée à modéliser. Dans la suite, l'absorption de la lumière par une NP métallique de taille inférieure à la longueur d'onde du champ électrique exciteur est détaillée, faisant apparaître la présence du phénomène de résonance du plasmon de surface localisé.

## 2.2 Absorption de la lumière par une sphère petite devant la longueur d'onde d'excitation

### 2.2.1 Absorption, diffusion et extinction

Lorsqu'un champ électromagnétique illumine une particule, une partie du rayonnement incident peut être diffusé et/ou absorbé. La puissance moyenne transmise en champ lointain  $P_{\text{trans}}$  est alors égale à la puissance moyenne du rayonnement incident  $P_{\text{inc}}$  moins les puissances moyennes des rayonnements absorbés  $P_{\text{abs}}$  et diffusés  $P_{\text{dif}}$ , comme illustré sur la FIGURE 2.7.

La somme de la puissance des rayonnements diffusé et absorbé définit l'extinction de la particule :  $P_{\text{ext}} = P_{\text{abs}} + P_{\text{dif}}$ . Dans la suite, on s'intéresse aux sections efficaces d'absorption  $\sigma_{\text{abs}}$ , de diffusion  $\sigma_{\text{dif}}$  et d'extinction  $\sigma_{\text{ext}}$  définies par :

$$\sigma_{\text{abs}} = \frac{P_{\text{abs}}}{I_{\text{inc}}} \quad \sigma_{\text{dif}} = \frac{P_{\text{dif}}}{I_{\text{inc}}} \quad \sigma_{\text{ext}} = \frac{P_{\text{ext}}}{I_{\text{inc}}} = \sigma_{\text{abs}} + \sigma_{\text{dif}} \quad (2.20)$$

Avec ces notations, lors de l'interaction entre une onde électromagnétique plane et une particule, la différence entre la puissance moyenne transmise et la puissance

moyenne incidente,  $\Delta P$ , s'écrit :

$$\Delta P = P_{\text{trans}} - P_{\text{inc}} = -\sigma_{\text{ext}} \quad (2.21)$$

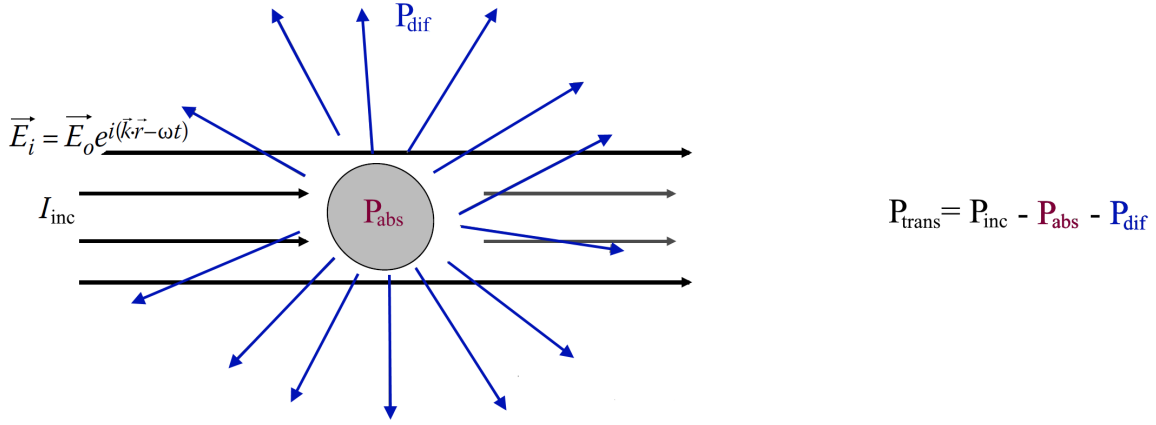


FIGURE 2.7 – Schéma illustrant l'interaction lumière-matière entre un champ électrique incident et une NP sphérique. Cette dernière absorbe et diffuse une certaine partie du rayonnement incident. [75]

## 2.2.2 Calcul de la section efficace d'absorption d'une petite NP sphérique

En 1908, Gustav Mie développa un modèle permettant de décrire les phénomènes de diffusion élastique par une particule diélectrique dans le cadre de l'optique ondulatoire. Considérons un champ électrique variable  $\vec{E}_{\text{inc}}$  décrit par une onde plane progressive monochromatique de pulsation  $\omega$  :  $\vec{E}_{\text{inc}}(\omega, t) = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t)}$ . Ce champ se propage dans un milieu linéaire, homogène, isotrope, sans charge libre, non-absorbant et de permittivité  $\epsilon_m$ , dans lequel se trouvent des nanoparticules sphériques de rayon  $R$  et de volume  $V_{\text{NP}} = 4\pi R^3/3$ . On se place dans le cadre de l'approximation dipolaire, c'est-à-dire tel que  $R \ll \lambda = 2\pi c/(\omega\sqrt{\epsilon_m})$ . Dans cette hypothèse, la NP éclairée perçoit un champ électrique uniforme et les variations spatiales du champ autour de la NP peuvent être ignorées :  $\vec{E}_{\text{inc}}(t) \simeq \vec{E}_0 e^{-i\omega t}$ . Suite à la présence de ce champ, le nuage électronique de la NP métallique se déforme. La situation est représentée schématiquement sur la FIGURE 2.8.

À l'extérieur et à l'intérieur de la particule, le champ  $\vec{E}$  satisfait aux équations de Maxwell et à l'équation de Poisson ( $\Delta\phi(\vec{r}) = 0$ ) tel que  $\vec{E} = -\vec{\nabla}\phi$ . En utilisant les continuités de  $\phi$  et de  $\vec{D}$  à la surface de la NP, on peut en déduire la valeur du champ  $\vec{E}_{\text{int}}$  à l'intérieur de la NP : [84]

$$\vec{E}_{\text{int}}(\omega, t) = \frac{3\epsilon_m}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_m} \vec{E}_{\text{inc}}(t) \quad (2.22)$$

Le champ total à l'extérieur de la NP est alors la somme du champ incident et d'un

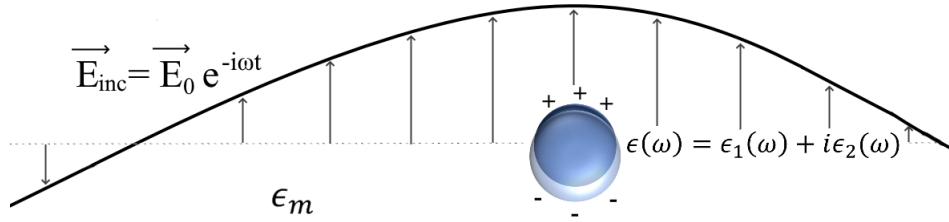


FIGURE 2.8 – Schéma illustrant la déformation du nuage électronique d'une NP métallique soumise à un champ électrique incident. Dans le cadre de l'approximation dipolaire, la NP est très petite devant la longueur d'onde du champ et celui-ci est considéré comme uniforme au voisinage de la NP.

champ qui serait créé par un dipôle ponctuel fictif de moment dipolaire  $\vec{p}$  :

$$\vec{p}(\omega, t) = 3\epsilon_0\epsilon_m V_{\text{NP}} \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_m}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_m} \vec{E}_{\text{inc}}(t) = \alpha(\omega) \vec{E}_{\text{inc}}(t) \quad (2.23)$$

$$\text{avec } \alpha(\omega) = 3\epsilon_0\epsilon_m V_{\text{NP}} \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_m}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_m} \quad (2.24)$$

$\alpha(\omega)$  est la polarisabilité dynamique complexe de la NP. Il y a ainsi apparition d'une polarisation  $\vec{P}$  et d'une densité de courant de polarisation  $\vec{j}$  :

$$\vec{P}(\omega, t) = \frac{d\vec{p}}{dV_{\text{NP}}} = \frac{\alpha(\omega)}{V_{\text{NP}}} \vec{E}_{\text{inc}}(t) \quad \text{et} \quad \vec{j}(\omega, t) = \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} = \frac{-i\omega\alpha(\omega)}{V_{\text{NP}}} \vec{E}_{\text{inc}}(t)$$

Cela permet ainsi de calculer la puissance moyenne  $P_{\text{abs}}$  absorbée par la NP :

$$P_{\text{abs}}(\omega) = \iiint_V \langle \vec{j}(\omega, t) \cdot \vec{E}_{\text{int}}(t) \rangle d\tau = \frac{E_0^2 \omega}{2} \Im(\alpha) \quad (2.25)$$

Comme l'intensité de l'onde incidente vaut  $I_{\text{inc}} = 1/2c\epsilon_0\epsilon_m^{1/2}E_0^2$ , nous en déduisons finalement  $\sigma_{\text{abs}}$  :

$$\sigma_{\text{abs}}(\omega) = \frac{9\omega\epsilon_m^{3/2}}{c} V_{\text{NP}} \frac{\epsilon_2(\omega)}{(\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2(\omega)} \quad (2.26)$$

Puisque le dipôle oscille sous l'excitation électromagnétique, il crée un champ diffusé  $\vec{E}_{\text{diff}}$ . Une fois ce champ exprimé, on peut en déduire la section efficace de diffusion, toujours dans le cadre de la théorie de Mie : [84] p.136

$$\sigma_{\text{diff}}(\omega) = \frac{3\omega^4\epsilon_m^2}{2\pi c^4} V_{\text{NP}}^2 \frac{(\epsilon_1(\omega) - \epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2(\omega)}{(\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2(\omega)}$$

La dépendance en  $1/\lambda^4$  caractéristique de la diffusion de Rayleigh est retrouvée. Ainsi nous avons dans le cadre de l'approximation dipolaire :

$$\frac{\sigma_{\text{diff}}}{\sigma_{\text{abs}}} \propto \left(\frac{R}{\lambda}\right)^3$$

Ce rapport est très petit devant 1 pour  $R \ll \lambda$ . Ainsi, pour des petites NP ( $R \lesssim 10$  nm considérant des ondes électromagnétiques dans le domaine UV-visible-IR telles que  $\lambda \gtrsim 200$  nm), les phénomènes de diffusion peuvent être négligés et l'extinction se résume à l'absorption :

$$\boxed{\sigma_{\text{ext}} \simeq \sigma_{\text{abs}}} \quad (2.27)$$

### 2.2.3 Origine de la résonance du plasmon de surface

Pour les métaux ayant la partie réelle de leur fonction diélectrique  $\epsilon_1$  négative (Au, Cu, Ag, ...), il est possible de rendre très petit le dénominateur de  $\sigma_{\text{abs}}$  (ÉQUATION 2.26). Dans le cas des métaux simples et de l'argent, pour lesquels  $\epsilon_2$  est petit devant la valeur absolue de  $\epsilon_1$ , il est même possible d'annuler le dénominateur pour les pulsations telles que

$$\boxed{\epsilon_1(\omega) = -2\epsilon_m} \quad (2.28)$$

L'absorption (et la diffusion) présentent alors un maximum marqué. On dit qu'il y a un **résonance du plasmon de surface (RPS)**. Cela correspond à l'oscillation collective des électrons de conduction de la NP par rapport au fond ionique (noyaux et électrons de cœur) immobile. Nous retiendrons qu'à cette pulsation particulière  $\omega_{\text{RPS}}$ , les NP présentent un pic d'absorption. En utilisant les relations (2.7), (2.8), (2.9) et la condition de résonance (2.28), nous pouvons en déduire la position spectrale de la résonance plasmon :

$$\omega_{\text{RPS}} = \frac{\omega_p}{(\epsilon_1^{\text{IB}}(\omega_{\text{IB}}) + 2\epsilon_m)^{1/2}} \quad \Leftrightarrow \quad \lambda_{\text{RPS}} = \lambda_p(\epsilon_1^{\text{IB}}(\lambda_{\text{RPS}}) + 2\epsilon_m)^{1/2} \quad (2.29)$$

Dans le cas des métaux alcalins et trivalents pour lesquels il n'y a pas de contribution interbande dans la fonction diélectrique, la condition de résonance devient  $\epsilon_1^D(\omega_{\text{RPS}}) = -2\epsilon_m$  et elle se réalise à la pulsation  $\omega_{\text{RPS}} = \omega_p/\sqrt{1 + 2\epsilon_m}$ .

La résonance plasmon provient de l'exaltation du champ au sein de la NP suite au confinement diélectrique, par un facteur  $f(\omega)$  valant d'après l'ÉQUATION 2.22 :

$$f(\omega) = \frac{3\epsilon_m}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_m}$$

De nombreuses applications reposent sur cet effet d'exaltation du champ électrique incident aux alentours de la fréquence de résonance plasmon : amplification de l'effet Kerr optique, exaltation du signal mesuré en diffusion Raman (SERS : diffusion Raman exaltée par effet de surface), ... [12, 13, 85]

En outre, le fait que les NP diffusent intensément la lumière aux fréquences proches de la résonance plasmon trouve de nombreuses applications en biologie. Par exemple, la section efficace d'absorption d'une nanosphère d'or est 4 à 5 fois supérieure à celle de la rhodamine 6G, un colorant courant. [22] De même, une NP d'or de 80 nm de

diamètre diffuse autant qu’une bille de polystyrène de 300 nm couramment utilisée en imagerie confocale. Leur utilisation présente donc plusieurs avantages : il est possible de les détecter même en petite quantité et d’améliorer la résolution des images acquises. De plus, elles ne sont pas sujettes au blanchissement (*bleaching*) contrairement aux colorants et *in vivo*, elles sont moins toxiques que les *quantum dots*. Par ailleurs, les NP convertissent efficacement la lumière absorbée en chaleur. Une fois fonctionnalisées pour atteindre spécifiquement les cellules cancéreuses, il est ainsi possible de détruire ces dernières grâce au dégagement local de chaleur induit (thérapie photothermale). [10, 11, 86, 87]

## 2.3 Paramètres influençant la RPSL

De l’ÉQUATION 2.28, nous constatons que la RPSL d’une NP sphérique métallique dépend explicitement du métal qui la compose (à travers la partie réelle de sa fonction diélectrique) et de son environnement. Dans le cas plus général d’une NP quelconque (en taille, forme, composition, ...), le profil de la RPSL fluctue.

### 2.3.1 Effets du matériau et de l’environnement

Sur la FIGURE 2.9 sont représentées les sections efficaces d’absorption calculées pour des NP sphériques homogènes de rayon  $R = 3$  nm, incrustées dans une matrice de silice et composées d’aluminium, d’indium, d’argent ou d’or. Les fonctions diélectriques expérimentales utilisées sont issues des travaux de Palik pour l’argent, l’or et l’aluminium [76] et de Lemonnier pour l’indium. [77]

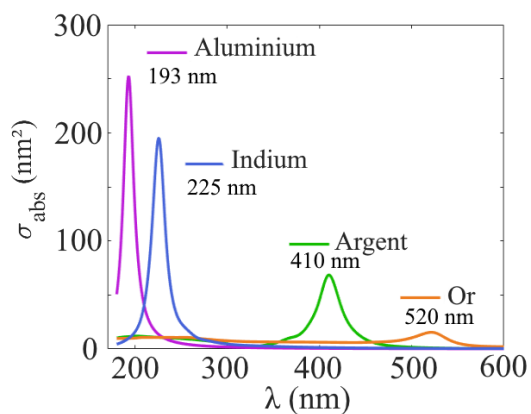


FIGURE 2.9 – Sections efficaces d’absorption calculées de NP sphériques ( $R = 3$  nm) d’aluminium, d’indium, d’argent et d’or incrustées dans une matrice de silice

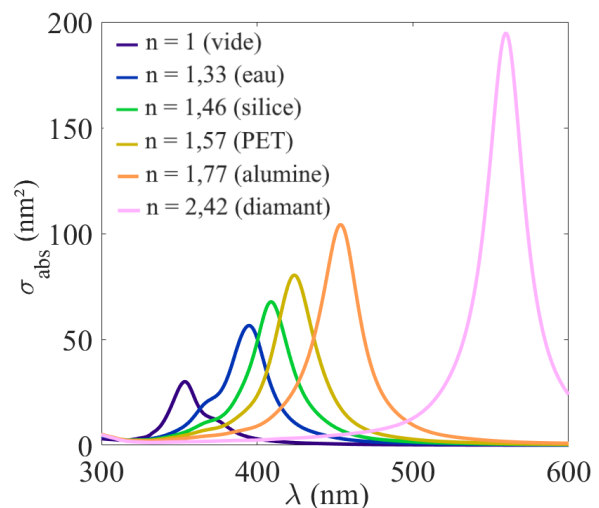


FIGURE 2.10 – Sections efficaces d’absorption calculées de NP sphériques ( $R = 3$  nm) d’argent incrustées dans des milieux d’indice optique divers

Dans ces conditions et avec ces paramètres, l’aluminium et l’indium possèdent une résonance plasmon dans l’UV (à 193 nm et 225 nm), tandis que l’argent et l’or

présentent une RPSL dans le visible, respectivement vers 410 nm et 520 nm. À taille de nanosphère égale, l'aluminium et l'indium ont une résonance bien plus marquée que l'or et l'argent. Cela provient entre autres du fait que l'intensité de la section efficace d'absorption est directement proportionnelle à  $1/\lambda_{RPS}$  (voir l'ÉQU. 2.26).

Dès lors que la fonction diélectrique du nano-objet est modifiée, cela va induire des changements dans l'allure de la RPSL (position spectrale, intensité, largeur à mi-hauteur, ...). Il est ainsi possible d'étudier les modifications de structure cristallographique qui peuvent avoir lieu lors de certaines réactions chimiques. Un exemple est le cas de l'hydruration du palladium. Sous certaines conditions de pression et de température, le dihydrogène peut se dissocier à la surface du palladium et les atomes ainsi formés peuvent diffuser dans le matériau (formation d'un alliage d'insertion). Puisque le palladium et l'hydruure de palladium ne possèdent pas les mêmes fonctions diélectriques, il est possible d'étudier cette réaction chimique en suivant l'évolution de la RPS. [88–91] L'intérêt industriel est majeur puisque cette technique permet de stocker le dihydrogène de manière sûre (bien qu'onéreuse compte-tenu du coût du palladium). Ce système sera de nouveau abordé et détaillé dans le CHAPITRE 6. De nombreuses autres transitions de phase dans des nano-objets peuvent ainsi être suivies et caractérisées grâce à la modification du plasmon qu'elles induisent. [92]

La dépendance à l'environnement est visible sur la FIGURE 2.10 où sont calculées les sections efficaces d'absorption de nanosphères d'argent de rayon  $R = 3$  nm incrustées dans différents milieux : vide, eau, silice, PET (polyéthylène-téréphtalate), alumine et diamant. Pour une petite NP sphérique, la position spectrale de la résonance est proportionnelle à l'indice optique  $n$  du milieu environnant.

L'indice optique qui compte est celui du milieu extérieur au voisinage immédiat des NP. Ainsi, lorsque des molécules réactives s'adsorbent à la surface d'une NP, cela modifie localement la valeur de l'indice (même si le milieu global reste le même -eau, air, ...) et peut induire des déplacements de la résonance plasmon qu'il est possible

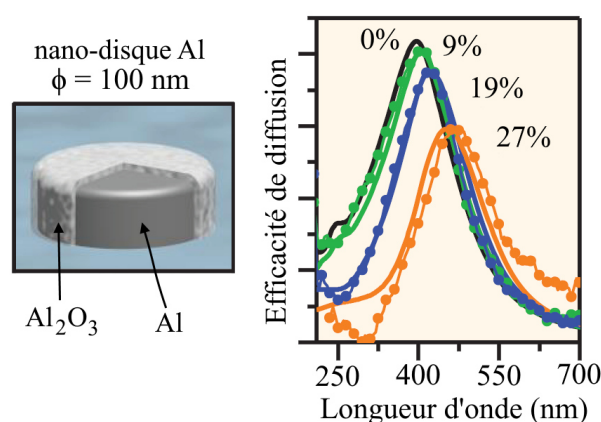


FIGURE 2.11 – Évolution de la diffusion de la lumière par une assemblée de nano-disques d'aluminium pour différents pourcentages d'oxydation volumique. [93]

de mesurer. L'un des enjeux cruciaux est de développer des nano-objets ayant une sensibilité la plus élevée possible, c'est-à-dire pour lesquels les déplacements spectraux de la résonance vont être importants même pour de petites variations d'indice. De nombreux capteurs optiques fonctionnent d'ores et déjà sur ce principe et permettent de détecter notamment certains composés organiques (ARN, vitamines, drogues, protéines, anticorps, ...), en phase gazeuse ou liquide. [13, 29, 31]

Cette dépendance en l'environne-

ment sur l'allure de la résonance est si sensible que les mesures optiques peuvent se révéler plus performantes que certaines autres techniques de caractérisation telle que la microscopie pour analyser l'état de surface des NP métalliques. En particulier, les mesures optiques peuvent être efficaces pour mettre en évidence la présence d'une très fine couche d'oxydation autour des NP, comme illustré sur la FIGURE 2.11. La courbe noire représente l'efficacité de diffusion de nano-disques d'aluminium pur de 100 nm de diamètre et possède un maximum pour 398 nm. La courbe verte correspond au spectre des nano-disques partiellement oxydés (pourcentage d'oxydation volumique de 9%, équivalent à une épaisseur d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 3 nm) et présente un maximum à 405 nm. L'épaisseur d'oxyde est fine, mais le décalage spectral est significatif.

### 2.3.2 Effets de taille

Dans l'approche quasi-statique développée précédemment, la fréquence de la résonance plasmon de surface d'une nanoparticule sphérique est indépendante de sa taille, pour un métal donné. Cela est vérifié expérimentalement pour des particules dont la taille est, en ordre de grandeur, comprise entre 5 et 50 nm (cela dépend du métal).

▲ Dans le cas de nanoparticules de taille supérieure, l'approximation dipolaire ( $R \ll \lambda$ ) n'est plus valide et les termes multipolaires présents dans le développement de Mie ne peuvent plus être négligés. Dans ce cadre, la section efficace de diffusion d'une nanosphère de diamètre  $D$  s'écrit alors : [84]

$$\sigma_{\text{ext}} = \frac{2\pi c^2}{\epsilon_m \omega^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2\ell + 1) \Re(a_\ell + b_\ell) \quad \text{et} \quad \sigma_{\text{diff}} = \frac{2\pi c^2}{\epsilon_m \omega^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2\ell + 1) (|a_\ell|^2 + |b_\ell|^2)$$

Les coefficients  $a_\ell$  et  $b_\ell$  sont définis par :

$$a_\ell = \frac{m\psi_\ell(mx)\psi'_\ell(x) - \psi_\ell(x)\psi'_\ell(mx)}{m\psi_\ell(mx)\xi'_\ell(x) - \xi_\ell(x)\psi'_\ell(mx)} \quad \text{et} \quad b_\ell = \frac{\psi_\ell(mx)\psi'_\ell(x) - m\psi_\ell(x)\psi'_\ell(mx)}{\psi_\ell(mx)\xi'_\ell(x) - m\xi_\ell(x)\psi'_\ell(mx)}$$

où  $x = \pi\epsilon_m^{1/2}D/\lambda$ ,  $m = (\epsilon/\epsilon_m)^{1/2}$ ,  $\psi$  et  $\xi$  sont les fonctions de Bessel d'ordre  $\ell$  et le prime (« ' ») correspond à la dérivée par rapport à  $x$ . L'indice  $\ell$  est l'ordre du développement multipolaire : dipolaire ( $\ell = 1$ ), quadrupolaire ( $\ell = 2$ )... Nous retiendrons qualitativement que pour les grosses NP, la résonance plasmon est décalée vers les grandes longueurs d'onde et des pics d'absorption multipolaires apparaissent aux courtes longueurs d'onde. Par ailleurs, la diffusion n'est plus négligeable dans ces particules et devient prépondérante par rapport à l'absorption dès que  $D \gtrsim 50\text{-}100$  nm (limite dépendant de la nature du métal).

▼ Dans le cas des toutes petites nanoparticules (souvent appelées *clusters* ou agrégats), plusieurs phénomènes physiques viennent influencer l'allure de la RPSL. [94] Tout d'abord dans le domaine des très petites tailles (quelques nm), prendre en considération la fonction diélectrique du matériau massif n'est plus viable. Dans les petites

NP, une approche phénoménologique consiste à considérer que le libre parcours moyen des électrons de conduction est diminué par les collisions avec la surface de la particule. On peut donc apporter une correction au modèle de Drude, en augmentant la valeur du paramètre  $\gamma$ , pour tenir compte de ces collisions :

$$\gamma(R) = \gamma_0 + g \frac{v_F}{R} \quad (2.30)$$

avec  $v_F$  désignant la vitesse de Fermi des électrons et  $g$  un paramètre sans dimension dont la valeur est de l'ordre de l'unité. Dans l'approximation dipolaire, cette correction a pour conséquence d'élargir et d'atténuer la RPS. [94,95] Elle ne rend cependant pas compte des décalages spectraux observés par exemple dans les petites NP d'or ou de cuivre. [96,97]

D'autres effets quantiques de taille peuvent en effet apparaître. Dans le modèle du jellium développé par Brack en 1993, le cœur ionique de charge positive est équivalent à un puits de potentiel fini. [98] De fait, la mécanique quantique prévoit que les électrons de conduction ont une probabilité non nulle de se trouver à l'extérieur du puits (débordement électronique, ou *spill-out*). Cela a pour effet d'augmenter le diamètre effectif des NP de quelques Ångström, ce qui devient non négligeable dans les particules dont la taille est de l'ordre du nm. Cela induit à nouveau un décalage vers le rouge de la RPS. Cette tendance a été vérifiée expérimentalement, notamment dans des agrégats de métaux alcalins. [99,100]

Dans le cas particulier des métaux nobles, il existe un phénomène supplémentaire lié à la diminution à la surface des NP de l'écrantage par les électrons d, qui crée une fine couche de polarisabilité réduite en surface. En théorie, cela a pour effet de décaler vers le bleu la RPS. Pour ces métaux, les décalages expérimentaux observés résultent donc d'un équilibre délicat entre tous les effets susmentionnés qui ne vont pas dans le même sens. Selon les conditions expérimentales, et notamment en fonction du type de matrice utilisée, les décalages observés peuvent tendre soit d'un côté soit de l'autre, voire être inexistants. [65,97,101,102]

### 2.3.3 Effet de forme

La forme des NP influe notablement sur leurs propriétés optiques. Dans quelques géométries simples, il est possible d'obtenir une expression analytique de la section efficace d'absorption. [85] Par exemple, dans une NP ellipsoïdale possédant  $N$  directions d'élongation,  $N + 1$  RPSL existent. Il y a une levée de dégénérescence par rapport à la forme sphérique avec des résonances décalées vers le rouge selon les grands axes de la NP et vers le bleu selon le petit axe. D'autres exemples illustratifs peuvent être trouvés dans les références [22,59,75]. Pour les géométries plus complexes, seuls des calculs numériques, notamment via la méthode des éléments finis, peuvent permettre d'obtenir les sections efficaces d'absorption ou de diffusion. D'un point de vue expérimental, sur la FIGURE 2.12 sont représentées schématiquement les gammes de longueur d'onde dans lesquelles s'étendent les RPSL de NP d'or de diverses formes. Nous constatons



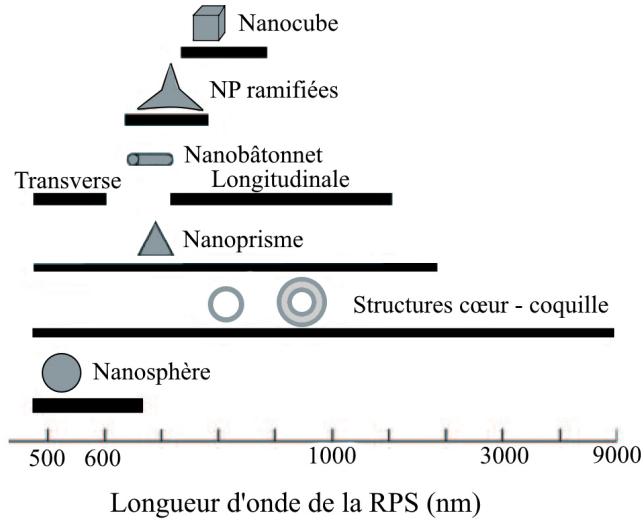


FIGURE 2.12 – Plages de positions spectrales possibles pour la RPSL de NP d'or en fonction de leur forme. [22]

qu'il est possible d'ajuster la position de la RPSL en modifiant la forme, le rapport d'aspect et la taille des NP, et cela sur un large domaine spectral. [22]

À noter que l'ensemble des résultats présentés jusqu'à maintenant prennent en considération la réponse optique d'une unique NP. Dans le cas où plusieurs NP se trouvent à des distances proches (de l'ordre du nm), des interactions de champ proche vont exister et modifier elles aussi l'allure des RPSL : on dit qu'il y a un couplage plasmonique. Dans ce cas, la réponse optique dépend non seulement du matériau, de l'environnement, de la taille et de la forme des objets, mais aussi de la polarisation du champ incident, de son orientation et de la distance entre les objets. [103, 104]

### 2.3.4 Nano-alliages : effets de composition et de structure

En plus des effets d'environnement, de taille et de forme, la réponse optique des nano-alliages dépend également de leur composition et de leur structure (arrangement chimique des atomes au sein de la NP). Par exemple, pour une structure cœur-coquille dans l'approximation dipolaire, la section efficace d'absorption vaut : [59]

$$\sigma_{abs}(\omega) = \frac{3\omega\epsilon_m^{1/2}}{c} \left( \frac{4}{3}\pi R^3 \right) \Im m \left( \frac{(\epsilon_s - \epsilon_m)(\epsilon_c + 2\epsilon_s) + f_v(\epsilon_c - \epsilon_s)(\epsilon_m + 2\epsilon_s)}{(\epsilon_s + 2\epsilon_m)(\epsilon_c + 2\epsilon_s) + 2f_v(\epsilon_s - \epsilon_m)(\epsilon_c - \epsilon_s)} \right) \quad (2.31)$$

où  $f_v = \left(\frac{R_c}{R}\right)^3$  désigne le ratio volumique entre le cœur et la NP,  $\epsilon_c$  et  $\epsilon_s$  sont respectivement les fonctions diélectriques complexes du matériau présent dans le cœur et la coquille.

Prenons l'exemple largement documenté des nano-alliages or-argent, dont les spectres d'absorption pour différentes compositions ont été présentés en introduction (FIGURE 5). La position spectrale de la résonance plasmon est proportionnelle au pourcentage molaire d'or, conséquence de l'alliage que ces métaux forment à l'échelle atomique. Sur la FIGURE 2.13 sont calculées les sections efficaces d'absorption de NP sphériques Ag-

Au ( $R = 3$  nm) de composition atomique 50 %-50 %. L'allure de la RPSL varie très sensiblement avec la structure du nano-alliage. En particulier, dans l'approximation dipolaire, les structures ségréguées (type cœur-coquille ou Janus) présentent généralement deux résonances.

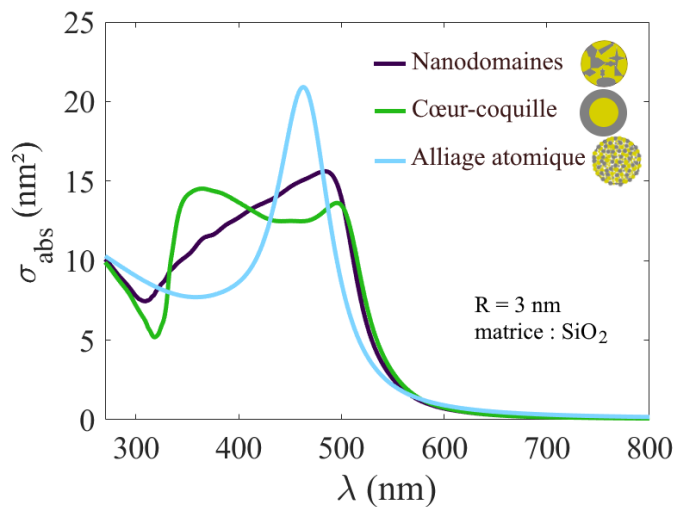


FIGURE 2.13 – Sections efficaces d'absorption calculées de NP  $\text{Au}_{50}\text{Ag}_{50}$ , diluées en matrice de silice, pour 3 structures : superposition de nanodomaines (■), cœur-coquille  $\text{Au@Ag}$  (■) et alliage à l'échelle atomique (■). Les fonctions diélectriques sont celles de Johnson et Christy pour l'or [79], Palik pour l'argent [76] et Rioux pour l'alliage. [105]

On constate également à travers ces courbes que la connaissance de la fonction diélectrique des alliages est primordiale. Les calculs menés avec une moyenne pondérée des fonctions diélectriques (■) peuvent être relativement différents de ceux effectués en utilisant la véritable fonction diélectrique de l'alliage massif (■). Nous nous heurterons à cette problématique dans les CHAPITRES 4 et 5.

Il est également possible de calculer analytiquement la section efficace d'absorption (et d'extinction) d'agrégats sphériques ayant une structure cœur-coque-surcoque, dans l'approximation dipolaire. Pour cela, il convient de renseigner les rayons (ou épaisseurs) des différentes couches, ainsi que leur fonction diélectrique respective. L'expression ainsi que sa démonstration peuvent être trouvées dans le Bohren. [84]

## 2.4 Simulations numériques de la réponse optique

Plusieurs simulations numériques ont été réalisées avec le logiciel MATLAB dans le cadre de cette thèse afin de prédire les propriétés d'absorption des NP étudiées. Pour ce faire, les fonctions diélectriques expérimentales de l'argent, de l'aluminium et de l'alumine issues des travaux de Palik ont été utilisées. [76] Les fonctions diélectriques de l'or proviennent soit des mesures de Palik, soit de celles de Johnson et Christy. [79] Les fonctions diélectriques de l'oxyde d'indium  $\text{In}_2\text{O}_3$  sont celles de Hamberg. [106] Sauf mention contraire, les calculs sont effectués en prenant une matrice de silice poreuse, dont la fonction diélectrique expérimentale a été mesurée par l'équipe au laboratoire (indice moyen  $n = 1,47$ ). Si besoin, des interpolations (*spline*) ont été faites. Dans le cas du calcul de la fonction diélectrique  $\epsilon$  d'un alliage, une moyenne volumique pondérée des fonctions diélectriques des deux métaux a été prise (ÉQU. 2.10).

Ensuite, les sections efficaces d'absorption sont calculées analytiquement grâce aux ÉQUATIONS 2.26 (cas d'une NP sphérique homogène) ou 2.31 (structure cœur-coquille). Le cadre de l'approximation dipolaire est justifié par la petite taille des agrégats étudiés (quelques nanomètres) face aux longueurs d'onde d'excitation ( $> 200$  nm). Aucun des effets de taille discutés dans la SECTION 2.3.2 n'a été modélisé. En effet, nous nous sommes intéressés dans les CHAPITRES 4 et 5 de cette thèse à des agrégats de taille moyenne (entre 3 et 7 nm), pour lesquels les effets de taille ne sont pas prépondérant face à d'autres effets (notamment de composition).

Il est possible d'obtenir numériquement les sections efficaces d'absorption de nano-objets plus complexes (de formes, structures et tailles quelconques, éventuellement couplés entre eux, ...) en utilisant des méthodes numériques. Seuls quelques calculs ont été réalisés dans ce cadre dans le CHAPITRE 6, en utilisant le logiciel COMSOL, basé sur la méthode des éléments finis.

À noter que dans le cas des petits agrégats ( $\lesssim 2$  nm), la réponse optique peut être prédite à partir de calcul *ab initio* réalisés par DT-DFT (*Time Dependant Density Functional Theory*). [36] L'intérêt est qu'il n'est pas requis de connaître les fonctions diélectriques macroscopiques des matériaux pour obtenir de précieuses informations sur la réponse optique de nano-alliages par cette méthode. Il peut ainsi être intéressant de comparer les réponses optiques obtenues dans diverses gammes de taille.

## 2.5 Mesure expérimentale de l'extinction de nano-objets

Il existe plusieurs techniques expérimentales permettant de mesurer l'extinction de nano-objets. La plus commune est de mesurer l'extinction d'une assemblée de nano-objets dilués dans un milieu transparent (liquide ou solide) à l'aide d'un spectrophotomètre. L'intérêt de ces mesures est que la réponse optique d'agrégats de composition et de taille fixées dépend de leur structure et de leur forme. En couplant les mesures expérimentales à des simulations, il est ainsi possible d'obtenir certaines caractéristiques morphologiques des objets que l'on regarde : on parle de sonde plasmonique. Nous tirons profit de cette technique pour étudier la structure d'agrégats bi-métalliques Ag-Al et Ag-In (CHAPITRE 4), et Au-Al et Au-In (CHAPITRE 5) en fonction de leurs compositions. Parallèlement aux mesures optiques, des techniques de caractérisation complémentaires ont été utilisées et sont présentées dans le prochain chapitre.

L'un des inconvénients de ce type de dispositif est que l'extinction mesurée est la somme des extinctions d'une multitude de nano-objets. Si ces derniers ne sont pas monodisperses en taille, forme, structure, etc. alors la réponse totale sera une moyenne de l'ensemble des contributions. Cela a généralement pour effet d'élargir la RPSL, voire de faire en marge apparaître d'autres pics (s'il y a des particules coalescées par exemple).

Afin de s'affranchir de ces effets de morphologie, il est possible de mesurer l'extinction de nano-objets individuels. Cela requiert des techniques expérimentales plus poussées puisque l'extinction d'un nano-objet unique étant faible, celle-ci est généralement noyée dans les fluctuations de la lampe. Le CHAPITRE 6 est ainsi consacré au développement et à la caractérisation d'un tel dispositif, permettant de mesurer l'extinction de nano-objets uniques (placés sous atmosphère gazeuse réactive). En ordre de grandeur, il est envisageable de mesurer l'extinction d'un seul nano-objet pour des tailles supérieures à plusieurs dizaines de nanomètres (la limite de taille observable dépendant du métal composant la NP). Cela explique que la réponse optique des nano-alliages susmentionnés (de taille comprise entre 3 et 7 nm) ne puisse pas être mesurée à l'échelle de la particule unique selon cette voie.



## Outils expérimentaux

Ce chapitre présente les divers instruments qui ont été utilisés durant la thèse. Dans un premier temps, le dispositif permettant l'élaboration des nano-alliages est décrit. Dans un second temps sont exposés les outils ayant servi à la caractérisation des échantillons : spectrophotomètre optique, microscope électronique à transmission (MET), spectrophotomètre à rayons X (XPS) et diffusion grands angles en incidence rasante de rayons X (GIWAXS).

### 3.1 Synthèse des nanoparticules par LECBD

Plusieurs méthodes de synthèse existent pour les nano-alliages [59] : par voie chimique (réduction de sels métalliques, décomposition thermique d'organométalliques, etc.) et par voie physique (procédés PVD : dépôt physique en phase vapeur). Par rapport aux procédés chimiques, l'avantage des procédés physiques est de générer des agrégats libres de tout surfactant pouvant modifier leurs propriétés. Dans un procédé de PVD, les nanoparticules sont formées sous vide par évaporation de l'alliage massif. En fonction de la technique, la nucléation et la croissance des nanoparticules s'effectuent soit directement sur le substrat (épitaxie par jet moléculaire, ablation laser pulsé, pulvérisation cathodique), soit dans la phase vapeur, en amont du dépôt. C'est par cette dernière méthode, appelée LECBD (*Low Energy Cluster Beam Deposition*), que les nano-alliages ont été élaborés dans le cadre de cette thèse.

L'évaporation est réalisée grâce à un laser pulsé. La vapeur, entraînée par un gaz inerte, subit une expansion supersonique, induisant sa thermalisation et donc sa condensation. La pression du gaz permet de contrôler la taille moyenne des agrégats : plus la pression est élevée, plus il y a de collisions, plus les agrégats sont gros. La gamme de tailles typique va de 1 à 10 nm.

Des précédentes études conduites sur les systèmes Pt-Pd [107], Au-Ag [108], Au-Ni [109], Co-Sm [110], Ag-In [40] ou encore Ag-Fe [35] ont permis de montrer que cette méthode permet d'obtenir des nano-alliages dont la composition moyenne est identique à celle du matériau massif cible.

### 3.1.1 Dispositif expérimental

En FIGURE 3.1 se trouve un schéma du dispositif expérimental. Il s'agit d'une des sources de fabrication de nanoparticules de la Plateforme LYonnaise de Recherche sur les Agrégats (PLYRA). Elle est divisée en 4 étages : la zone de production des agrégats, le module de tri en taille, le système de mesure de temps de vol où est estimée la taille des agrégats et la chambre de dépôt. Ses caractéristiques sont détaillées dans la référence. [111]

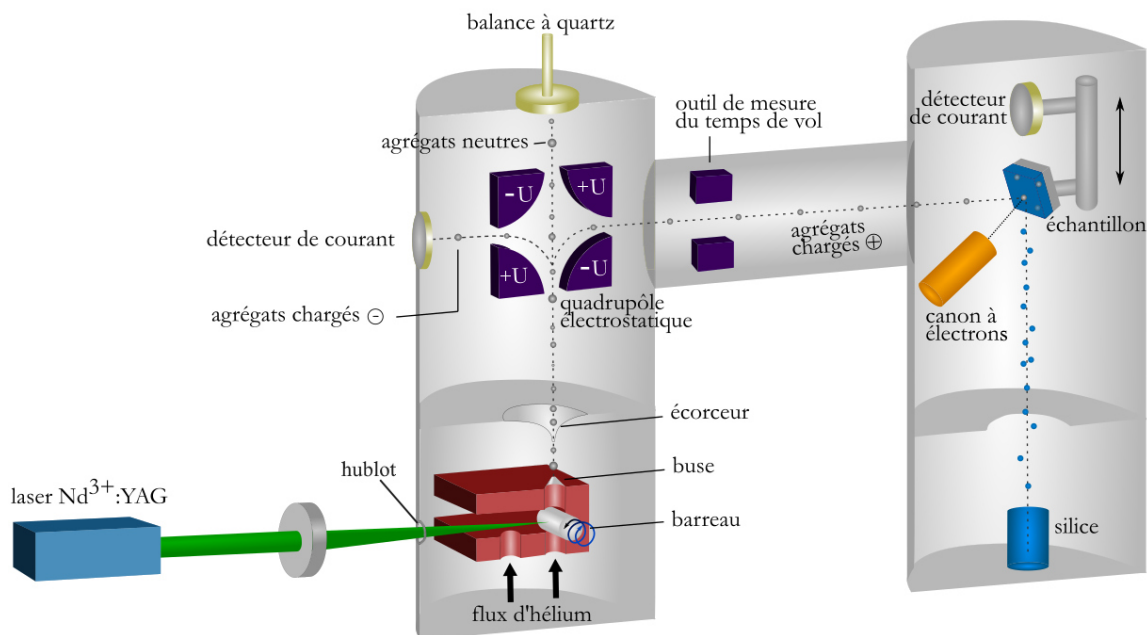


FIGURE 3.1 – Schéma du dispositif expérimental permettant la synthèse des agrégats par LECBD et leur incorporation dans des échantillons.

#### ■ Production des agrégats

Un laser Nd :YAG émet un faisceau de lumière pulsée (seconde harmonique à  $\lambda = 532$  nm, durée des pulses de quelques nanosecondes, puissance nominale d'environ 1,2 W à 50 Hz) et non polarisée, à une fréquence variable (typiquement quelques dizaines de Hz). Le faisceau est focalisé sur un barreau cylindrique de la taille d'une allumette ( $\phi = 3$  nm) qui a la composition de l'alliage souhaité, générant un plasma. Ce barreau est monté sur un bloc « source » (en rouge sur la figure) et l'ensemble est dans une enceinte sous vide secondaire (pression de l'ordre de  $10^{-7}$  mbar, hors fonctionnement). La barreau est relié à un moteur qui l'entraîne dans un mouvement hélicoïdal (vitesse de rotation de l'ordre de 1 tr/min), afin que le faisceau ne demeure pas focalisé en un unique point sur le barreau durant toute l'expérience. Un flux continu d'hélium (pression variable de quelques dizaines de mbar) est injecté dans la source, via deux entrées. Avec les conventions de la FIGURE 3.1, le flux dans l'arrivée de gauche est maintenu légèrement plus important que celui dans l'arrivée de droite, afin d'éviter un retour d'agrégats sur le hublot à travers lequel passe le faisceau laser. Des collisions

entre le gaz, les ions et les atomes métalliques permettent de refroidir le plasma et d'engendrer la nucléation et la croissance des agrégats. Tout ce bloc source est fermé hermétiquement, sauf au niveau de la buse de sortie. Le mélange composé des agrégats et du gaz passe à travers cette buse où il subit une détente adiabatique. Il passe ensuite à travers un écorceur afin d'arriver dans la chambre de tri en taille où règne un vide plus poussé. À ce stade, la dispersion en taille est assez élevée : de l'ordre de 80 %. [41] Afin de réduire cette dispersion, un système de tri en taille a été installé dans le dispositif.

### ■ Tri en taille

En sortie de l'écorceur, environ 90 % des agrégats est neutre électriquement, 5 % est chargé  $+e$  et autant à l'opposé. [112] Ce jet de matière arrive alors sur un quadrupôle électrostatique, composé de 4 quarts de cylindre polarisés alternativement  $+U$  et  $-U$  ( $U$  fixée entre 100 et 1000 V). Grâce au potentiel créé par le quadrupôle, les agrégats chargés positivement sont déviés vers la droite, avec les conventions de la FIGURE 3.1. En particulier, les agrégats entrant perpendiculairement au quadrupôle et ayant une énergie cinétique  $E_c = \frac{1}{2}mv^2$  égale à  $eU$  sont déviés à  $90^\circ$  ; le quadrupôle effectue donc un tri en énergie. Or il a été montré que la vitesse des agrégats (de l'ordre de 500 à 600 m/s) dépend peu de leur taille. [112] En conséquence, le quadrupôle agit également comme un sélecteur de masse, et donc de taille : en sortie de celui-ci, la dispersion en taille est réduite à environ 10 %. La matière neutre, qui n'est pas déviée par le quadrupôle, arrive sur une balance à quartz placée dans l'axe du jet. Celle-ci permet de connaître le taux d'agrégats neutres formés et de contrôler le fonctionnement de la source.

### ■ Estimation de la taille des agrégats

À cause du fonctionnement en impulsion du laser, des bouffées d'agrégats se succèdent en sortie du quadrupôle. Afin d'en estimer la taille, un outil de mesure de leur temps de vol est utilisé. Une impulsion de tension synchronisée avec le passage des salves d'agrégats est générée entre deux plaques parallèles au faisceau. Une partie de ceux-ci sont déviés, faisant apparaître un « trou » dans le paquet. Un détecteur de courant capte l'arrivée des agrégats (chargés  $+e$ ).

Le signal est converti en tension puis affiché sur un oscilloscope, parallèlement au signal d'impulsion, comme le montre la FIGURE 3.2. On mesure alors l'écart temporel  $\Delta t$  entre l'impulsion générée et l'arrivée du « trou ». Connaissant la distance  $\Delta x$  sé-

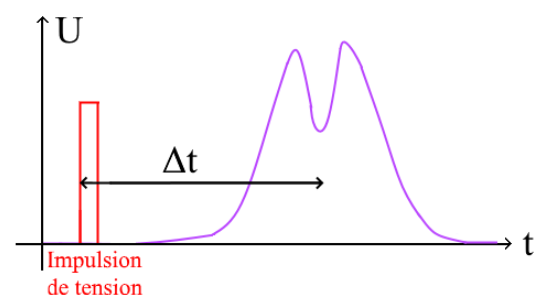


FIGURE 3.2 – Schéma du signal perçu par l'oscilloscope permettant de mesurer la vitesse moyenne des agrégats.



parant les plaques du détecteur de courant, la vitesse moyenne des agrégats peut être déduite :  $v = \frac{\Delta x}{\Delta t}$ . Les agrégats ayant une énergie cinétique  $E_c = eU = \frac{1}{2}mv^2$  connue, on peut calculer la masse des agrégats, puis leur rayon  $R$  grâce à la densité  $\rho$  du matériau :  $\frac{m}{\rho} = \frac{4}{3}\pi R^3 \Leftrightarrow R = \left(\frac{3m}{4\pi\rho}\right)^{\frac{1}{3}}$ .

### ■ Chambre de dépôt

Les agrégats arrivent ensuite dans une chambre de dépôt dans laquelle se trouve un support à trois étages, mobile verticalement. Sur ce support, en position haute et basse se trouvent des détecteurs de courant permettant une mesure respectivement grossière ou plus fine du courant, ce dernier étant non représenté sur la FIGURE 3.1. En position intermédiaire se trouve le porte-échantillon, incliné à  $45^\circ$ . En sortie du quadropôle, les agrégats ont une faible énergie cinétique (de l'ordre de 0.1 eV/atome), si bien qu'ils sont déposés sans fragmentation additionnelle au niveau du porte-échantillon, d'où le nom de *Low Energy Cluster Beam Deposition* donné à cette méthode. Parallèlement, afin de diluer les nanoparticules (étude de NP isolées) et / ou de les protéger de l'oxydation, de la silice peut être pulvérisée sur l'échantillon. Pour ce faire, un filament est chauffé jusqu'à émission d'électrons. Ces derniers sont déviés par des aimants afin de venir frapper et chauffer la silice placée dans un creuset, conduisant à son évaporation. Enfin, les agrégats étant chargés positivement, il convient de ne pas charger le substrat (isolant) au fur et à mesure du dépôt. Celui-ci est neutralisé électriquement par un jet d'électrons également engendré par un filament chauffé. Une photo globale de la machine est représentée sur la FIGURE 3.3.

La plateforme PLYRA dispose d'une seconde source d'agrégats dédiée à la synthèse de NP non triées en taille. Schématiquement, le dispositif est semblable à celui décrit précédemment, sans la présence du quadropôle électrostatique. Le dépôt se fait ainsi dans l'axe et la totalité des agrégats formés dans la source sont déposés. La durée des dépôts s'en trouve nettement diminuée. Cette source est équipée pour réaliser des mesures de spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) *in situ*, sous ultra-vide (*Ultra High Vacuum*, UHV). Après leur synthèse, les échantillons peuvent être transférés directement dans l'appareil de mesure XPS via des cannes de transfert et demeurent donc sous ultra-vide.

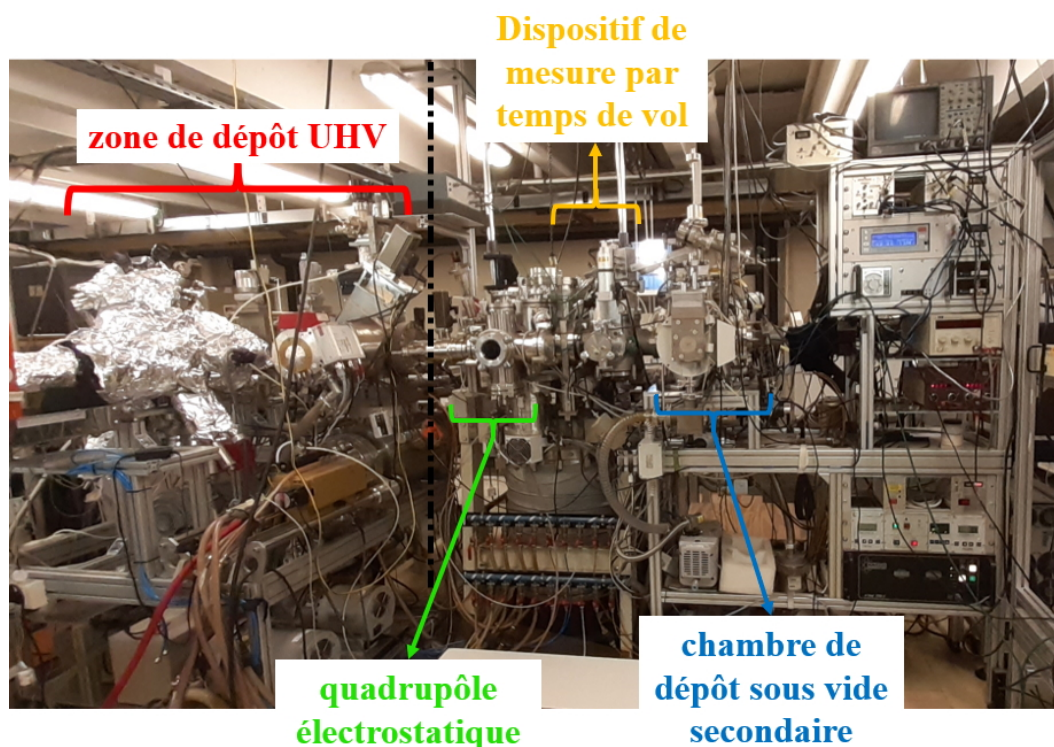


FIGURE 3.3 – Photographie de la source 3 de la PLYRA permettant l’élaboration des nano-alliages. Le laser et le bloc-source où se trouve le barreau-cible sont de l’autre côté et donc non visibles.

### 3.1.2 Types d’échantillons préparés

Suivant que les échantillons sont à destination d’études en spectroscopie optique ou bien en microscopie électronique, leur structure est différente.

- **Échantillons pour la microscopie électronique.** Le support utilisé est une grille de carbone, de silice ou de nitrure de silicium. La durée de dépôt des agrégats est fonction du taux de production et est calculée pour avoir en moyenne une nanoparticule par surface de  $25 \times 25 \text{ nm}^2$ . Les échantillons peuvent ensuite éventuellement être recouverts par une couche de silice de quelques nanomètres. Il est à noter qu’il existe une autre chambre de dépôt (non représentée sur la FIGURE 3.1; située à gauche) qui permet de faire un dépôt sous UHV, pression de l’ordre de quelques  $10^{-10}$  mbar) d’agrégats triés en taille. De ce côté, les échantillons peuvent être recouverts d’une couche de carbone de quelques nanomètres d’épaisseur pour protéger les NP de l’oxydation lors de la remise à l’air.

- **Échantillons pour l’optique.** Le support utilisé est de la silice fondue (Suprasil). Les agrégats et la matrice de  $\text{SiO}_2$  sont déposés simultanément. Les taux de dépôt sont ajustés pour que la concentration volumique en nanoparticules soit de l’ordre de 1 %. Le tout est ensuite protégé par une couche de silice. L’épaisseur totale de l’échantillon est de quelques centaines de nanomètres. Puisque la quantité d’agrégats chargés triés en taille est faible, il faut réaliser des dépôts durant 5 à 10 heures pour

avoir une densité optique mesurable. Cela nécessite de nettoyer le barreau et la source plusieurs fois au cours du dépôt et il faut quasiment une semaine pour élaborer un échantillon. Cela explique pourquoi nous n'avons pas pu fabriquer une grande quantité d'échantillons pour les mesures optiques.

Comme le montre la FIGURE 3.4, de part l'inclinaison du support et la présence d'un cache ayant une certaine épaisseur  $e$ , l'échantillon comporte trois zones. L'ombrage généré par le cache permet en effet de définir une zone supérieure qui comporte uniquement la matrice de silice, une zone intermédiaire qui contient les agrégats dilués dans la matrice et enfin une zone inférieure qui n'est constituée que des nanoparticules. Cette astuce permet lors des mesures spectroscopiques de pouvoir effectuer une mesure de référence au niveau de la zone supérieure, qui contient la réponse optique de la matrice de silice en plus de celle du support en Suprasil.

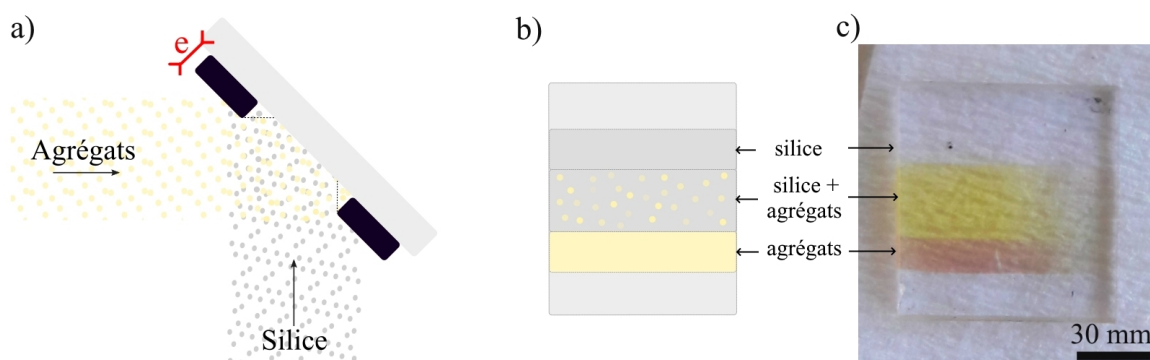


FIGURE 3.4 – a) Vue schématique de profil de l'échantillon lors du dépôt. b) Vue de face schématique de l'échantillon obtenu. c) Photographie d'un échantillon  $Ag_{75}Al_{25}$  préparé pour l'optique.

## 3.2 Spectrophotomètre ex situ

Les propriétés optiques des nano-alliages sont étudiées *ex situ* grâce à un spectrophotomètre Perkin Elmer LAMBDA 900 double voie. Équipé d'une lampe au tungstène et d'une lampe au deutérium, la gamme de longueurs d'onde accessibles s'étend de 180 à 900 nm. Les mesures d'absorbance sont effectuées en transmission. Comme indiqué sur la FIGURE 3.5, l'échantillon est incliné d'un angle  $\theta_B = \arctan\left(\frac{n_{SiO_2}}{n_{air}}\right) = 56^\circ$  par rapport au faisceau incident, de sorte à se placer en incidence de Brewster. Un polariseur, placé en aval, est orienté afin de ne transmettre que la lumière polarisée  $p$  (champ  $\vec{E}$  dans le plan d'incidence). Le but est de supprimer les réflexions aux interfaces de l'échantillon qui peuvent induire des interférences de type Fabry-Pérot et parasiter les signaux. [113]

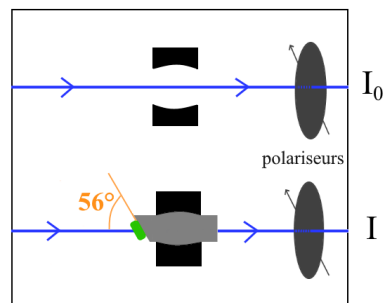


FIGURE 3.5 – Schéma du spectrophotomètre double-voie

Comme mentionné précédemment, une référence est d'abord effectuée sur la zone de l'échantillon ne comportant que la couche de matrice de silice. Puis la mesure est effectuée sur la zone de l'échantillon contenant la matrice de silice et les agrégats dilués.

La loi de Beer-Lambert permet de décrire l'absorbance  $A$  d'un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde  $\lambda_0$  par un milieu d'indice optique complexe  $\underline{n} = n + i\kappa$ . En notant  $K_{abs} = 4\pi\kappa/\lambda_0$  le coefficient d'absorption linéaire du milieu, cette loi s'écrit :

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-K_{abs}\ell} \Leftrightarrow A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \frac{K_{abs}\ell}{\ln(10)} \quad (3.1)$$

où  $\ell$  est l'épaisseur du milieu traversé. Puisque la diffusion de la lumière par de petits agrégats est négligeable devant l'absorption et puisque la concentration volumique  $N_V$  en agrégats est très faible (de l'ordre de 1%),  $K_{abs}$  est relié à la section efficace d'absorption d'un agrégat  $\sigma_{abs}$  par la relation :  $K_{abs} = N_V\sigma_{abs}$ . [41] Donc l'absorbance mesurée  $A$  au spectrophotomètre est directement proportionnelle à la section efficace d'absorption des agrégats. Cela nous autorise à comparer qualitativement les mesures optiques expérimentales ( $A$ ) aux réponses optiques obtenues par simulation ( $\sigma_{abs}$ ).

### 3.3 Microscopes électroniques à transmission

Le pouvoir de résolution de tout instrument d'analyse est généralement limité par le critère de Rayleigh : si un objet est sondé par « quelque chose » de taille  $L$ , alors on ne peut pas accéder à des détails sur l'objet de tailles très inférieures à  $L$ . Dans le cas des microscopes optiques, les objets sont étudiés en les éclairant avec de la lumière. Ils ont donc une résolution de l'ordre de quelques centaines de nanomètres, limitée par la longueur d'onde du rayonnement incident. Les microscopes électroniques bombardent quant à eux l'échantillon à analyser avec des électrons. D'après la relation de De Broglie, des électrons accélérés à 200 keV possèdent une longueur d'onde de 2,5 pm. Grâce à cet instrument puissant, il est donc aisément possible d'observer des NP de taille nanométrique et même d'atteindre la résolution atomique, la distance entre les atomes dans un cristal étant de l'ordre de l'Ångström.

#### 3.3.1 Présentation des MET utilisés

Deux microscopes électroniques à transmission (MET) ont été utilisés durant cette thèse. Le premier appartient à la plateforme CT $\mu$  (Centre Technologique des Microstructures) de Lyon. Il s'agit d'un JEOL 2100 F, équipé d'un canon à émission de champ et fonctionnant à 200 keV. Il est équipé d'un détecteur SDD X-Max Oxford instruments de 80 mm<sup>2</sup>, piloté par le logiciel INCA et permettant de faire de la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX).

Le second MET utilisé est un TITAN E-TEM (Environmental Transmission Electron Microscope) G2, géré par le Consortium Lyon Saint-Étienne de Microscopie

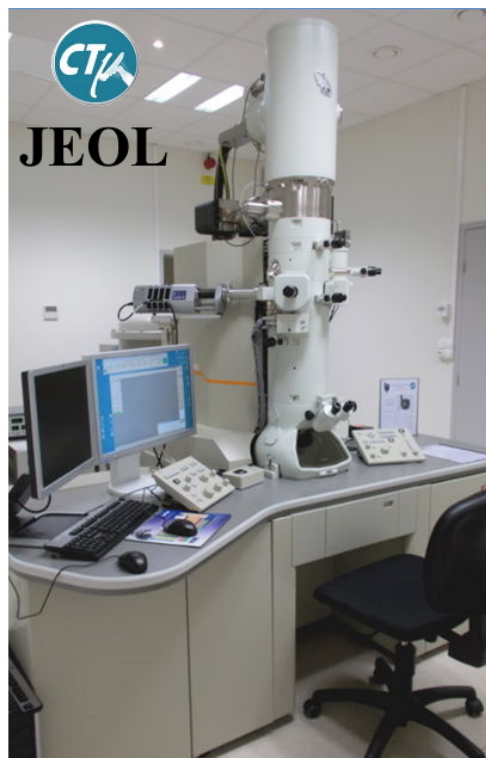
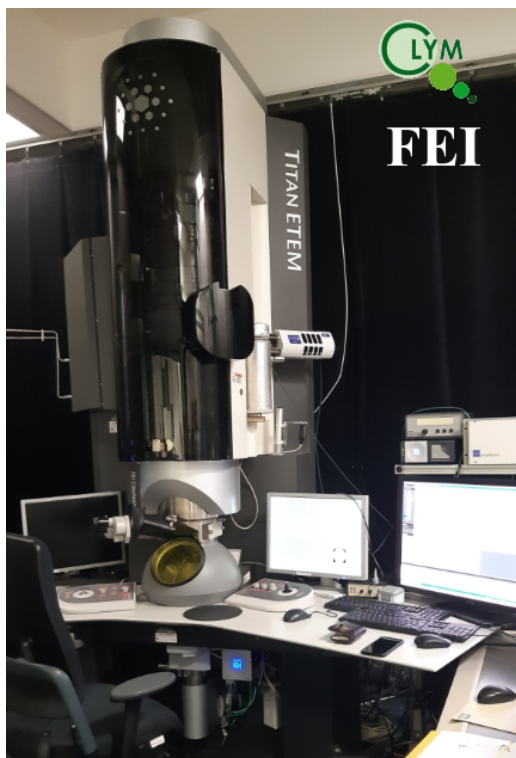


FIGURE 3.6 – Photographies des deux MET utilisés durant la thèse : le FEI TITAN ETEM (à gauche) et le JEOL 2100F (à droite).

(CLYM). Il s'agit d'un MET dans lequel il est possible de faire varier très localement la température et de faire circuler un flux de gaz réactif sur l'échantillon. L'intérêt général de ce microscope est de pouvoir travailler à des pressions et des températures proches des conditions *in operando* de catalyse hétérogène. Des températures aussi élevées que 1100 ° C peuvent être atteintes grâce à un porte-échantillon chauffant par effet Joule et des grilles spécifiques. La pression en gaz peut atteindre jusqu'à 20 mbar au niveau de l'échantillon. Un système de pompage différentiel entre chaque étage successif du microscope permet de maintenir un vide poussé dans le reste de la colonne et notamment au niveau du canon d'émission. Afin de conserver une résolution atomique en milieu gazeux, le microscope est équipé d'un correcteur d'aberrations sphériques au niveau de la lentille objectif (correcteur  $C_s$ ). [114] Ce microscope fonctionne à 80 ou 300 keV. Dans notre cas, il permet d'étudier *in situ* les effets de réactions chimiques sur la structure des nano-alliages et de visualiser en direct les restructurations éventuelles. [41,42]

### 3.3.2 Modes et détecteurs employés

Les images ont été acquises dans deux modes différents : en transmission ou bien en balayage. Des caractérisations par spectroscopie EDX ont également été menées.

► En mode balayage en champ sombre (**STEM** : Scanning Transmission Electron Microscopy), un faisceau d'électrons focalisé balaie une portion de la surface



de l'échantillon. Ce mode repose sur la diffusion Rutherford, causée par l'interaction électrostatique des électrons incidents avec les noyaux atomiques de l'échantillon. Un détecteur annulaire situé au-dessus de l'échantillon récolte ainsi les électrons diffusés élastiquement, aux grands angles. Cela permet donc d'avoir accès à un contraste « en  $Z$  » : les éléments possédant les plus gros noyaux (Ag, In, Au, ...) diffusent plus d'électrons, ils apparaissent donc en clair. Au contraire, les plus petits éléments (*e.g.* Al) diffusent moins les électrons et la zone apparaît plus sombre. L'intensité varie ainsi en  $Z^2$ , où  $Z$  est le numéro atomique. Ce mode est particulièrement adapté pour étudier les différentes phases présentes dans une NP, à condition que celles-ci aient des densités distinctes. Un exemple d'image STEM haute-résolution est donné sur la FIGURE 3.7.

► L'autre mode utilisé est le mode **TEM** dans lequel un faisceau parallèle d'électrons arrive sur l'échantillon. Lorsque des phases cristallines existent dans l'échantillon et que les NP sont correctement orientées par rapport au faisceau, il est possible de visualiser des colonnes atomiques, résultant des interférences entre des électrons n'ayant pas interagi avec le réseau et des électrons ayant interagi avec celui-ci. On obtient alors un contraste dit « de phase ». Puisque ce mode permet d'atteindre une haute résolution (atomique), il est appelé MET-HR. Les images acquises avec ce mode sont au format .dm3 ou .dm4 et sont traitées avec le logiciel GATAN Digital Micrograph. Un exemple d'image MET-HR est donné sur la FIGURE 3.8.

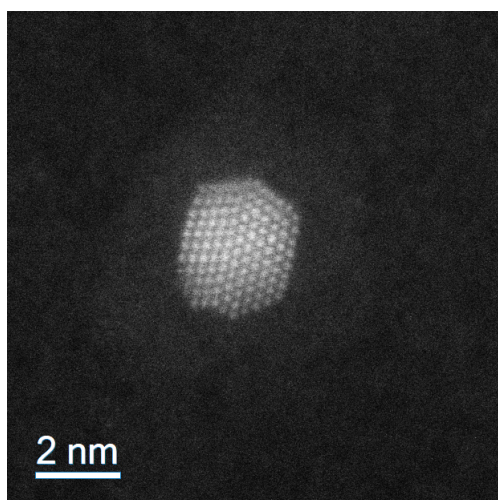


FIGURE 3.7 – Exemple d'image STEM (haute résolution) d'une NP  $\text{Au}_{33}\text{Al}_{66}$

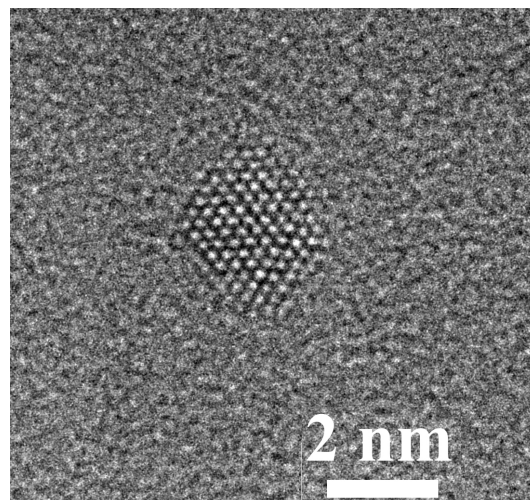


FIGURE 3.8 – Exemple d'image MET-HR d'une NP  $\text{Ag}_{75}\text{Al}_{25}$

► Enfin, nous avons réalisé des mesures de spectroscopie **EDX**. Cette méthode d'analyse repose sur l'interaction entre les électrons incidents et les électrons des atomes composant l'échantillon. [115] Suite à cette interaction, un électron de cœur peut être éjecté d'un atome. Il s'en suit une transition électronique promouvant un des électrons d'une couche supérieure vers le niveau vacant, qui s'accompagne d'une émission de photon. [116] Un détecteur collecte ces photons et procède à une analyse dispersive en énergie. Pour chaque photon d'énergie  $E$  reçu, il est possible de remonter

à la transition électronique exacte impliquée puis à l'élément présent. C'est une technique polyvalente puisqu'il est par exemple possible de réaliser des cartographies afin de localiser les différents éléments chimiques présents dans une NP, ou encore de procéder à une analyse quantitative des données afin d'obtenir la composition chimique moyenne d'une ou d'un ensemble de NP.

### 3.3.3 Traitement quantitatif des images MET-HR

À partir d'images haute-résolution de bonne qualité, il est possible de parvenir à indexer des plans, c'est-à-dire d'identifier quelle phase est présente dans chaque zone cristallisée de la particule. La procédure, éprouvée antérieurement à ma thèse, est la suivante :

- **Filtrage.** Les images brutes possèdent un certain bruit de fond, dû au substrat amorphe et/ou à de la contamination. La première étape du traitement consiste à s'affranchir de ce bruit de fond pour mieux faire ressortir les plans atomiques. Pour cela, un filtre numérique de Wiener est appliqué. [117] Le script utilisé est celui créé par D. Mitchell et disponible en libre accès. [118]

- **Transformée de Fourier.** Dans un second temps, un script permet de calculer la Transformée de Fourier (TF) d'une région d'intérêt de forme quelconque. Cette région inclut l'ensemble de la NP si celle-ci est monocristalline (comme sur la FIG. 3.9, a) ou bien une zone plus réduite si des macles ou plusieurs phases différentes existent.

- **Sélection des tâches.** Les zones correspondant aux tâches de diffraction dans la TF sont sélectionnées (FIGURE 3.9, b). Un programme calcule ensuite les distances inter-planaires et les angles associés aux différentes tâches de diffraction.

- **Comparaison aux simulations.** La plupart des structures cristallines des matériaux pertinents dans le cadre de la thèse (Au, Ag, Al, In, leurs alliages et leurs oxydes) sont disponibles dans la base de données en libre accès COD (*Crystallography Open Database*), dans le format standard .cif (*Crystallographic Information File*). À partir de ces fichiers, plusieurs logiciels permettent d'obtenir la liste des plans diffractants de ces matériaux : Vesta [119], CaRIne Crystallography, . . . Pour chaque matériau, on obtient une table qui à chaque plan (h,k,l) associe une distance  $d_{hkl}$  et l'intensité relative du pic de diffraction. Toutefois, il ne suffit pas de trouver des correspondances entre des distances interplanaires expérimentales et théoriques, il faut également vérifier que les plans trouvés expérimentalement sont orientés comme attendu les uns par rapport aux autres. Pour ce faire, le logiciel CaRIne permet d'obtenir la condition théorique d'axe de zone (*i.e.* l'axe qui permet de visualiser conjointement l'ensemble des plans répertoriés) puis de tracer le réseau réciproque lorsque le cristal est orienté selon cet axe (FIGURE 3.9, c). Si la figure obtenue concorde avec la TF expérimentale,

alors *a priori* la phase en présence est déterminée. Si les angles entre les tâches ne sont pas les bons, ou bien si certains pics principaux ne correspondent pas, alors la phase ne peut pas être identifiée. Cela peut se produire par exemple si les images MET-HR comportent des aberrations (stigmatisme, coma).

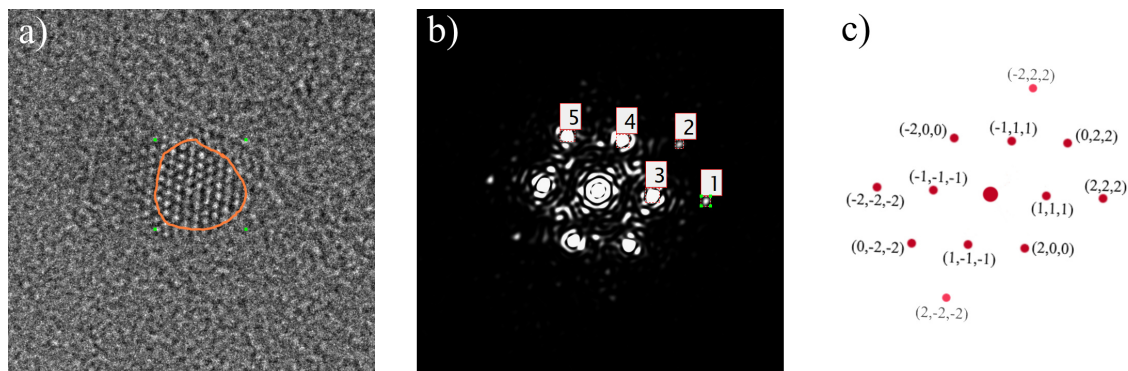


FIGURE 3.9 – Illustration de la procédure du traitement quantitatif des images HR-TEM à partir d’une image d’agrégat  $\text{Ag}_{75}\text{Al}_{25}$ . a) Sélection manuelle de la région d’intérêt. b) Calcul de la TF expérimentale et sélection des tâches. c) Comparaison avec les simulations.

La FIGURE 3.9 permet d’illustrer la manière dont le traitement des images MET-HR est effectué, à partir de l’exemple concret d’un agrégat  $\text{Ag}_{75}\text{Al}_{25}$ . La tâche 1 est associée à une distance  $d_{hkl} = 1,20 \text{ \AA}$ , proche de la valeur théorique  $d_{222} = 1,18 \text{ \AA}$  de l’argent. De même, la tâche 2 correspond aux plans (220), les tâches 3 et 4 aux plans (111) et enfin la tâche 5 au plan (200). Il y a dans cet exemple une bonne concordance entre les distances  $d_{hkl}$  expérimentales et celles, théoriques, que l’on trouve dans l’argent. En outre, l’ensemble de la figure de diffraction calculée selon l’axe de zone  $[0 -1 1]$  présente un bon accord avec la TF expérimentale. Le traitement de cette image permet donc de conclure qu’*a priori*, la phase cristallisée est de l’argent<sup>1</sup>.

### 3.3.4 Prévention de la contamination

L’un des obstacles majeurs à l’obtention d’images (S)TEM de bonne qualité est la contamination. Sous le faisceau, des composés carbonés se fixent sur la surface de l’échantillon et finissent par former une couche si épaisse qu’elle masque totalement les agrégats que l’on observe. Ce phénomène est d’autant plus marqué que la dose d’électron est forte ; il est donc plus présent en STEM (faisceau focalisé) qu’en TEM (faisceau collimaté), et aux forts grossissements. Plusieurs techniques ont été utilisées afin de pallier ce problème. Tout d’abord, avant la plupart des séances de microscopie réalisées sur le JEOL 2100 F, le porte-échantillon (sans la grille) est soumis durant 5 min à un plasma d’air direct (puissance 75 W) afin de le décontaminer (*plasma cleaner*), réalisé sur un appareil ScienTec Tergeo-EM. [120] Ensuite, une fois la grille

1. En réalité, cela pourrait aussi être de l’aluminium car l’argent et l’aluminium ont la même structure cristallographique et le même paramètre de maille, comme cela sera explicité dans le prochain chapitre. Ici, toutefois, une phase aussi large d’aluminium pur cristallisé est peu probable au vu de la composition  $\text{Ag}_{75}\text{Al}_{25}$  de l’échantillon, riche en argent.



positionnée dans le microscope, une « douche » d'électrons est réalisée : en mode TEM, le faisceau est collimaté sur une large zone (environ  $100 \mu\text{m}^2$ ) de sorte à bombarder la surface d'électrons durant quelques dizaines de minutes afin de fixer les impuretés sur le substrat. [121] Ces deux techniques permettent de limiter la contamination présente à l'origine sur l'échantillon et le porte-échantillon. Pour les composés organiques volatils présents à l'intérieur du microscope, il existe des pièges à azote liquide, qui permettent de refroidir la colonne et de condenser ces impuretés.

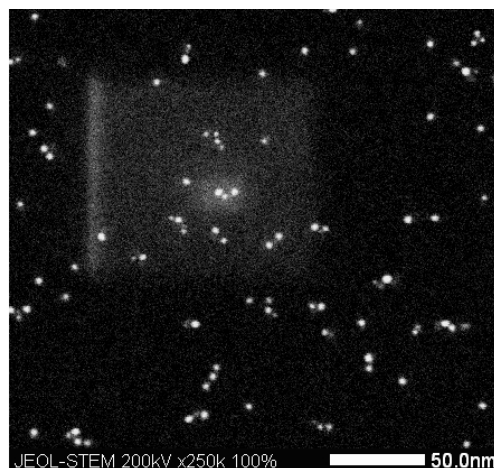


FIGURE 3.10 – Échantillon  $\text{Ag}_{50}\text{Al}_{50}$  observé en STEM. On voit de la contamination sur les zones où nous avons zoomé.

### 3.4 Spectroscopie d'électrons induits par rayons X

La microscopie électronique est utile pour analyser la morphologie des agrégats synthétisés mais elle ne permet pas toujours d'obtenir l'ensemble de leurs caractéristiques, notamment chimiques. En outre, l'étude par microscopie requiert d'exposer au minimum quelques minutes l'échantillon à l'air libre afin de le monter sur le porte-échantillon. Cela peut entraîner une oxydation des agrégats et des modifications structurales en amont des observations. D'autres techniques de caractérisation complémentaires ont donc été utilisées, dont des mesures de spectroscopie de photo-électrons induits par rayons X (XPS).

L'appareil permettant de réaliser les mesures XPS est intégré directement à la seconde source d'agrégats, ce qui permet de faire des mesures *in situ*, c'est-à-dire en gardant l'échantillon sous UHV. Il est composé d'une source de rayons X double anode Scienta Omicron DAR 400 ( $\text{Al K}\alpha$  et  $\text{Mg K}\alpha$ ), représentée en vert sur la FIGURE 3.11. Les rayons X produits interagissent avec les atomes composant les agrégats en éjectant des électrons de cœur par effet photo-électrique. [122] La surface d'échantillon illuminée est d'environ  $8 \text{ mm}^2$  et quelques nanomètres de matière sont sondés en profondeur. Notons donc que si on analyse des NP de diamètre supérieur à une dizaine de nanomètres, le « cœur » des NP n'est pas sondé.

Lors de cette interaction lumière-matière, une partie de l'énergie des photons incidents contribue à ioniser l'atome ; le reste est transféré à l'électron éjecté sous forme d'énergie cinétique. L'énergie de ces différents photo-électrons est déterminée grâce à un analyseur concentrique hémisphérique (Clam 4 VG scientific), en jaune sur la photo. Les spectres en énergie obtenus sont composés de pics dont la position est propre à la nature et à l'environnement chimique (notamment le degré d'oxydation) des éléments présents. [123] Par exemple, l'énergie de liaison 2p de l'aluminium métallique se si-

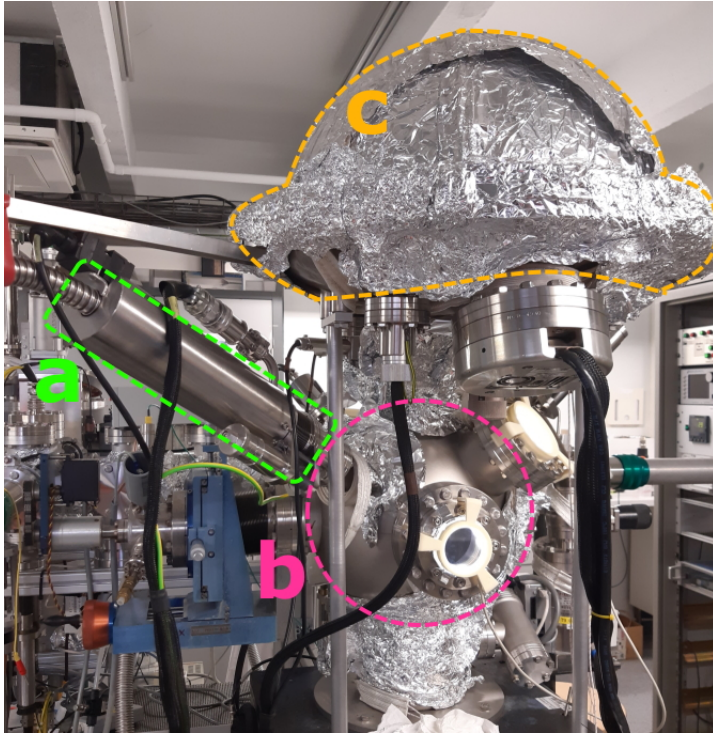


FIGURE 3.11 – Photographie du dispositif expérimental intégré à la source n°2 de la plateforme PLYRA et permettant de réaliser les mesures *in situ* XPS. a) Tube d'émission des rayons X. b) Chambre sous ultra-vide avec l'échantillon. c) Analyseur permettant d'obtenir l'énergie cinétique des photo-électrons.

tue légèrement en-deçà de 73 eV, tandis que l'aluminium oxydé sort aux alentours de 74 eV. [124] Le dispositif est piloté par le logiciel SPECTRA.

En pratique, un scan large sur 50 eV (par pas de 1 eV) et rapide est tout d'abord réalisé. Puis une série de spectres sur une fenêtre d'énergie restreinte d'intérêt (20 eV) est réalisée avec une résolution de  $\sim 0,1$  eV. La durée d'acquisition est alors ajustée de sorte à obtenir suffisamment de signal et peut atteindre plusieurs heures. Les analyses quantitatives sont ensuite menées grâce au logiciel Casa XPS. Les pics sont ajustés par un mélange de courbes lorentzienne et gaussienne et le fond est soustrait (méthode de Shirley) afin d'obtenir l'aire sous les pics. L'incertitude sur les données quantitatives est estimée à environ 10 %.

### 3.5 Diffusion en incidence rasante et grands angles de rayons X

Durant la thèse, des expériences de GIWAXS (*Grazing-Incidence Wide Angle X-ray Scattering*, diffusion en incidence rasante et grands angles de rayons X) ont été réalisées sur la ligne BM02-D2AM de l'ESRF (*European Synchrotron Radiation Facility*) à Grenoble. Seul le principe général de la technique est présenté ci-dessous. Pour une description théorique détaillée de cette méthode de caractérisation et des processus physiques mis en jeu, le lecteur peut se référer aux références [59, 125].

De manière générale, les mesures de diffraction ou diffusion de rayons X renseignent

sur la forme, la taille, l'orientation et la composition chimique des objets sondés, ainsi que sur la structure cristallographique dans le cas de cristaux. L'analyse de la diffusion des rayons X en incidence normale sur un échantillon de nanoparticules supportées n'est pas favorable, puisque le signal associé aux NP serait largement masqué par le signal du substrat. C'est pourquoi la configuration en incidence rasante a été développée : l'échantillon est illuminé par un faisceau de rayons X, avec un angle  $\alpha_i$  inférieur à l'angle critique de réflexion totale, si bien que seule une onde évanescente pénètre l'échantillon sur une épaisseur typique de l'ordre de la dizaine de nanomètre. Les rayons X interagissent avec les électrons et sont diffusés de manière inélastique. En notant  $\vec{k}_i$  le vecteur d'onde de l'onde incidente, et  $\vec{k}_f$  le vecteur d'onde de l'onde diffusée, on peut définir le vecteur de diffusion  $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$ , dont la norme vaut :  $q = 4\pi \sin(\theta)/\lambda$ , avec  $\lambda$  la longueur d'onde du rayonnement incident et  $2\theta$  est l'angle de diffusion. Un schéma de la situation est représenté sur la FIGURE 3.12.

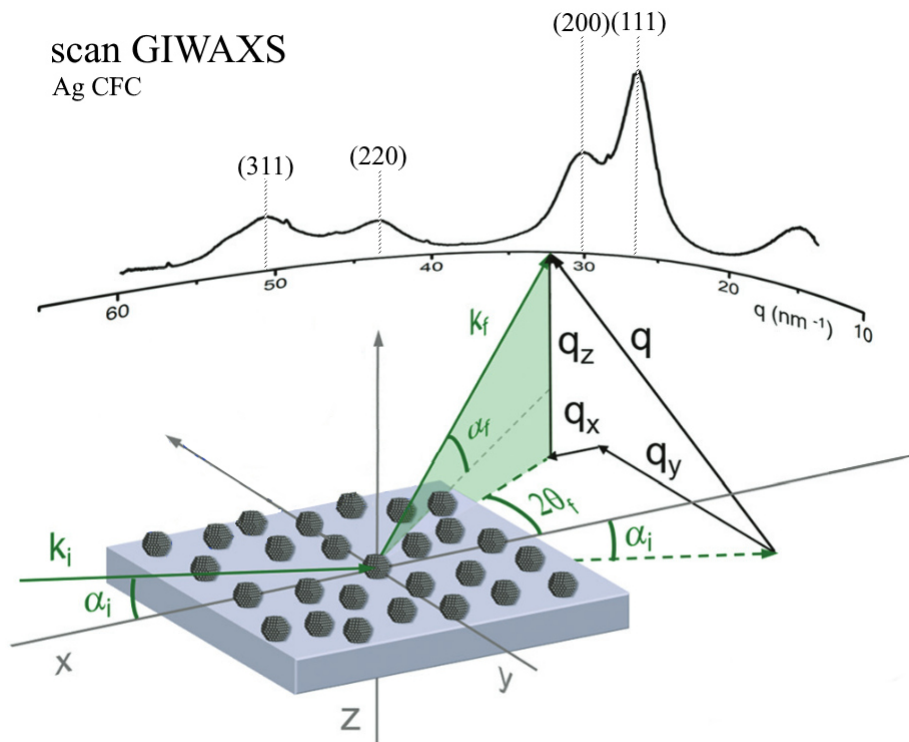


FIGURE 3.12 – Représentation illustrant le principe des mesures GIWAXS. Un faisceau de rayons X arrive en incidence rasante sur un échantillon composé de NP déposées sur un substrat. Un détecteur balaie l'angle de diffusion  $2\theta$  et analyse l'intensité du rayonnement reçu en fonction de  $q$ , norme du vecteur d'onde de diffusion, proportionnelle à  $\sin(2\theta)$ . Le spectre esquissé représente l'allure d'un spectre GIWAXS de NP d'Ag cristallisées en CFC. [126]

Un détecteur (WOS-XPAD 2D) balaie l'angle de diffusion  $2\theta$  et enregistre l'intensité du rayonnement reçu. Les spectres GIWAXS s'obtiennent en traçant l'intensité en fonction de  $q$  pour des valeurs comprises entre approximativement 10 et 75  $\text{nm}^{-1}$ , avec un pas de 0,005  $\text{nm}^{-1}$ . Dans nos expériences, l'angle d'incidence varie entre 0,1125° et 0,1225° et l'énergie des rayons X vaut  $E = 11,9172 \text{ keV}$ , ce qui correspond

à une longueur d'onde du rayonnement incident  $\lambda = 1,03960 \text{ \AA}$ .

Dans une expérience classique de diffraction des rayons X par un cristal parfait infini, des pics très fins sont observés dans les directions  $\theta$  qui satisfont les conditions de Bragg :  $2d_{hkl} \sin(\theta) = \lambda$ , avec  $d_{hkl}$  les distances inter-planaires du réseau repérées par les indices de Miller hkl. Dans le cas de la diffusion par des NP, nous observons des pics élargis aux positions  $q = 4\pi \sin(\theta)/\lambda = 2\pi/d_{hkl}$ .

Ainsi, plusieurs informations peuvent être extraites des spectres GIWAXS. Tout d'abord, il est possible d'obtenir le paramètre de maille moyen  $a$  de NP CFC à partir de la position  $q_{111}$  du pic (111) :  $a = 2\pi/q_{111}$ . Ensuite, il est possible d'obtenir des informations sur la structure des NP. L'idée principale est que plus on s'éloigne du modèle du cristal parfait infini, plus les pics s'élargissent et s'atténuent. Ainsi, il existe deux contributions principales à l'élargissement et à l'atténuation des pics : plus les NP sont petites et plus il y a de défauts cristallins (macles, fautes d'empilement, déformations du réseau, etc.), plus les pics sont larges et/ou peu intenses (voire inexistantes). Cette technique est donc sensible au désordre à l'échelle atomique. Elle permet par exemple de distinguer une structure d'octaèdre tronquée d'une structure icosaédrique dans des agrégats mono-métalliques.

Dans le cas de nano-alliages, cet outil de caractérisation peut permettre d'obtenir des informations sur l'arrangement chimique des atomes au sein des NP. Une première analyse peut être faite sur la position du pic de diffusion (111). Dans le cas d'une configuration alliée entre un métal A (de paramètre de maille  $a$  et de fraction molaire  $0 < x < 1$ ) et un métal B (de paramètre de maille  $b$ ), le paramètre de maille  $c$  de l'alliage obtenu satisfait la loi de Vegard :  $c = xa + (1 - x)b$ . Le pic (111) sera alors situé vers  $q = 2\pi/c$ . Dans le cas d'une structure ségréguée de type Janus, le spectre GIWAXS sera peu ou prou la superposition des spectres des deux domaines purs. Ainsi, si les deux métaux présentent des paramètres suffisamment différents, alors deux pics (111) seront discernables. Dans le cas des structures alliées, on peut également avoir des informations sur l'ordre atomique présent. Dans le spectre GIWAXS d'agrégats bi-métalliques présentant une structure ordonnée (dans laquelle il existe un motif récurrent), on pourra trouver des pics dits de « surstructure », caractéristiques de l'ordre à plus ou moins longue distance, qui ne sont pas observés dans les structures totalement désordonnées chimiquement.



## Introduction commune aux chapitres 4 et 5

L'étude des nano-alliages connaît un fort engouement, comme en témoigne en FIGURE 3.13 le nombre croissant de publications mentionnant ce terme depuis une vingtaine d'années. Associer deux métaux au sein d'une NP est en effet une manière originale d'élaborer de nouveaux nano-matériaux ayant des propriétés singulières dont on sait désormais tirer parti dans des domaines très variés : chimie, optique, ingénierie, médecine ... [36,57,59] Les intérêts technologiques et commerciaux des nano-alliages sont multiples. Il est possible de

créer une synergie entre les métaux telle que les propriétés physiques ou chimiques d'intérêt soient fortement exaltées par rapport à ce que l'on pourrait obtenir avec des NP mono-métalliques. [127–129] D'autre part, en associant deux métaux possédant individuellement des propriétés intéressantes, il est possible d'obtenir des nano-alliages qui combinent avantageusement ces propriétés [33, 35, 130]. Par exemple, on utilise en chimie des nano-alliages composés d'un cœur magnétique (Ni, Fe, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ...), généralement peu coûteux, entouré par un matériau présentant une activité catalytique (Au, Pt, Pd...). Outre des économies réalisées grâce à la faible quantité de métal rare, la présence du cœur magnétique rend ces catalyseurs facilement réutilisables : il suffit d'appliquer un champ magnétique externe pour les isoler du milieu réactionnel et les recycler. [17, 131]

Comme décrit précédemment dans les CHAPITRES 1 et 2, les propriétés des nano-alliages dépendent de leur taille et de leur forme, mais aussi de leur composition et de l'arrangement des atomes en leur sein : solution solide avec ou sans ordre, structure ségréguée (Janus, cœur-coquille), ... Ces dépendances expliquent en quoi il est fondamental de déterminer la structure des nano-alliages que l'on fabrique. En ce sens, la

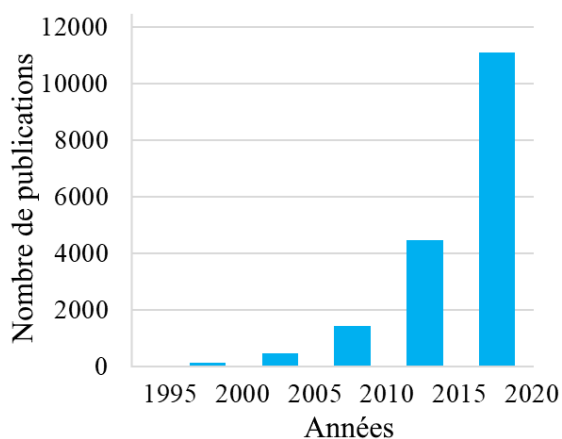


FIGURE 3.13 – Nombre de publications répertoriées dans Google Scholar mentionnant le terme « nano-alliages ».

résonance du plasmon de surface localisé (RPSL) des NP métalliques peut apporter des informations, en jouant le rôle de sonde : les mesures optiques peuvent avantageusement être employées comme technique de caractérisation structurale des nano-alliages.

De plus, en conditions *in operando*, la RPSL des nano-alliages peut non seulement être modifiée par un changement de structure mais également par une transformation des matériaux eux-mêmes, un changement de l'environnement local, etc. Dans ce cas, les NP métalliques peuvent jouer le rôle de capteurs via le suivi de leur RPSL. Ce principe est par exemple utilisé pour suivre en temps réel la cinétique de réactions chimiques. [132, 133]

Pour ce faire, les nano-alliages utilisés sont généralement composés d'un métal noble plasmonique (Au, Cu, Ag) présentant une RPSL ajustable depuis le proche UV jusqu'au proche IR et d'un autre métal, souvent de transition et exhibant des propriétés (chimiques, magnétiques, catalytiques...) particulières. [33, 35, 134] Afin d'être le plus sensible possible, il faut que ces nano-alliages possèdent une RPSL avec un grand facteur de qualité  $Q = \lambda_{\text{RPSL}}/\Delta\lambda$  : la largeur à mi-hauteur  $\Delta\lambda$  doit être faible, ce qui correspond à un pic d'absorption fin. Or la présence du métal de transition a généralement tendance à élargir et à atténuer la RPSL à cause d'une contribution des transitions interbandes associées à cet élément et s'étendant sur une large gamme spectrale. [104] Pour palier à cela, il est possible de combiner au métal noble un métal trivalent.

Les avantages d'une telle association sont nombreux. Tout d'abord, les métaux trivalents présentent un seuil de transitions interbandes dans l'UV profond, et exhibent donc une RPSL dans l'UV proche avec un très bon facteur de qualité. [39, 49] Au sein de nano-alliages métal noble / métal trivalent, on peut ainsi espérer ajuster la position spectrale de leur RPSL jusque dans l'UV proche, tout en préservant son facteur de qualité. Les applications sont multiples. Tout d'abord, beaucoup de molécules organiques présentent une bande d'absorption dans l'UV. Ainsi, une RPSL située dans cette gamme peut améliorer la détection de ces espèces biologiques par spectroscopie de surface exaltée. [135] En outre, de telles NP optimisent les performances des dispositifs photovoltaïques ou encore certains processus photo-catalytiques. [14, 136, 137]. Dans ce contexte, nous avons choisi d'étudier et de comparer les quatre systèmes mixtes Ag-In, Ag-Al, Au-In et Au-Al. Au-delà de l'aspect pratique, il est intéressant de mieux comprendre les structures de ces alliages à l'échelle nanométrique, sachant qu'ils semblent très peu étudiés.

L'un des enjeux principaux concerne la très forte sensibilité à l'oxydation de l'argent et de l'aluminium. Sur un morceau d'aluminium pur exposé à l'air, une fine couche d'oxyde d'aluminium (alumine,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) de quelques nanomètres d'épaisseur se forme spontanément, passive la surface et protège ainsi le reste du matériau de l'oxy-

dation. [138] Dans le cas des NP, l'épaisseur de cette couche peut être du même ordre de grandeur que la taille des particules et donc venir complètement perturber les comportements attendus. Malgré cette problématique, le choix de ces métaux n'est pas anodin : les différents diagrammes de phase présentent tous de nombreux composés définis intermétalliques qui pourraient se révéler stables vis-à-vis de l'oxydation et donc nous permettre de conserver, au moins partiellement, le métal trivalent sous une forme métallique.

Il y a quelques années, l'équipe Agrégats et Nanostructures de l'Institut Lumière Matière a commencé à étudier le système Ag-In durant la thèse de Julien Ramade. [41] En substance, il a été démontré que des agrégats  $\text{Ag}_{50}\text{In}_{50}$  et  $\text{Ag}_{25}\text{In}_{75}$  adoptent une structure cœur-coquille avec un cœur formé d'un alliage riche en argent (phase  $\zeta$ ) et une coque d'oxyde d'indium, comme l'illustrent les images de microscopie électronique à transmission (MET) de la FIGURE 3.14. Les agrégats  $\text{Ag}_{75}\text{In}_{25}$  sont, quant à eux, constitués d'un alliage homogène qui semble stable vis-à-vis de l'oxydation. Des mesures optiques ont été réalisées sur la composition 50/50 et montrent la présence d'une résonance plasmon située dans l'UV vers 310 nm (FIGURE 3.15) juste après la synthèse, lorsque la coque est encore composée d'indium. Les NP laissées à l'air libre, la coque s'oxyde et après 60 jours de vieillissement la résonance est décalée vers le rouge et d'intensité plus faible, en accord avec des calculs de réponses optiques supposant une oxydation complète de la coque. [40] En opérant un recuit (1h, 600 ° C, sous  $\text{H}_2$ ), il est possible de réduire la coque d'oxyde et de retrouver le spectre optique d'absorption initial. Par ailleurs, des expériences de microscopie environnementale ont été menées pour opérer des réductions *in situ*. En chauffant sous quelques mbar de dihydrogène les agrégats  $\text{Ag}_{25}\text{In}_{75}$  et sous l'action du faisceau électronique, des restructurations (FIGURE 1.9) ont été observées et un diagramme qualitatif des domaines de stabilité des structures adoptées par ces agrégats (FIGURE 1.10) a pu être tracé. [42]

Puisque les diagrammes de phase des quatre systèmes mixtes susmentionnés sont similaires, [139] nous pouvons espérer synthétiser des NP constituées de composés intermétalliques stables pour les systèmes Ag-Al, Au-Al et Au-In comme cela a été le cas précédemment pour Ag-In, avec l'ambition en outre d'observer une RPSL dans l'UV. De plus, il est connu que dans le cas des systèmes à base d'or (Au-Al et Au-In), il existe des alliages ordonnés stables ( $\text{AuAl}_2$  « purple gold » et  $\text{AuIn}_2$  « blue gold »).

Pour ce faire, des agrégats  $\text{A}_x\text{B}_{100-x}$  (A : Ag ou Au, B : In ou Al) ont été synthétisés par voie physique (vaporisation laser) pour différents pourcentages molaires  $x$ . Les propriétés optiques d'une assemblée d'agrégats triés en taille ont été étudiées par spectrophométrie UV-visible. Différents spectres ont été réalisés : juste après la synthèse, après plusieurs jours de vieillissement à l'air libre et après des recuits. Ces résultats ont été comparés à des simulations, basées sur la théorie de Mie et menées dans le cadre de l'approximation dipolaire. D'autres techniques de caractérisation complémentaires ont été mises en œuvre. La microscopie électronique à transmission



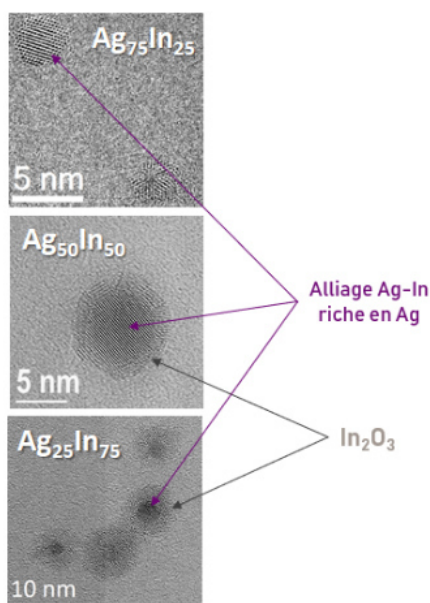


FIGURE 3.14 – Variation de la structure d'agrégats Ag-In en fonction de la composition [41]

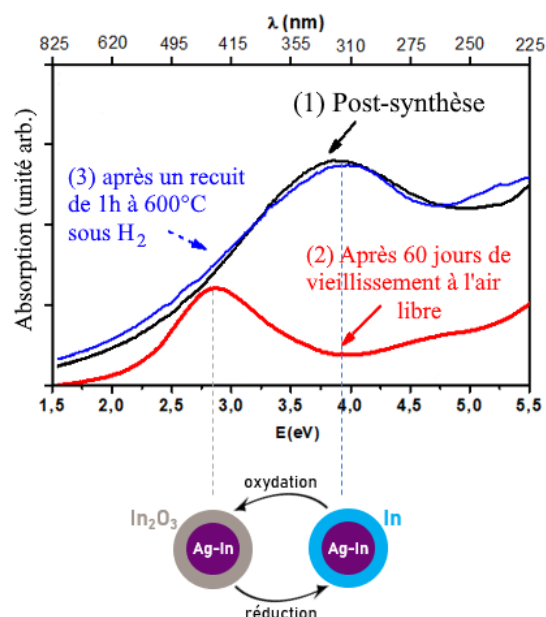


FIGURE 3.15 – Effet d'une oxydation ou d'une réduction sur la RPSL de NPs  $\text{Ag}_{50}\text{In}_{50}$  en matrice de silice [40]

haute-résolution (MET-HR) et à balayage (STEM) ont permis d'analyser la morphologie des agrégats à l'échelle de la particule unique. Afin d'obtenir des informations concernant la structure chimique des agrégats, des mesures de spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS), de diffusion aux grands angles de rayons X en incidence rasante (GIWAXS), ou encore de spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX), ont aussi été réalisées. Enfin, des tentatives de réduction ont été opérées sur les agrégats Au-Al et Au-In par microscopie à transmission environnementale.

Le CHAPITRE 4 présente tout d'abord les résultats concernant les systèmes Ag-Al et Ag-In. Les résultats relatifs aux systèmes Au-Al et Au-In sont détaillés dans le CHAPITRE 5. L'approche globale menée dans ces études est résumée ci-dessous sur l'infographie de la FIGURE 3.16.

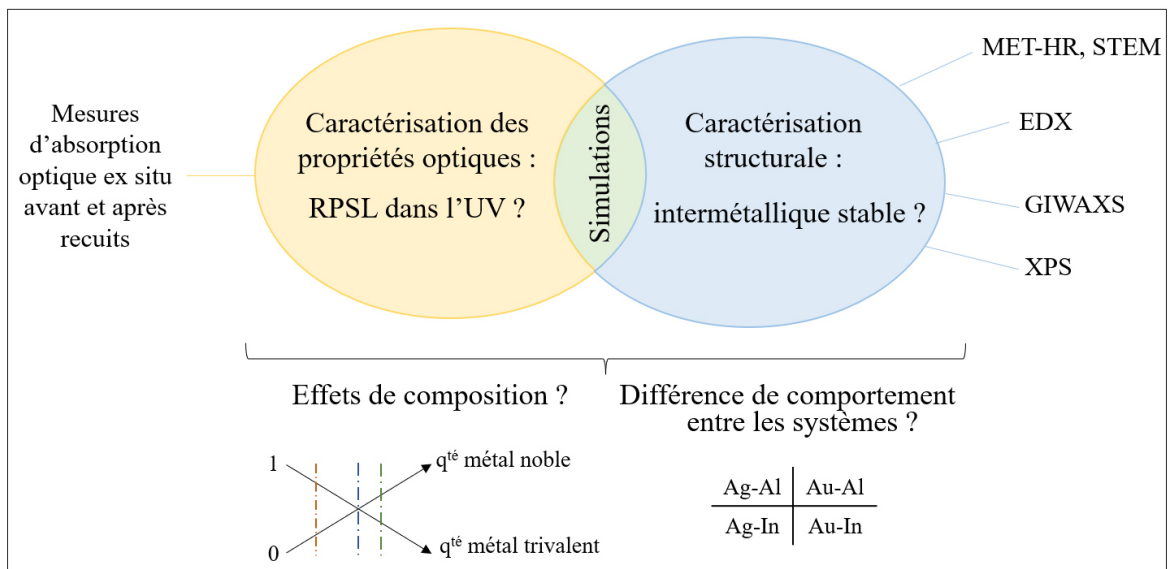


FIGURE 3.16 – Infographie résumant la problématique et les enjeux abordés dans les chapitres 4 et 5 de cette thèse.



## Etude des systèmes Ag-In et Ag-Al

Ce chapitre présente les résultats obtenus sur les nano-alliages à base d'argent, associés d'une part à l'indium et d'autre part à l'aluminium. Après quelques considérations générales sur les deux systèmes, les résultats provenant de la microscopie électronique sont explicités. Ensuite, les mesures optiques sont détaillées et complétées par d'autres techniques de caractérisation telles que les expériences de GIWAXS ou d'XPS. Comme mentionné précédemment, le système Ag-In a commencé à être exploré il y a plusieurs années, notamment dans le cadre de la thèse de J. Ramade. [42] En particulier, l'ensemble des images de MET présentées ici sont issues de ses travaux. Par ailleurs, les spectres optiques réalisés post-synthèse et après quelques jours de vieillissement des agrégats  $\text{Ag}_{50}\text{In}_{50}$  proviennent d'anciens travaux. [40]

### 4.1 Considérations générales sur le système Ag-In et Ag-Al

D'un point de vue théorique, les deux systèmes étudiés dans ce chapitre présentent beaucoup de similitudes mais aussi certaines différences. Dans un premier temps, cette section développe les paramètres physiques pertinents (vis-à-vis de notre problématique) de l'argent, l'indium et l'aluminium. Grâce à ces propriétés et aux règles de ségrégation empiriques mentionnées dans le CHAPITRE 1, nous pouvons faire des prédictions sur la tendance à la ségrégation des deux systèmes. Ensuite, les différents composés inter-métalliques présents dans les diagrammes de phase, ainsi que les oxydes métalliques  $\text{Ag}_x\text{O}$ ,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{c-In}_2\text{O}_3$  sont introduits. L'accent est mis sur les propriétés cristallographiques, en lien avec la microscopie électronique à haute-résolution.

#### 4.1.1 Paramètres des métaux purs

Les caractéristiques des systèmes mixtes Ag-Al et Ag-In dépendent des propriétés physiques individuelles de chacun des métaux, résumées dans la FIGURE 4.1.

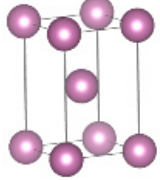
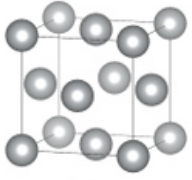
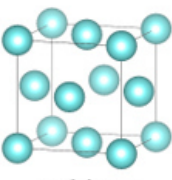
Composé	Indium	Argent	Aluminium
$r_{ws}(\text{Å})$	1,83	1,60	1,59
$E_S (\text{J/m}^2)$	0,700	1,24	1,14
Structure cristallographique	 tétragonale	 cubique	 cubique
Paramètres de maille	$a = 3,24 \text{ Å}$ $c = 4,95 \text{ Å}$	$a = 4,09 \text{ Å}$	$a = 4,05 \text{ Å}$

FIGURE 4.1 – Rayons de Wigner-Seitz  $r_{ws}$ , [23] énergies de surface  $E_S$  [140] et structures cristallographiques [141] de l'indium, l'argent et l'aluminium.

L'argent et l'aluminium cristallisent dans une structure cubique face centrée (CFC) avec des paramètres de maille très proches, respectivement  $4,09 \text{ Å}$  et  $4,05 \text{ Å}$ . L'indium cristallise quant à lui dans une structure tétragonale centrée (TC) dont les paramètres de maille valent  $3,24 \text{ Å}$  et  $4,95 \text{ Å}$ . Nous pouvons dores et déjà relever qu'il doit être possible de différencier clairement en MET-HR une zone cristallisée composée d'argent d'une zone cristallisée composée d'indium, tandis que l'argent et l'aluminium ne sont pas différenciables par cette technique.

Les énergies de surface et les rayons de Wigner-Seitz de l'argent ( $1,24 \text{ J/m}^2$ ,  $1,60 \text{ Å}$ ) et de l'aluminium ( $1,14 \text{ J/m}^2$ ,  $1,59 \text{ Å}$ ) sont plutôt proches. L'indium possède une énergie de surface bien plus faible ( $0,700 \text{ J/m}^2$ ), et un rayon de Wigner-Seitz plus grand ( $1,83 \text{ Å}$ ). Ces critères suggèrent qu'au sein de NP Ag-In, une grande partie de l'indium aura plutôt tendance à se situer en surface. Puisque l'indium est très sensible à l'oxydation, celui-ci va s'oxyder rapidement et former des coques d'oxyde d'indium, dont la présence a été confirmée expérimentalement dans la thèse de J. Ramade dans des agrégats  $\text{Ag}_{50}\text{In}_{50}$  et  $\text{Ag}_{25}\text{In}_{75}$ .

En revanche, les règles de sélection concernant l'argent et l'aluminium nous laissent penser que ces deux métaux pourraient avoir plus facilement tendance à se mélanger, comme en témoigne également leur enthalpie de mélange négative ( $-0,61 \text{ eV}$ ).

#### 4.1.2 Paramètres des phases alliées inter-métalliques stables

Au delà de ces règles de ségrégation, les diagrammes de phase des systèmes Ag-Al et Ag-In présentés respectivement sur les FIGURES 4.2 et 4.3 montrent que ces métaux sont partiellement miscibles. Les deux diagrammes de phase ont la même allure

qualitative, avec la présence de plusieurs composés définis aux faibles concentrations molaires de métal trivalent. [142]

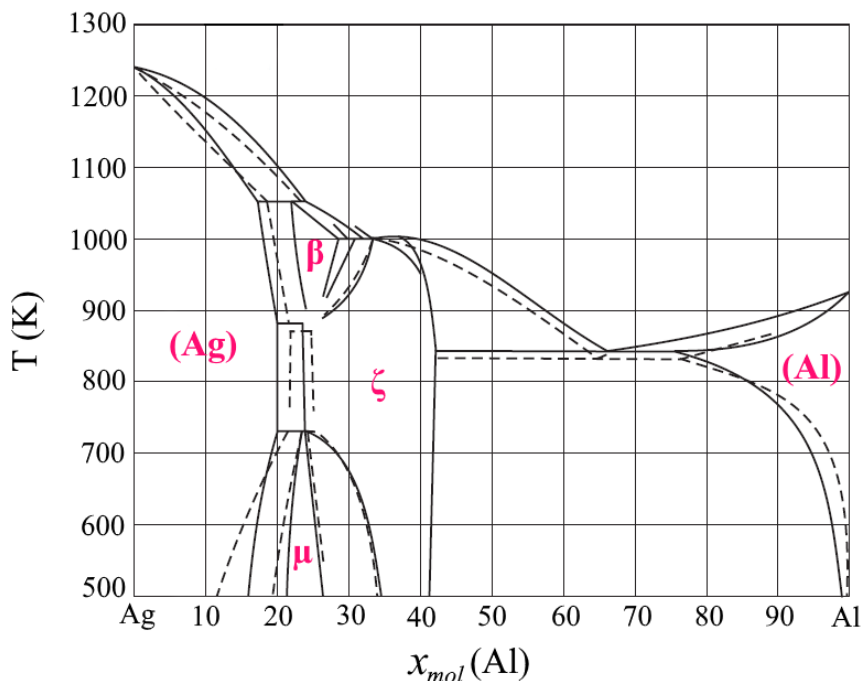


FIGURE 4.2 – Diagramme de phase du système Ag-Al. [143]

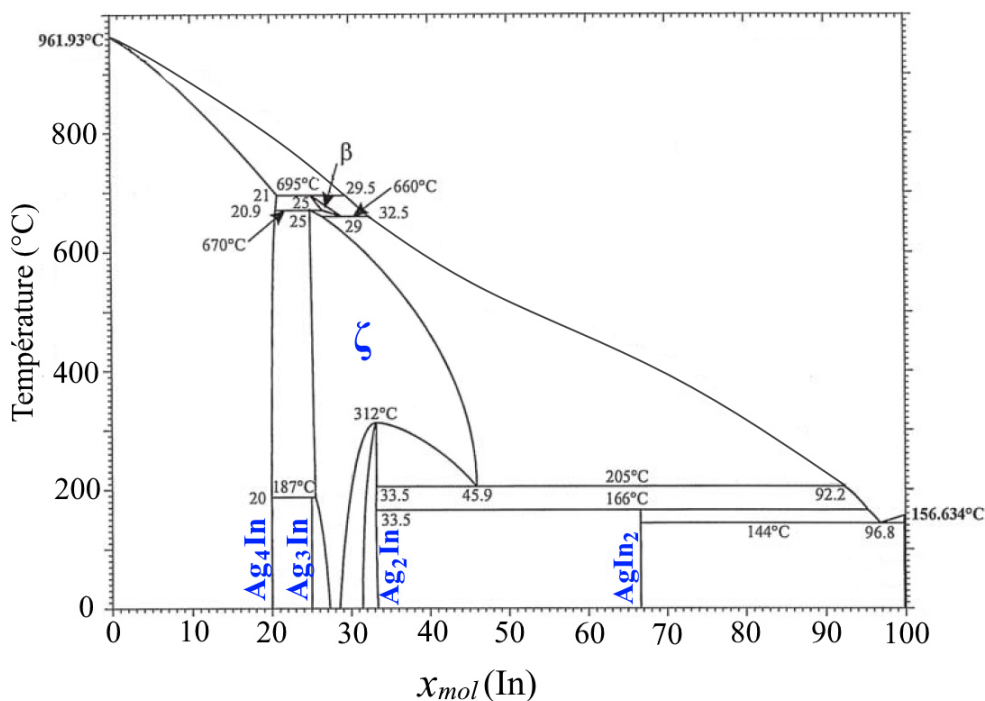


FIGURE 4.3 – Diagramme de phase du système Ag-In. [144]

Lors d'un faible ajout d'aluminium dans de l'argent, et réciproquement, il se forme des alliages de substitution, notés respectivement **(Ag)** et **(Al)**, qui demeurent dans une structure CFC. À basse température et autour d'une composition molaire en aluminium  $x_{mol}(Al)$  valant 25 %, une phase cubique d' $Ag_3Al$ , notée  $\mu$  apparaît. [145]

La structure cristalline de cette phase est analogue à celle du  $\beta$ -manganèse (groupe d'espace  $P4_132$ , n° 213) et est désordonnée : un site possède une certaine probabilité d'être occupé par un atome d'argent ou bien un atome d'aluminium. Bien que possédant un paramètre de maille singulier, les intensités diffractées dans le plan de Fourier par ce composé sont faibles ce qui le rend difficilement identifiable en MET-HR. Une autre phase ( $\beta$ ) possédant la stœchiométrie  $Ag_3Al$  mais avec une structure cubique différente peut également exister. Cependant, elle n'est stable qu'à haute température et n'est pas prise en compte dans notre étude. Enfin, une dernière phase notée  $\zeta$  existe. D'une stœchiométrie proche de  $Ag_2Al$  ( $x_{mol}(Al) \simeq 33\%$ ), elle présente une structure cristalline hexagonale compacte (groupe d'espace  $P6_3/mmc$ , n° 194) et est également désordonnée. Les différentes distances  $d_{hkl}$  de cette phase sont proches de celles de l'argent et de l'aluminium pur.

L'indium et l'argent forment à faible concentration d'indium un alliage de substitution CFC désordonné dont le paramètre de maille passe progressivement de la valeur de l'argent pur  $4,09 \text{ \AA}$  à  $4,14 \text{ \AA}$  lorsque la concentration molaire en indium atteint 20% ( $Ag_4In$ ). Il y a ensuite trois phases distinctes :  $Ag_3In$  et  $Ag_2In$  (cubiques et ordonnées) et la phase  $\zeta$ , d'une stœchiométrie proche de  $Ag_7In_3$  possédant une structure hexagonale compacte désordonnée (n° 194). À noter que l'on retrouve une phase  $\beta$  de stœchiométrie  $Ag_3In$  stable à haute température, exactement comme pour le système Ag-Al. À plus grande concentration, il se forme le composé  $AgIn_2$  ayant une structure tétragonale ordonnée. [146–148]

Les caractéristiques cristallographiques de ces composés alliés sont présentées en FIGURE 4.4.

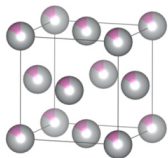
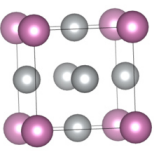
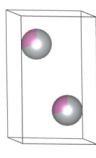
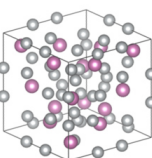
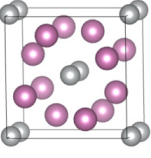
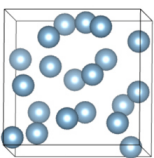
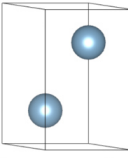
<b>Ag-In</b>	$Ag \rightarrow Ag_4In$  cubique $a \in [4,09 ; 4,14] \text{ \AA}$	$Ag_3In$  cubique $a = 4,14 \text{ \AA}$	$\zeta-Ag_7In_3$  hexagonale $a = 2,96 \text{ \AA}$ $c = 4,78 \text{ \AA}$	$Ag_2In$  cubique $a = 9,92 \text{ \AA}$	$AgIn_2$  tétragonale $a = 6,88 \text{ \AA}$ $c = 5,62 \text{ \AA}$
	<b>Ag-Al</b>	$\mu-Ag_3Al$  cubique $a = 6,93 \text{ \AA}$			$\zeta-Ag_2Al$  hexagonale $a = 2,87 \text{ \AA}$ $c = 4,67 \text{ \AA}$

FIGURE 4.4 – Propriétés cristallines des différentes structures alliées Ag-In et Ag-Al. [141, 146–148]

### 4.1.3 Oxydes

L'argent est connu pour être un métal noble, peu sensible à l'oxydation, d'où son utilisation notamment en bijouterie. Toutefois, de l'oxyde argenteux  $\text{Ag}_x\text{O}$  peut se former sous atmosphère oxydante (par ex.  $\text{O}_2$ ) ou sous un éclaircissement (photooxydation). [149] À l'air libre, la cinétique de l'oxydation est de l'ordre de plusieurs jours. En comparaison, l'indium et l'aluminium sont beaucoup plus sensibles au vieillissement et ils s'oxydent plus rapidement.

Par XPS, Langhammer *et al* ont étudié l'épaisseur d'oxyde présent à la surface d'un film d'aluminium de 20 nm laissé à l'air. Dès les premières heures, une couche  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se forme (épaisseur de 2,2 nm après 24h). L'épaisseur d'alumine atteint 3 nm au bout de plusieurs dizaines de jours. Le système reste ensuite stable, signe que la couche formée passive et protège le reste du film de l'oxydation. [138, 150] L'unique forme thermodynamiquement stable de l'oxyde d'aluminium est l' $\alpha$ -alumine, appelée aussi corindon, qui cristallise dans un système trigonal (groupe d'espace  $\text{R}\bar{3}\text{c}$ , n° 167). [83] Il s'agit d'une céramique dure (dureté : 9,0 sur l'échelle de Mohs), utilisée comme matériau réfractaire (point de fusion : 2050 °C) et parmi les plus difficiles à réduire chimiquement. [151]

Dans les conditions normales de température et de pression utilisées durant la thèse, l'indium s'oxyde quant à lui en  $c\text{-In}_2\text{O}_3$ , structure cubique type bixbyite. Notons que l' $\alpha$ -alumine et l'oxyde d'indium  $c\text{-In}_2\text{O}_3$  possèdent de grands paramètres de maille, respectivement 4,75 Å et 13,0 Å pour l'alumine et 10,1 Å pour l'oxyde d'indium, ce qui les rend facilement identifiables en MET-HR.

## 4.2 Etude par microscopie électronique à transmission

Des agrégats  $\text{Ag}_x\text{In}_{100-x}$  et  $\text{Ag}_x\text{Al}_{100-x}$  avec  $x = 25, 50$  et  $75$  ont été fabriqués et déposés sur des grilles de microscopie, comme expliqué dans la section 3.1. Leurs morphologies globales et individuelles ont été analysées par MET.

### 4.2.1 Rappel des résultats sur Ag-In

Des NP Ag-In ont été synthétisées et déposées soit sous vide secondaire sans protection, soit sous UHV avec une protection de quelques nanomètres de carbone amorphe. Sur la FIGURE 4.5 sont représentées des images acquises par J. Ramade en mode STEM (en haut) ou TEM (en bas) pour les 3 compositions. Comme mentionné précédemment, les NP adoptent une structure cœur-coquille pour  $x = 25$  et  $x = 75$ . Le cœur, nettement plus brillant en STEM que la coque, suggère qu'il est composé principalement d'argent, plus dense que l'indium ou l'oxyde d'indium<sup>1</sup>. En MET-HR, le cœur cristallin est bien visible, entouré d'une coque amorphe qui cristallise partiellement

---

1. densités de Ag : 10,5, In : 7,31 et  $\text{In}_2\text{O}_3$  : 7,18.



sous le faisceau d'électrons et identifiée comme étant de l'oxyde d'indium  $c\text{-In}_2\text{O}_3$ . Plusieurs phases ont été identifiées dans le cœur, notamment la phase  $\zeta\text{-Ag}_7\text{In}_3$  ou  $\text{Ag}_2\text{In}$ . Toutefois, quelques cœurs sont orientés de sorte que l'on ne puisse pas exclure la présence d'une phase d'argent pur CFC dans certaines NP. Pour la composition  $x = 75$  % d'argent, aucune coquille n'est observée en TEM ou STEM et seule la phase alliée homogène riche en Ag subsiste. On ne peut cependant pas exclure la présence d'une monocouche d'oxyde d'indium en surface des NP.

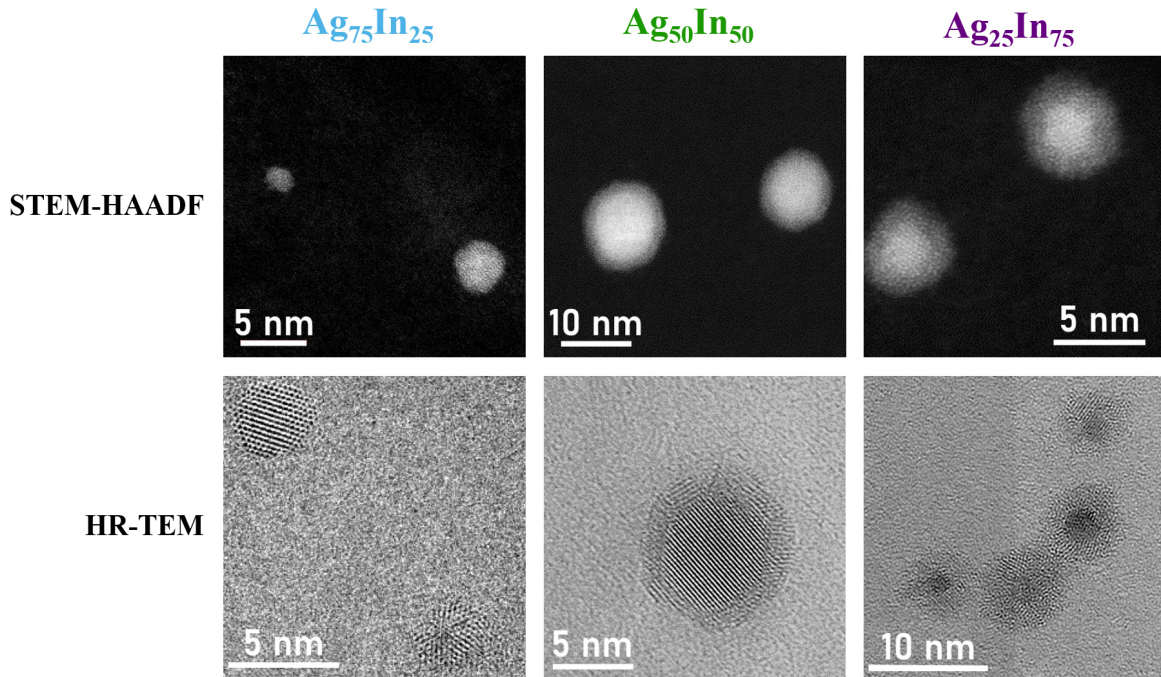


FIGURE 4.5 – Images TEM (en haut) et STEM (en bas) de NP  $\text{Ag}_x\text{In}_{100-x}$  pour  $x = 75, 50$  et  $25$  (de gauche à droite). Les observations montrent que les agrégats  $\text{Ag}_{75}\text{In}_{25}$  sont constitués d'une mono-phase alliée riche en Ag, tandis que les NP  $\text{Ag}_{50}\text{In}_{50}$  et  $\text{Ag}_{25}\text{In}_{75}$  adoptent une structure cœur-coquille avec un cœur allié riche en Ag et une coque d'oxyde d'indium. [41]

En résumé, la structure des NP évolue avec la composition en Ag/In, passant d'une unique phase alliée riche en Ag lorsque  $x = 75$ , à une structure cœur-coquille composée d'un cœur allié riche en Ag et d'une coquille d'oxyde d'indium dont l'épaisseur croît avec la proportion d'indium. Cela est cohérent avec les prédictions faites dans le paragraphe précédent (diagramme de phase et règles de ségrégation). L'ensemble des résultats est détaillé dans la thèse de J. Ramade [41] et certains ont été publiés dans les articles [40] (agrégats  $\text{Ag}_{50}\text{In}_{50}$ ) et [42] (agrégats  $\text{Ag}_{25}\text{In}_{75}$ ).

#### 4.2.2 Ag-Al : analyse globale morphologique

Divers échantillons  $\text{Ag}_x\text{Al}_{100-x}$  ont été synthétisés en vue d'être observés au MET. L'une des premières caractéristiques marquantes de ce système mixte est que les NP Ag-Al sont plus délicates à fabriquer que les autres agrégats bi-métalliques élaborés

précédemment par l'équipe AgNano. Usuellement, une image MET d'un dépôt d'agrégats triés en taille montre des objets répartis aléatoirement sur la surface et possédant globalement une forme régulière et une taille apparente uniforme. Pour obtenir de tels résultats, il convient pour ce système de nettoyer précautionneusement le barreau-cible avant le dépôt. Pour ce faire, nous grattons la surface avec de la paille de fer afin d'ôter ce qui pourrait être une couche superficielle d'oxyde, puis le barreau est placé 10 min dans une cuve à ultrasons afin de bien dégager les sillons (où vient se focaliser le laser) de toute impureté exogène. En l'absence de précautions sur la propreté de la cible, on observe des NP « explosées », *i.e.* des amas regroupant, à proximité les uns des autres, plusieurs objets de taille variable et inférieure à celle initialement prévue. Notons que la compréhension de ce phénomène « d'explosion » des NP a nécessité de nombreux tests et a occasionné une perte de temps importante. Cet effet a été plus prononcé pour le système Au-Al et nous y reviendrons dans le chapitre suivant.

Sur la FIGURE ?? sont représentées les images STEM de NP  $\text{Ag}_x\text{Al}_{100-x}$  pour  $x = 25, 50$  et  $75$ . Les agrégats sont ici disposés entre 5 nm de  $\text{SiO}_2$  pour deux raisons. D'une part, cela permet de se rapprocher des conditions dans lesquelles les dépôts pour l'optique sont réalisés (NP noyées dans la matrice de silice). D'autre part, nous pouvons espérer que la présence de ces couches de silice (bien que poreuse) limite au moins partiellement l'oxydation des agrégats. Cela a cependant deux conséquences sur les observations. Premièrement, lors du dépôt à  $45^\circ$  par rapport au substrat de la couche supérieure de silice, les agrégats créent un ombrage : il y a accumulation de silice d'un côté et déficit de l'autre, comme illustré sur la FIGURE 4.6. Sur les images STEM, le surplus de silice apparaît plus clair, et la zone où la silice est moins présente apparaît plus sombre. Ce motif est orienté selon la même direction sur tous les agrégats, ce qui permet de ne pas le confondre avec un effet structural intrinsèque aux agrégats (*e.g.* structure Janus). Deuxièmement, il y a en STEM une faible différence de contraste entre l'aluminium ( $Z = 13$ ) et le silicium ( $Z = 14$ ) et les densités de l'aluminium et de la silice sont proches, respectivement 2,7 et 2,2. Cumulé à l'effet d'ombrage susmentionné, cela peut masquer certaines observations.

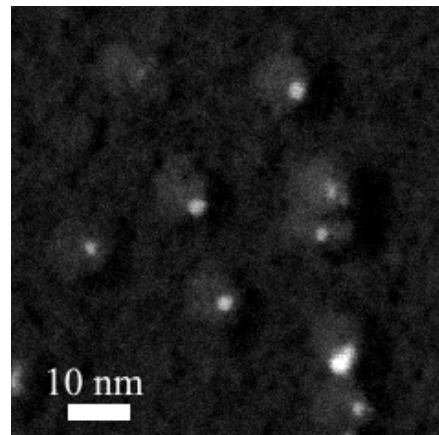


FIGURE 4.6 – Effet d'ombrage créé par des NP  $\text{Ag}_{50}\text{Al}_{50}$  lors du dépôt de  $\text{SiO}_2$ .

Nous constatons que nous parvenons, en étant rigoureux sur le protocole de nettoyage du barreau-cible, à élaborer des NP Ag-Al de forme bien définie, plutôt sphérique, pour les trois compositions. Le taux de particules « explosées » est faible et les distributions des diamètres  $\phi$ , d'écart-type  $\sigma$ , sont plutôt fines, en accord avec le tri en taille opéré dans la source. Dans l'approximation de distributions gaussiennes, les inter-

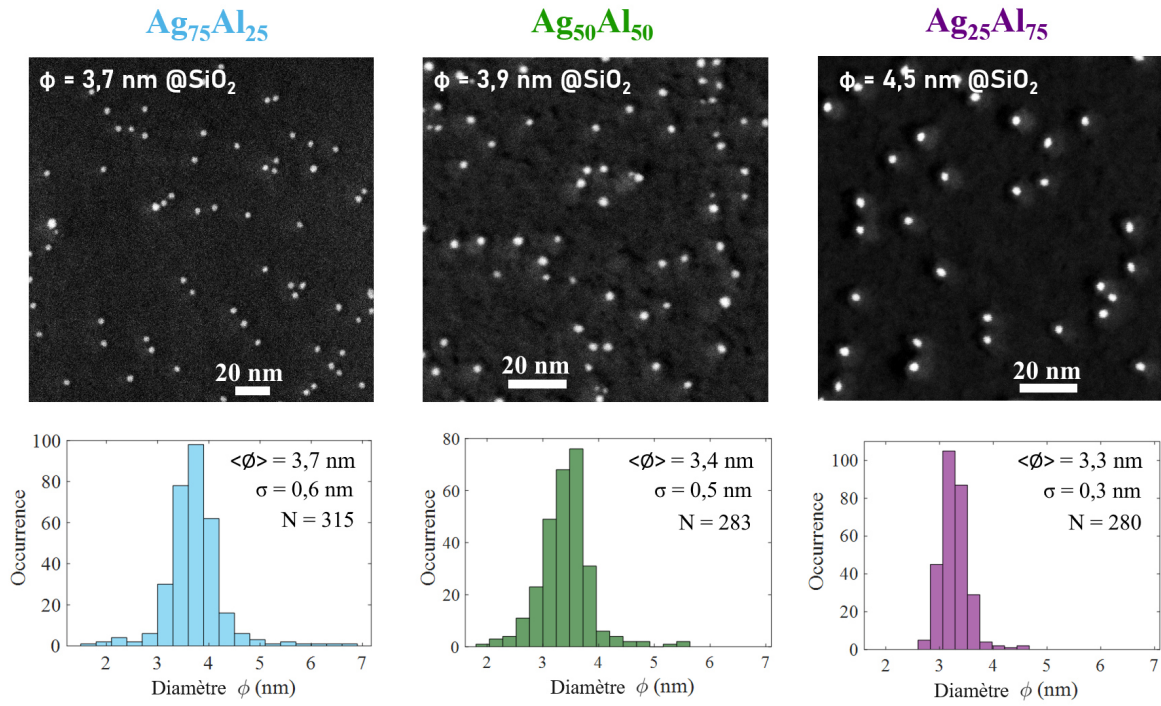


FIGURE 4.7 – Images STEM de NP  $\text{Ag}_x\text{Al}_{100-x}$  pour  $x = 75, 50$  et  $25$  (de gauche à droite), intercalées entre  $5 \text{ nm}$  de  $\text{SiO}_2$ . Les NP ont une forme bien définie, il est donc possible d’effectuer des distributions de taille. Pour  $\text{Ag}_{75}\text{Al}_{25}$ , le diamètre moyen mesuré par MET ( $\phi_{\text{MET}}$ ) est similaire à celui mesuré durant le dépôt ( $\phi_{\text{dépôt}}$ ). Pour  $\text{Ag}_{50}\text{Al}_{50}$  et  $\text{Ag}_{25}\text{Al}_{75}$ , le diamètre évalué en MET est plus petit que celui mesuré durant le dépôt. [152]

valles de fluctuations à  $95 \%$  peuvent être estimés<sup>2</sup> :  $95 \%$  des particules  $\text{Ag}_{75}\text{Al}_{25}$  ont un diamètre situé dans l’intervalle  $3,7 \pm 1,2 \text{ nm}$ . Pour  $\text{Ag}_{50}\text{Al}_{50}$ ,  $\phi \in [3,4 \pm 1,0] \text{ nm}$ , et pour  $\text{Ag}_{25}\text{Al}_{75}$ ,  $\phi \in [3,3 \pm 0,6] \text{ nm}$ .

Pour la composition  $\text{Ag}_{75}\text{Al}_{25}$ , le diamètre moyen estimé par temps de vol lors du dépôt ( $\phi_{\text{dépôt}} = 3,7 \pm 0,1 \text{ nm}$ ) est cohérent avec celui calculé à partir des images MET ( $\phi_{\text{MET}} = 3,72 \pm 0,04 \text{ nm}$ ). L’incertitude ici est l’intervalle de confiance  $I_c$  à  $95 \%$  sur la mesure du diamètre moyen (incertitude de « type A »), qui s’estime dans l’approximation de distributions gaussiennes par  $I_c = \langle \phi \rangle \pm 1,96 \sigma / \sqrt{N}$ , avec  $N$  le nombre de NP dont nous avons estimé le diamètre. En revanche pour les agrégats  $\text{Ag}_{50}\text{Al}_{50}$ , le diamètre mesuré lors du dépôt ( $3,9 \pm 0,1 \text{ nm}$ ) est plus grand que celui évalué à partir des images MET ( $3,40 \pm 0,03 \text{ nm}$ ). Cette tendance est encore plus marquée sur les NP  $\text{Ag}_{25}\text{Al}_{75}$  où le diamètre moyen établi par temps de vol est de  $4,5 \text{ nm}$  tandis que les images MET montrent des petites particules brillantes ayant un diamètre moyen de  $3,28 \pm 0,02 \text{ nm}$ . Il sera possible d’expliquer ces différences après avoir analysé la morphologie fine de particules, sans silice, dans le paragraphe suivant.

Avant cela, mentionnons que des analyses quantitatives EDX ont été menées sur

2. Dans cette approximation, l’intervalle de fluctuations à  $95\%$   $I_f$  des diamètres est donné par  $I_f = [\langle \phi \rangle - 1,96 \sigma ; \langle \phi \rangle + 1,96 \sigma]$ .

des assemblées de NP Ag-Al, incluant une dizaine de particules. Pour les trois compositions, les pourcentages atomiques relatifs estimés par EDX sont, aux incertitudes expérimentales près, cohérents avec les compositions des alliages des barreaux-cibles produits par le fournisseur (*GoodFellow*).

### 4.2.3 Ag-Al : analyse chimique et cristallographique sur particule unique

Sur la FIGURE 4.8 sont représentées des images à forts grossissements de particules Ag-Al, soit « nues », soit protégées par une fine couche de carbone amorphe.

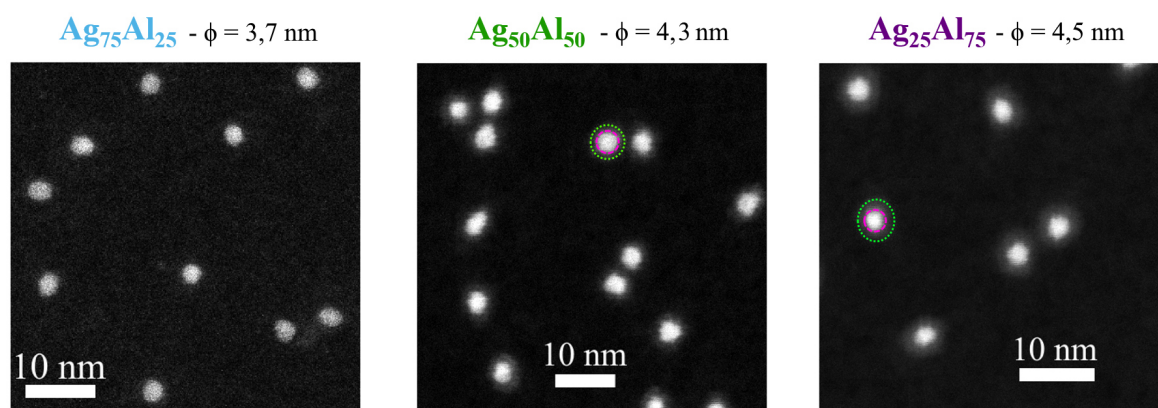


FIGURE 4.8 – Images STEM de NP  $\text{Ag}_{75}\text{Al}_{25}$  protégées par une fine couche de carbone amorphe et de NP  $\text{Ag}_{50}\text{Al}_{50}$  et  $\text{Ag}_{25}\text{Al}_{75}$  « nues ». [152]

Les agrégats  $\text{Ag}_{75}\text{Al}_{25}$  semblent homogènes, aucune coquille n'étant discernable sur ces images. En revanche, les agrégats  $\text{Ag}_{50}\text{Al}_{50}$  et  $\text{Ag}_{25}\text{Al}_{75}$  sont constitués d'un cœur brillant entouré d'une coque plus sombre, visible ici car les NP ne sont pas recouvertes de silice, contrairement à la FIGURE ???. Cette coque est d'autant plus épaisse que la proportion d'aluminium est grande. Cela suggère que celle-ci est composée d'alumine. Les distributions de taille ci-dessus (FIGURE ??) correspondent donc aux diamètres moyens des cœurs brillants uniquement, ce qui explique que pour les compositions  $x = 50$  et  $x = 25$ , les diamètres mesurés par MET soient inférieurs aux diamètres totaux des NP estimés à partir des conditions de sélection en taille lors du dépôt.

Si on fait l'hypothèse d'une NP sphérique  $\text{Ag}@Al$  (ou  $\text{Ag}@Al_2O_3$ ), des agrégats de composition  $\text{Ag}_{50}\text{Al}_{50}$  et de diamètre total  $\phi = 3,9 \pm 0,1$  nm auraient un cœur de diamètre  $3,1 \pm 0,1$  nm, ce qui est plus petit que le diamètre moyen estimé par MET ( $3,40 \pm 0,04$  nm). De même, des agrégats de compositions  $\text{Ag}_{25}\text{Al}_{75}$  de diamètre total  $\phi = 4,5 \pm 0,1$  nm auraient un cœur de diamètre  $2,84 \pm 0,07$  nm, également plus petit que celui estimé par MET ( $3,28 \pm 0,02$  nm). On peut donc raisonnablement supposer que tout l'aluminium n'est pas oxydé dans la coquille et qu'une certaine quantité reste mélangée à l'argent au sein des cœurs.

Pour les agrégats de composition  $\text{Ag}_{25}\text{Al}_{75}$ , bien que le contraste soit assez faible entre la coque et le fond, il semble que les NP aient un diamètre total moyen supérieur à celui estimé par spectrométrie de masse. Cela peut être corrélé à un mouillage de l'alumine sur la surface du substrat, comme cela a déjà été précédemment observé sur des NP oxydées  $\text{Ag-Fe}_2\text{O}_3$ . [134] Afin de vérifier cela, on pourrait réaliser une distribution de taille en prenant en compte la totalité des NP (et non pas uniquement les cœurs). Toutefois, bien résoudre la coque requiert de travailler à forts grossissements, et donc de n'avoir qu'un faible nombre de particules par image. Cela impliquerait d'acquérir et de traiter un nombre considérable d'images pour avoir une statistique satisfaisante. De plus, le contraste étant faible entre la coque et le fond, le seuillage risquerait d'être assez délicat.

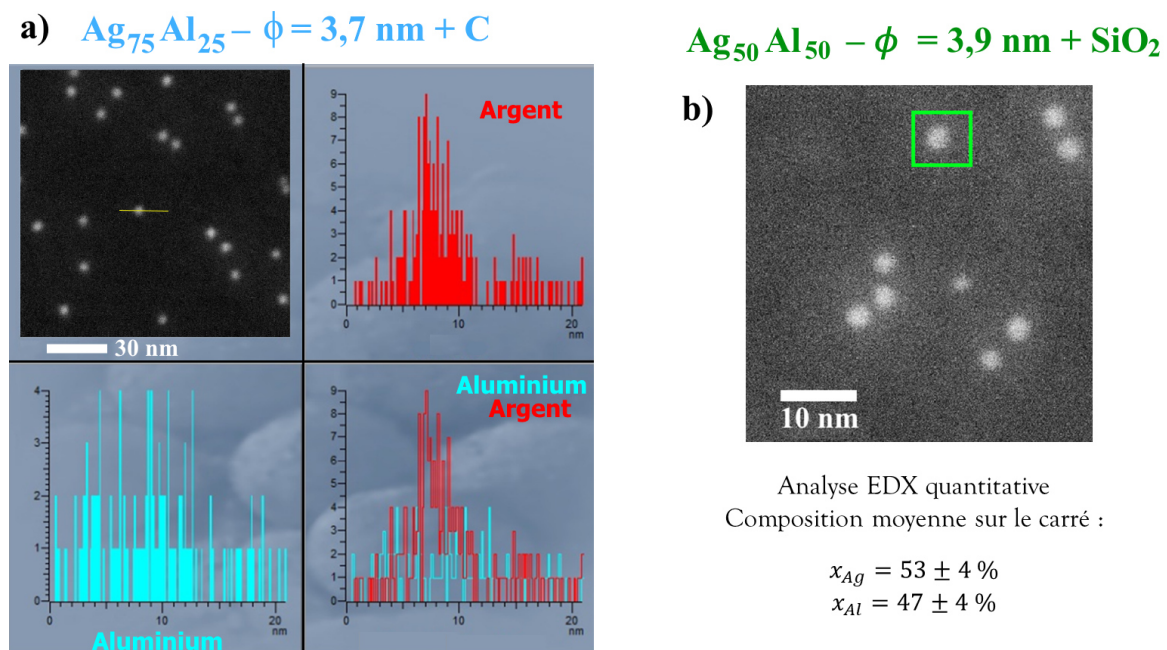


FIGURE 4.9 – Exemple d'analyse EDX menée sur deux compositions ( $\text{Ag}_{75}\text{Al}_{25}$  et  $\text{Ag}_{50}\text{Al}_{50}$ ) et représentative des comportements observés sur l'ensemble des échantillons. a) Cartographie par élément le long d'une ligne (en jaune) traversant une NP. Sur les spectres, un pic d'argent apparaît au niveau de la particule tandis que le signal de l'aluminium peine à sortir du bruit. b) Analyse quantitative réalisée sur une zone incluant une NP en entier. On retrouve la composition moyenne attendue.

Par la suite, des analyses EDX quantitatives et qualitatives ont été réalisées sur particule unique pour les trois compositions. Deux exemples caractéristiques sont donnés en FIGURE 4.9. Les analyses chimiques quantitatives réalisées sur une zone englobant une NP entière montrent que les agrégats fabriqués ont la composition atomique attendue, preuve qu'individuellement, ils conservent assez bien la stœchiométrie du barreau-cible (FIGURE 4.9 b). Cependant, il est difficile par EDX de parvenir à localiser l'argent et l'aluminium au sein d'un agrégat. Lorsqu'on effectue une cartographie, par exemple le long d'une ligne traversant une NP (FIGURE 4.9 a), on peut distinguer un pic d'argent mais le signal de l'aluminium peine à sortir du bruit. Il y a plusieurs



raisons à cela. D'une part, les signaux mesurés sont intrinsèquement faibles de part le petit volume des NP étudiées. D'autre part, pour réaliser des cartographies précises, on travaille avec une taille de sonde réduite (0,3 nm)<sup>3</sup> ce qui diminue d'autant le signal mesuré. Malheureusement, lorsque l'on augmente le temps d'acquisition des spectres afin d'obtenir plus de « coups », le faisceau électronique détruit les particules. Ce que nous pouvons dire actuellement est qu'il ne semble pas y avoir d'argent dans les coquilles observées des agrégats  $\text{Ag}_{50}\text{Al}_{50}$  et  $\text{Ag}_{25}\text{Al}_{75}$ .

Enfin, les phases alliées  $\text{Ag}_2\text{Al}$  et  $\text{Ag}_3\text{Al}$  n'ont pas été identifiées par MET-HR. Les seuls cristallites qui ont pu être indexés dans des agrégats  $\text{Ag}_{75}\text{Al}_{25}$  ou les cœurs des agrégats  $\text{Ag}_{50}\text{Al}_{50}$  et  $\text{Ag}_{25}\text{Al}_{75}$  correspondent à des familles de plans de l'argent ou de l'aluminium. Concernant les coques, les observations haute-résolution n'ont pas pu confirmer les résultats EDX précédents (coque composée exclusivement d'alumine) puisque les coques observées sont amorphes (voir FIGURE 4.10) et ne cristallisent pas sous le faisceau comme le faisaient celles d' $\text{In}_2\text{O}_3$ . [42]

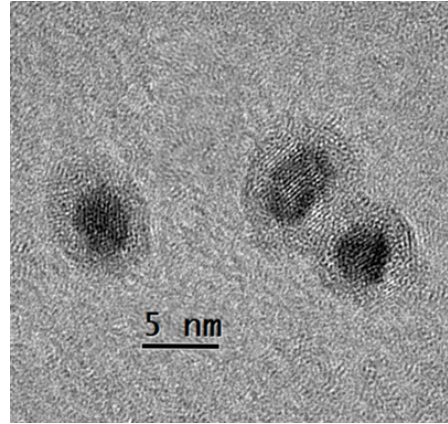


FIGURE 4.10 – Image MET d'agrégats  $\text{Ag}_{25}\text{Al}_{75}$  -  $\phi = 6,3$  nm

En conclusion, nous avons réussi à synthétiser des agrégats Ag-Al de trois compositions différentes. Les observations par MET montrent une structure type cœur-coquille pour  $\text{Ag}_{50}\text{Al}_{50}$  et  $\text{Ag}_{25}\text{Al}_{75}$  avec une coque composée *a priori* d'alumine. Tout l'aluminium ne semble cependant pas être dans les coques puisque les cœurs ont une taille supérieure à celle qu'ils auraient s'ils étaient exclusivement composés d'argent. Aucune coque n'est visible sur les agrégats  $\text{Ag}_{75}\text{Al}_{25}$ . Des observations HR-STEM permettraient peut-être de visualiser la présence d'une fine couche d'alumine. Finalement, la microscopie électronique à transmission ne permet pas de conclure avec certitude quant à la présence d'aluminium métallique au sein des NP. L'étude des propriétés optiques, couplée à des simulations de la réponse optique d'agrégats de différentes structures va donc apporter des informations complémentaires.

### 4.3 Mesures optiques d'absorption

Des mesures optiques ont été réalisées par spectrophotométrie UV-visible sur des assemblées d'agrégats  $\text{Ag}_x\text{In}_{100-x}$  et  $\text{Ag}_x\text{Al}_{100-x}$  enrobés dans une matrice de silice pour  $x = 25, 50$  et  $75$ . Les agrégats Ag-Al sont triés en taille, contrairement aux agrégats Ag-In. Les spectres ont été enregistrés à différents instants : juste après la synthèse de l'échantillon, après quelques jours à l'air libre (étude du vieillissement)

3. Contrairement aux spectres moyens acquis sur une zone large qui nous permettent d'utiliser une grande taille de sonde (1 nm) et ainsi d'avoir des temps d'acquisition plus longs.

et après différents recuits. Le but est de voir si nous parvenons à élaborer des NP présentant une RPSL dans l'UV et stables vis-à-vis de l'oxydation.

### 4.3.1 Fonctions diélectriques des alliages Ag-Al : aspects bibliographiques

Nous avons vu dans le CHAPITRE 2 que la réponse optique des nano-alliages était intimement liée à leurs fonctions diélectriques. Si des approximations peuvent être faites (utilisation de la moyenne pondérée par exemple), la connaissance de la fonction diélectrique du matériau allié massif permettrait de faire des prédictions plus fiables. Malheureusement, les propriétés optiques des alliages  $\text{Ag}_2\text{Al}$  et  $\text{Ag}_3\text{Al}$  sont très peu documentées. Deux articles mentionnent des mesures expérimentales d'ellipsométrie qui permettent de calculer les fonctions diélectriques de ce que les auteurs affirment être  $\text{Ag}_2\text{Al}$ . [14, 153] Puisque nous n'avons pas synthétisé d'agrégats de cette composition, les simulations optiques réalisées avec des NP ayant les fonctions diélectriques mentionnées dans les deux articles sont renvoyées en annexe.

### 4.3.2 Étude préliminaire sur l'oxydation d'agrégats d'Ag

Comme évoqué précédemment, l'aluminium et l'argent sont deux métaux sensibles à l'oxydation. L'aluminium est connu pour s'oxyder rapidement sous forme d'alumine, qui constitue alors une couche de passivation. Une fois les premiers nanomètres d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  formés, la cinétique de la réaction ralentit considérablement car ni l'oxygène ni l'aluminium n'ont de facilité à diffuser à travers l'alumine. L'argent est quant à lui réputé pour être un métal noble. Cependant, il s'oxyde également à l'air libre mais avec une cinétique plus lente (cela sera montré dans la SECTION 4.4.2). De fait, avant d'étudier l'oxydation dans le système mixte Ag-Al, nous avons voulu étudier l'oxydation de NP d'argent pur et son impact sur les propriétés plasmoniques. Pour cela, un échantillon contenant des NP d'argent triées en taille ( $\phi = 3,9$  nm) et incorporées dans une matrice de silice a été élaboré. La concentration volumique en NP est de l'ordre de 0,2 %, afin d'avoir des NP isolées (non coalescées).

Les spectres d'absorption ont été réalisés juste après la synthèse, après avoir été laissés 12 jours à l'air libre (oxydation par  $\text{O}_2$ ) et après un recuit (réduction par  $\text{H}_2$  à haute température). Ils sont représentés sur la FIGURE 4.11.

Le couple de paramètres du recuit (température/durée) doit être choisi avec prudence pour ne pas détruire l'échantillon. Le diagramme d'Ellingham nous renseigne, pour un matériau massif, sur les températures à atteindre pour que la réduction de l'oxyde en métal soit thermodynamiquement possible, en fonction de la température et de la pression partielle en  $\text{H}_2$ . Toutefois, à l'échelle nanométrique, cette température est certainement inférieure compte tenu de la plus haute réactivité des NP. Ainsi, un premier recuit a été effectué à  $75^\circ\text{C}$  durant 1 heure mais aucune évolution nette

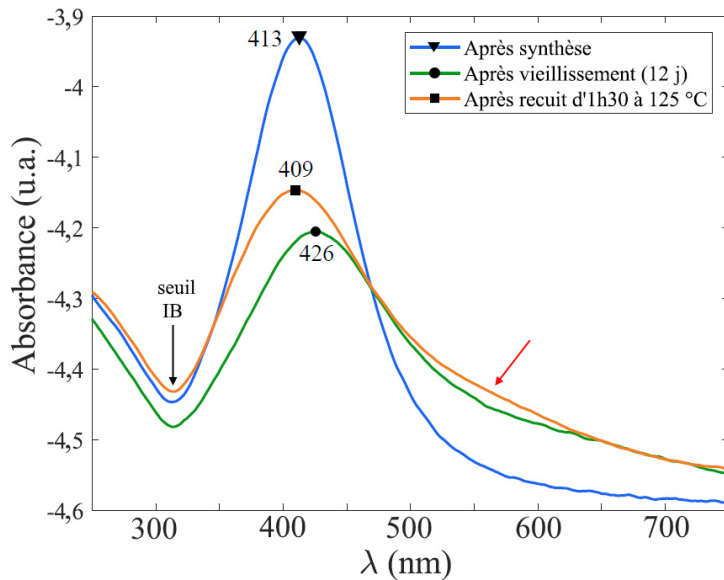


FIGURE 4.11 – Spectre d’absorbance de NP d’argent ( $\phi = 3,9$  nm) incorporées dans une matrice de silice, mesuré après la synthèse (■), après 12 jours de mise à l’air libre (●) et un recuit d’1h30 sous atmosphère d’H<sub>2</sub> à 125 °C (□)

n’a été observée dans le spectre d’absorption. C’est pourquoi un second recuit a été réalisé à 125 °C pendant 1h30. C’est le spectre correspondant à ce recuit uniquement qui est tracé sur la FIGURE 4.11 (courbe orange). Après la synthèse, la RPSL des NP d’argent est relativement fine et intense avec un maximum à  $\lambda_{RPS,1} = 413 \pm 1$  nm. La remontée inter-bande entre 320 et 250 nm, spécifique de l’argent, est bien présente. Lors du vieillissement, la RPSL s’atténue et se décale vers le rouge :  $\lambda_{RPS,2} = 426 \pm 2$  nm. Après recuit, la RPSL gagne en intensité mais demeure large. Elle se décale vers le bleu pour atteindre  $\lambda_{RPS,3} = 409 \pm 2$  nm. Une légère « bosse » (repérée par la flèche rouge) apparaît entre 500 et 600 nm.

On peut interpréter les spectres en postulant qu’après la synthèse, une faible partie des agrégats est partiellement oxydée. En effet, la présence d’un vide secondaire dans l’enceinte de dépôt ne stoppe pas les processus d’oxydation. Par ailleurs, le dépôt fut assez long (6h30), entrecoupé de périodes de nettoyage du barreau, si bien que l’échantillon est resté plusieurs jours dans l’enceinte. Lors du vieillissement, l’argent s’oxyde en surface en Ag<sub>x</sub>O ( $1 \lesssim x \lesssim 2$ ). La présence d’une coque d’oxyde entre le cœur métallique de la NP et le milieu extérieur aura pour conséquence un déplacement vers le rouge de la RPSL (indice effectif de l’oxyde supérieur à celui de la matrice de silice) ainsi qu’une atténuation et un élargissement de la résonance à cause du caractère partiellement absorbant de l’oxyde (partie imaginaire de l’indice de réfraction non nulle). De plus, il est possible qu’un phénomène de migration des NP suivi de coalescence ait lieu, ce qui aurait également pour effet d’élargir le plasmon. Enfin, lors du recuit, on observe le décalage attendu vers le bleu de la RPS, conséquence de la réduction. Ces mesures sont cohérentes avec les simulations numériques de la FIGURE 4.12, où sont calculés les coefficients d’absorption d’une NP d’argent qui s’oxyde progressivement (augmentation de l’épaisseur  $e_{Ag_xO}$  de la couche d’oxyde). La comparaison entre les mesures et les calculs suggère que l’épaisseur de la couche d’oxyde formée au bout de 12 jours est très faible ( $\lesssim 0,5$  nm, ce qui correspond à une



monocouche d'oxyde) et que donc seuls les atomes de surface sont *a priori* oxydés, ce qui est difficilement observable en MET-HR.

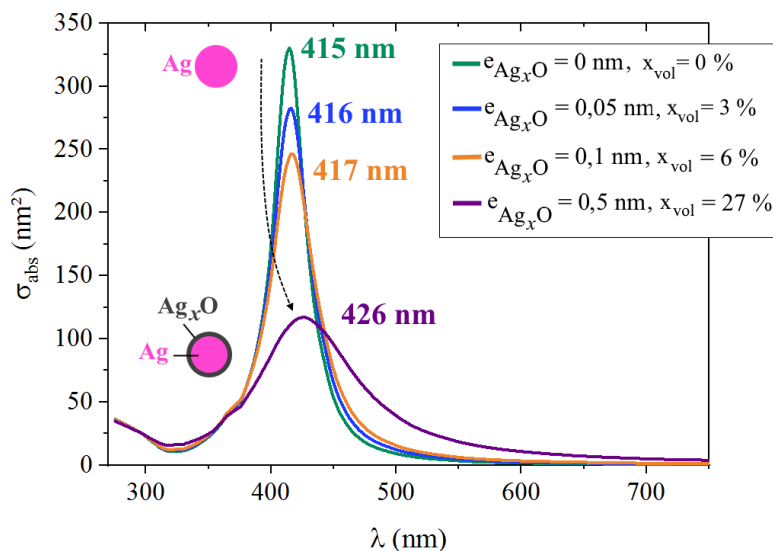


FIGURE 4.12 – Simulation montrant l’effet de l’apparition d’une couche d’ $\text{Ag}_x\text{O}$  de diverses épaisseurs sur la RPSL d’une NP d’argent.

La bosse que l’on observe FIGURE 4.11 (flèche rouge) peut être due à la signature optique des NP qui ont coalescé : deux agrégats qui coalescent forment une NP allongée, ce qui induit l’apparition d’une seconde résonance plasmon (longitudinale) décalée vers les grandes longueurs d’onde. Des simulations numériques réalisées sur une NP ellipsoïdale ayant un rapport d’aspect de 2 (correspondant à deux NP ayant coalescé) vont dans ce sens avec cette seconde RPSL aux alentours de 550 nm. Dans le même temps, ce phénomène décale vers le bleu la RPSL « principale », ce qui pourrait également expliquer que la RPSL de la courbe orange soit décalée vers les courtes longueurs d’onde (409 nm) par rapport à celle de la courbe bleue (413 nm).

En ajoutant de l’aluminium ou de l’indium, qui possèdent respectivement une RPSL aux alentours de 193 et 225 nm, on souhaite ainsi parvenir à décaler la RPSL des nano-alliages Ag-In et Ag-Al en-deçà de 400 nm. Dans les études suivantes nous garderons à l’esprit qu’à l’échelle nanométrique, l’argent s’oxyde, tout comme l’aluminium ou l’indium, bien que cette cinétique soit plus lente : seuls les atomes d’argent en surface ont le temps d’être oxydés sur la durée de nos expériences.

### 4.3.3 Spectres Ag-Al et Ag-In après synthèse

Plusieurs échantillons de NP Ag-In et Ag-Al piégés en matrice de silice ont été élaborés. Les agrégats Ag-In n’ont pas été triés en taille. Leur diamètre moyen est d’environ 4 nm, avec une dispersion en taille de l’ordre de 80 %. Les échantillons Ag-Al contiennent des agrégats triés en taille. Les diamètres moyens estimés durant les dépôts sont de 4,3 nm, 4,1 nm et 3,8 nm pour les compositions respectives  $\text{Ag}_{25}\text{Al}_{75}$ ,  $\text{Ag}_{50}\text{Al}_{50}$  et  $\text{Ag}_{75}\text{Al}_{25}$  avec une dispersion en taille de l’ordre de 20 %.

Dans un premier temps, l’absorption a été mesurée après synthèse, après une mise

à l'air libre d'une dizaine de minutes. Les résultats expérimentaux, présentés dans la FIGURE 4.13 c) et d), sont comparés à des simulations numériques basées sur la théorie de Mie dans l'approximation dipolaire.

## Ag-In

Les trois spectres d'absorption expérimentaux des agrégats Ag-In possèdent des RPSL larges et peu intenses (à cause des fortes dispersions en taille et en forme présentes dans ces échantillons) mais cependant bien définies. Les positions spectrales des résonances varient de 312 nm à 401 nm lorsque la proportion d'argent augmente et passe de  $x = 25$  à  $x = 75$  (voir la FIGURE 4.13, c). Les résonances obtenues sont situées entre celle de l'indium pur et celle de l'argent pur (pour des NP diluées dans une matrice de  $\text{SiO}_2$ ), ce qui suggère qu'une phase métallique mêlant argent et indium existe au sein des particules. Par ailleurs, le seuil de transitions interbandes se décale légèrement, passant d'environ 250 nm pour  $\text{Ag}_{25}\text{In}_{75}$  à 300 nm pour  $\text{Ag}_{75}\text{In}_{25}$ . Cela corrobore le fait qu'une fraction des atomes d'indium est probablement mélangé à l'échelle atomique avec l'argent, ce qui est cohérent avec les observations en MET. L'alliage formé possède une structure électronique spécifique et « intermédiaire » entre celles de l'indium et l'argent purs.

Ces spectres expérimentaux sont comparés à plusieurs simulations numériques présentées sur la FIGURE 4.13 a). Dans un premier temps, nous avons réalisé des calculs en prenant une géométrie cœur-coquille. Les cœurs  $y$  sont composés de l'alliage  $\text{Ag}_{75}\text{In}_{25}$ , supposément stable d'après le diagramme de phase du système, et en accord avec les observations MET. L'indium restant constitue la coquille (seulement pour  $\text{Ag}_{50}\text{In}_{50}$  et  $\text{Ag}_{25}\text{In}_{75}$ ). Les spectres obtenus sont tracés en pointillé. Ils sont nettement décalés vers le bleu par rapport aux spectres expérimentaux. Ce décalage provient probablement du fait que tout ou une partie de l'indium est en réalité oxydé. Nous avons donc mené d'autres calculs afin de prendre en compte cela.

En trait plein sont représentées des simulations pour des agrégats Ag-In dans une structure « multi-shell » de type  $\text{AgIn@In@In}_2\text{O}_3$ . Nous supposons donc qu'une certaine proportion volumique d'indium est oxydé. La composition atomique du cœur et le taux volumique d'oxydation sont choisis de sorte que les positions spectrales des résonances dans les simulations concordent avec celles des spectres expérimentaux. Cela est possible en considérant que les cœurs sont enrichis en argent (par rapport aux simulations précédentes) et ce, d'autant plus que la proportion totale d'argent augmente. Dans le même temps, les taux d'oxydation volumiques d'In augmentent également. Quantitativement, pour des agrégats de composition  $x = 25$ ,  $x = 50$  et  $x = 75$ , cela correspond à des cœurs composés à 90 %, 92,5 % et 95 % d'argent et des taux d'oxydation volumiques de l'In valant 30 %, 50 % et 85 %, respectivement. Un schéma des différentes NP obtenues est représenté à côté de chaque courbe corres-

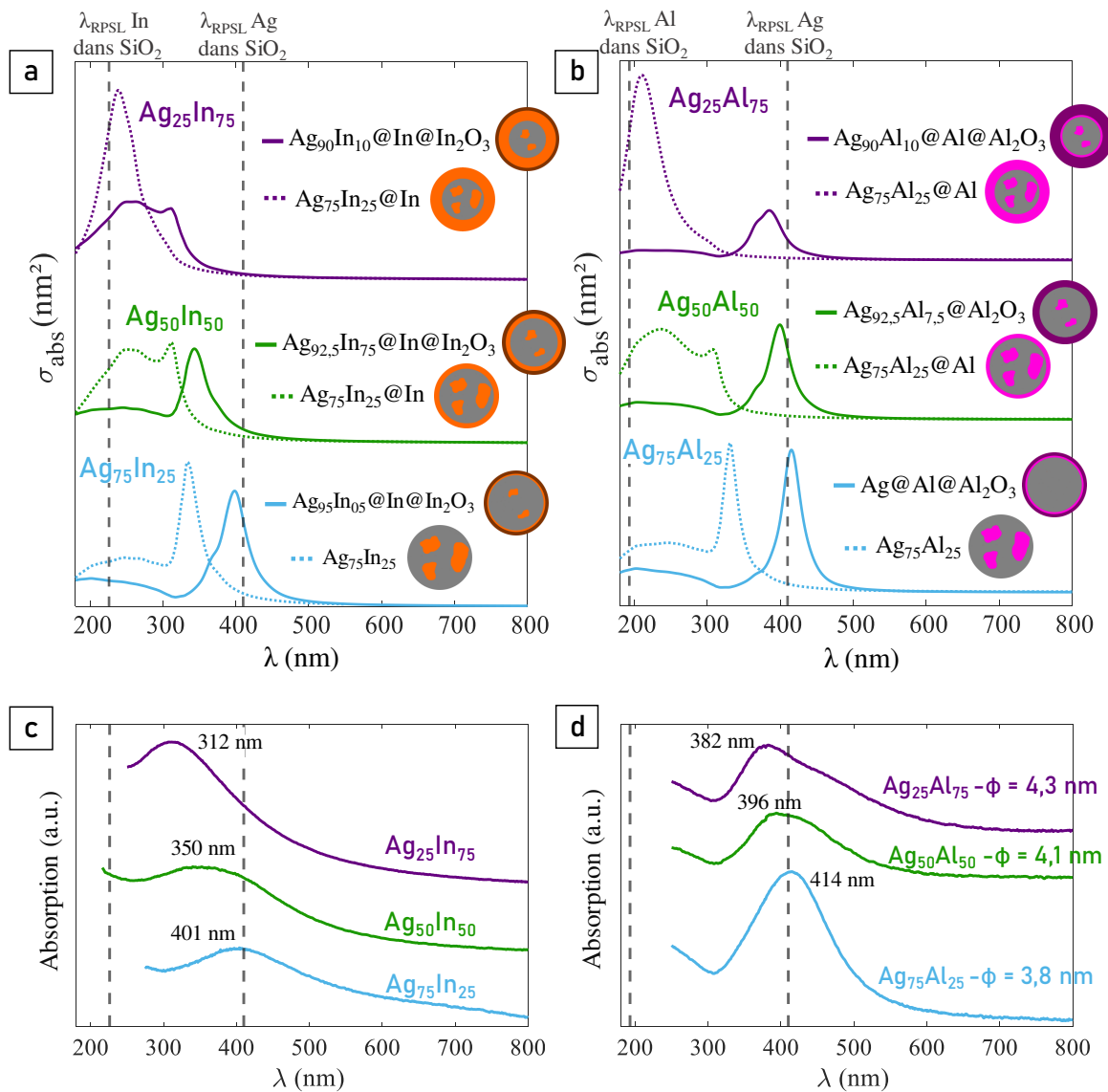


FIGURE 4.13 – Réponses optiques d'agrégats  $\text{Ag}_x\text{In}_{100-x}$  (à gauche) et  $\text{Ag}_x\text{Al}_{100-x}$  (à droite),  $x = 75$  (■),  $x = 50$  (■) et  $x = 25$  (■). Les FIG. c) et d) représentent les spectres expérimentaux des NP piégées dans une matrice de silice. Pour les deux systèmes, plus la proportion de métal trivalent augmente, plus la résonance est décalée vers le bleu. Pour comparaison, les FIG. a) et b) représentent des simulations réalisées dans le cadre de l'approximation dipolaire. Les courbes en pointillé correspondent à des NP contenant 25 % de métal trivalent dans le cœur. Si existant, le surplus de métal trivalent compose une coquille. Dans cette configuration, les résonances sont toujours décalées vers le bleu, comparées aux résonances expérimentales. Pour prendre en compte une probable oxydation de l'aluminium ou de l'indium, nous avons tracé en trait plein les spectres correspondants à des NP « multi-shell », dans lesquelles les cœurs sont enrichis en Ag (entre 90 % et 100 % selon la composition), et les coquilles d'Al ou d'In sont partiellement ou totalement oxydées. Sur la FIG. a), les taux d'oxydation volumiques sont de 30 %, 50 % et 85 % pour  $x = 25$ , 50 et 75 respectivement. Sur la FIG. b), les taux d'oxydation volumiques sont de 97,5 %, 100 % et 95 % pour  $x = 25$ , 50 et 75 respectivement. Ces quantités d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  et d' $\text{In}_2\text{O}_3$  sont ajustées afin d'obtenir le meilleur accord possible avec les positions spectrales des résonances expérimentales. [152]

pondante. Les paramètres quantitatifs susmentionnés, associés aux simulations et aux schémas (composition et rayons des cœurs, épaisseurs des coques, taux d'oxydation volumiques etc.), sont explicités dans la TABLE 4.1.













		Ag-In			Ag-Al		
		Ag <sub>25</sub> In <sub>75</sub>	Ag <sub>50</sub> In <sub>50</sub>	Ag <sub>75</sub> In <sub>25</sub>	Ag <sub>25</sub> Al <sub>75</sub>	Ag <sub>50</sub> Al <sub>50</sub>	Ag <sub>75</sub> Al <sub>25</sub>
état réduit -----	R <sub>coeur</sub>	1,94 nm	2,53 nm	3 nm	2,09 nm	2,62 nm	3 nm
	Composition du cœur	Ag <sub>75</sub> In <sub>25</sub>	Ag <sub>75</sub> In <sub>25</sub>	Ag <sub>75</sub> In <sub>25</sub>	Ag <sub>75</sub> Al <sub>25</sub>	Ag <sub>75</sub> Al <sub>25</sub>	Ag <sub>75</sub> Al <sub>25</sub>
	Épaisseur coque In/Al	1,06 nm	0,47 nm	0 nm	0,91 nm	0,38 nm	0 nm
	R <sub>tot</sub>	3 nm	3 nm	3 nm	3 nm	3 nm	3 nm
	λ <sub>RPSL</sub>	239 nm	311 nm	334 nm	211 nm	307 nm	331 nm
	Schéma						
Etat totalelement ou partiellement oxydé -----	R <sub>coeur</sub>	1,78 nm	2,29 nm	2,68 nm	1,96 nm	2,45 nm	2,73 nm
	Composition du cœur	Ag <sub>90</sub> In <sub>10</sub>	Ag <sub>92,5</sub> In <sub>7,5</sub>	Ag <sub>95</sub> In <sub>05</sub>	Ag <sub>90</sub> Al <sub>10</sub>	Ag <sub>92,5</sub> Al <sub>7,5</sub>	Ag <sub>100</sub>
	Épaisseur coque 1 Al/In	0,96 nm	0,4 nm	0,06 nm	0,04 nm	0 nm	0,01 nm
	Épaisseur coque 2 In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,32 nm	0,37 nm	0,32 nm	1,17 nm	0,67 nm	0,32 nm
	taux d'oxydation volumique In/Al	30%	50%	85%	97,50%	100%	95%
	R <sub>tot</sub>	3,06 nm	3,06 nm	3,06 nm	3,17 nm	3,12 nm	3,06 nm
	λ <sub>RPSL</sub>	311 nm	343 nm	398 nm	385 nm	400 nm	414 nm
	Schéma						

TABLE 4.1 – Tableau listant les paramètres structuraux des NP dont la réponse optique est simulée en FIG. 4.13, ainsi que les longueurs d'onde des résonances plasmon atteintes pour chaque simulation.

Ces simulations suggèrent qu'une certaine fraction de l'indium demeure sous forme métallique dans les NP, quelle que soit leur composition, et que cette fraction est d'autant plus grande que la composition totale de la particule est riche en In. Ainsi, les agrégats Ag<sub>75</sub>In<sub>25</sub> seraient oxydés, même si aucune coque d'oxyde n'est visible sur les images MET (FIGURE 4.5). Cela n'est pas incohérent puisque la spectroscopie optique de plasmon est une technique extrêmement sensible à une légère oxydation surfacique des NP.

En conclusion, les spectres d'absorption expérimentaux de Ag<sub>75</sub>In<sub>25</sub>, Ag<sub>50</sub>In<sub>50</sub> et Ag<sub>25</sub>In<sub>75</sub> exhibent tous les trois des résonances dans l'UV, allant jusqu'à 311 nm pour la dernière composition. Ce résultat, corrélé aux simulations, indique que nous parvenons à maintenir une certaine proportion d'indium métallique dans les particules. Ces mesures optiques présentent donc un bon accord avec les précédentes observations MET.

## Ag-Al

Les spectres d'absorption des NP Ag-Al présentent une RPSL très bien définie grâce au tri en taille effectué durant les dépôts. Toutefois, cette résonance est moins décalée vers le bleu que celles des agrégats Ag-In. Le maximum varie entre 382 nm et 414 nm, à mesure que la proportion d'argent augmente et passe respectivement de

$x = 25$  à  $x = 75$  (FIGURE 4.13, d). Contrairement au système Ag-In, ici le seuil des transitions interbandes demeure à 315 nm, valeur caractéristique de l'argent, quelle que soit la composition des agrégats. Cette observation pourrait indiquer qu'il subsisterait des zones d'argent pur dans les NP.

Les simulations (FIGURE 4.13, b), réalisées selon le même modèle que pour Ag-In, montrent que les spectres associés aux structures cœur@coquille  $\text{Ag}_{75}\text{Al}_{25}@\text{Al}$  non oxydées (courbes en pointillé) sont très éloignés des spectres expérimentaux. Cela suggère que l'aluminium s'est oxydé encore plus rapidement que l'indium lors des quelques minutes passées à l'air libre après la synthèse.

Cela est confirmé en menant des calculs sur des structures de type  $\text{AgAl}@\text{Al}@\text{Al}_2\text{O}_3$ , représentés par les courbes en trait plein sur la FIGURE 4.13, b). Les taux d'oxydation volumiques de l'aluminium permettant de faire correspondre simulations et courbes expérimentales sont plus élevés que ceux d'Ag-In. L'accord est obtenu en considérant que pour  $x = 25, 50$  et  $75$ , les cœurs sont composés à 90 %, 92,5 % et 100 % d'argent et que l'aluminium est oxydé à 97,5 %, 100 % et 95 %, respectivement. Cela est par ailleurs compatible avec les observations MET sur ce système.

Finalement, les mesures optiques réalisées sur les agrégats Ag-Al montrent des RPSL dans le proche UV ce qui suggère qu'une petite quantité d'aluminium métallique existe probablement au sein des NP. Il semble que cette quantité soit moindre que la quantité d'In que l'on parvient à inclure dans les NP Ag-In. Toutefois, le fait que l'on réussisse à conserver une certaine fraction d'aluminium et d'indium sous forme métallique est un résultat encourageant. Dans le futur, nous pouvons espérer augmenter cette proportion en protégeant mieux les particules de l'oxydation. Il est aussi envisageable de parvenir à stabiliser les particules en utilisant d'autres matrices que la silice, ou encore en réalisant des dépôts à chaud. [134, 154]

#### 4.3.4 Spectres Ag-Al et Ag-In après vieillissement

Les spectres optiques d'absorption des agrégats Ag-Al et Ag-In ont été mesurés après que les échantillons ont passé plusieurs jours à l'air libre (FIGURE 4.14, trait plein épais). Pour comparaison, les spectres post-synthèse sont aussi rappelés sur la FIGURE 4.14 (courbes pâles). Pour les agrégats  $\text{Ag}_{50}\text{In}_{50}$  (e) et  $\text{Ag}_{25}\text{In}_{75}$  (f), nous observons un décalage prononcé de la RPSL vers le rouge correspondant à l'oxydation progressive de la coque d'indium. La résonance des agrégats  $\text{Ag}_{75}\text{In}_{25}$  (d) subit seulement une atténuation et un élargissement, ce qui est en accord avec la formation d'une phase stable riche en argent telle que celle que nous avons observée en MET, et une faible oxydation de l'indium en surface, non visible en MET.

Les spectres expérimentaux de Ag-Al (a, b et c, trait plein épais) varient peu, hormis une atténuation de la RPSL pour  $x = 75$  (a). Il est probable qu'une couche d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  se soit formée dès la mise à l'air post-synthèse et ait ensuite passivé la surface

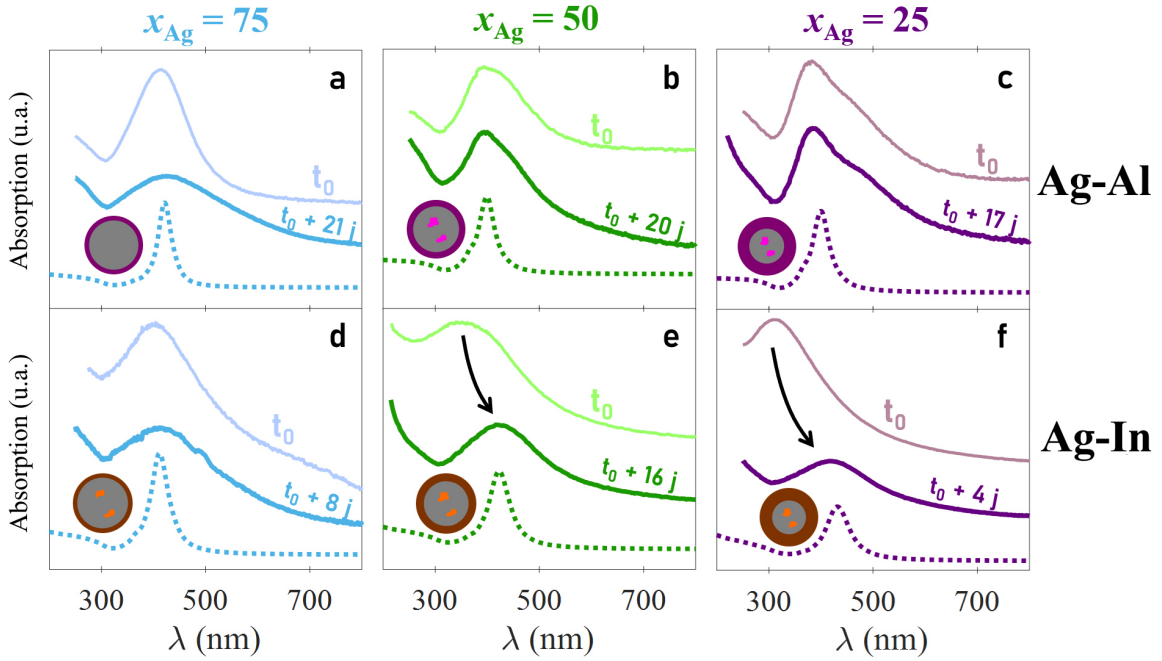


FIGURE 4.14 – Spectres d’absorption de  $\text{Ag}_x\text{Al}_{100-x}$  (a, b, c) et de  $\text{Ag}_x\text{In}_{100-x}$ , pour  $x = 75$  (■),  $x = 50$  (■) et  $x = 25$  (■). Les courbes les plus pâles correspondent aux spectres expérimentaux juste après la synthèse (temps  $t_0$ ) et montrés sur les FIG. 4.13, c) et d) précédentes. Les échantillons ont ensuite été laissés à l’air libre pendant  $n$  jours et leurs spectres expérimentaux ont été enregistrés (temps  $t_0 + n j$ , courbes épaisses continues). Les spectres de Ag-Al (a, b, c) varient peu, hormis une atténuation de la RPSL pour  $x = 75$  (a). Pour les agrégats  $\text{Ag}_{50}\text{In}_{50}$  (e) et  $\text{Ag}_{25}\text{In}_{75}$  (f), nous observons un décalage prononcé de la RPSL vers le rouge, tandis que la résonance de  $\text{Ag}_{75}\text{In}_{25}$  (d) subit seulement une atténuation. En pointillé sont tracés des spectres simulés. Ils sont obtenus en partant des structures partiellement oxydées (exposées sur la précédente figure) sur lesquelles nous oxydons totalement la coque pour simuler le vieillissement. Quantitativement, cela correspond donc à des structures  $\text{AgAl}@Al_2O_3$  avec un cœur composé à 100 % (a), 92,5 % (b) et 90 % (c) d’argent, et à des structures  $\text{AgIn}@In_2O_3$  avec un cœur composé à 95 % (d), 92,5 % (e) et 90 % (f) d’argent. Les coques d’oxyde sont d’autant plus épaisses que les agrégats sont riches en métal trivalent. Dans ces configurations, la position spectrale des RPSL simulées concorde avec celles des spectres expérimentaux post-vieillessement. [152]

des NP, les protégeant d’une oxydation supplémentaire lors du vieillissement.

Les simulations (courbes en pointillé) sont réalisées en supposant que tout l’aluminium ou l’indium qui n’était pas inclus dans le cœur des NP simulées précédemment est cette fois oxydé, suite au vieillissement. Les spectres associés à ces structures,  $\text{AgAl}@Al_2O_3$  et  $\text{AgIn}@In_2O_3$  avec les cœurs riches en argent susmentionnés, présentent une RPSL en accord avec celles des résultats expérimentaux. Bien que le vieillissement provoque une certaine oxydation en surface, les spectres expérimentaux associés aux simulations nous suggèrent qu’il pourrait demeurer une phase alliée, riche en Ag mais contenant une fraction de métal trivalent sous forme métallique, au sein des NP. Pour tenter d’accroître la proportion d’Al ou d’In métallique et d’induire des décalages plus marqués de la RPSL dans l’UV, nous avons réalisé des recuits.

### 4.3.5 Spectres Ag-In après recuit, résultats préliminaires

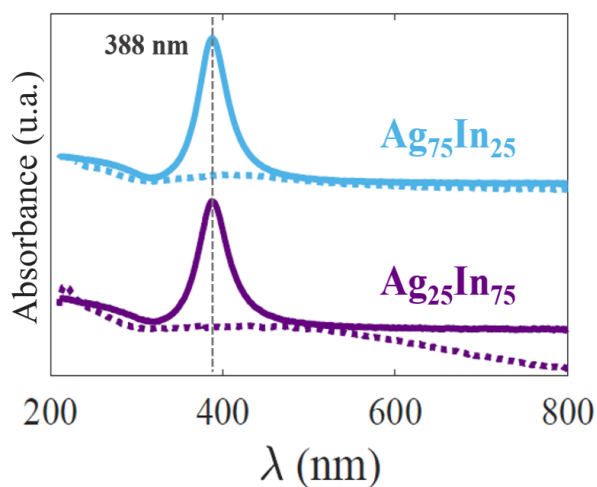


FIGURE 4.15 – Spectres expérimentaux d’absorption de NP  $\text{Ag}_x\text{In}_{100-x}$  pour  $x = 75$  (■) et  $x = 25$  (■) avant recuit (· · ·) et après recuit (—) sous atmosphère réductrice. Les échantillons ont été placés 1h à  $400^\circ\text{C}$  puis 1h à  $600^\circ\text{C}$  en présence d’un mélange gazeux  $\text{Ar}/\text{H}_2$ . [152]

Lors du recuit, en plus d’opérer une réduction, les NP se sphérisent, certaines coalescent et leur cristallinité augmente, ce qui peut expliquer le grand facteur de qualité des résonances obtenues. Étonnamment, les spectres  $\text{Ag}_{25}\text{In}_{75}$  et  $\text{Ag}_{75}\text{In}_{25}$  après recuit sont très similaires, avec des RPSL à nouveau dans le proche UV, bien que les compositions initiales des agrégats soient très différentes.

À ce stade, nous ne pouvons expliquer que qualitativement pourquoi ces agrégats, de compositions initiales différentes, semblent se trouver dans une même configuration chimique après le recuit. En effet, nous avons supposé qu’avant recuit, les agrégats  $\text{Ag}_{75}\text{In}_{25}$  forment un alliage riche en Ag et légèrement oxydé, tandis que les agrégats  $\text{Ag}_{25}\text{In}_{75}$  sont plutôt dans une configuration cœur-coquille  $\text{Ag-In}@ \text{In}_2\text{O}_3$ . Pendant le recuit, il est possible qu’il se produise une restructuration et une réduction de l’oxyde d’indium. Lorsque la proportion d’indium est grande (pour  $x = 25$ ), cette réduction pourrait s’accompagner d’une diffusion des atomes d’indium dans la matrice poreuse. De fait, pour les deux compositions, il ne subsisterait que le cœur allié riche en Ag après le recuit. Les simulations montrent que la présence d’environ 10 % d’indium dans le cœur produit une RPSL vers 388 nm. Un tel mécanisme de restructuration avait déjà été observé durant la réduction de NP Ag-In oxydées, opérée grâce à un microscope électronique environnemental. [42] L’explication de ce phénomène reste à éclaircir car en particulier, ce comportement n’avait pas été observé sur les agrégats  $\text{Ag}_{50}\text{In}_{50}$ , pour lesquels un recuit à  $600^\circ\text{C}$  avait été réalisé (voir la FIG. 3.15). [40] Les différences dans les durées de vieillissement des échantillons peuvent expliquer les différences de comportement observées. En effet, les recuits de la FIG. 4.15 ont été réalisés plus de 2 ans après la synthèse des échantillons  $\text{Ag}_{25}\text{In}_{75}$  et  $\text{Ag}_{75}\text{In}_{25}$ , tandis

Les échantillons  $\text{Ag}_{25}\text{In}_{75}$  et  $\text{Ag}_{75}\text{In}_{25}$  précédents ont continué à vieillir durant deux ans. À l’issue de cela, la RPSL n’est quasiment plus visible (courbes en pointillé sur la FIGURE 4.15). Les échantillons ont ensuite été recuits durant 1h à  $400^\circ\text{C}$  puis 1h supplémentaire (d’affilée) à  $600^\circ\text{C}$ , en présence d’un mélange gazeux  $\text{H}_2\text{-}5\%/\text{Ar-}95\%$ . Les spectres mesurés après ce recuits sont représentés en trait plein sur la FIGURE 4.15.

que le recuit à 600 ° C sur  $\text{Ag}_{50}\text{In}_{50}$  a été fait dans les mois qui ont suivi sa synthèse. À l'issue d'un vieillissement de plusieurs années, les systèmes  $\text{Ag}_{25}\text{In}_{75}$  et  $\text{Ag}_{75}\text{In}_{25}$  se sont peut-être restructurés dans une forme plus ségréguée qu'un cœur-coquille (*e.g.* Janus), ne permettant plus de réincorporer l'indium dans l'argent lors d'un recuit.

Il faut noter que plusieurs mois après le recuit, les deux échantillons  $\text{Ag}_{25}\text{In}_{75}$  et  $\text{Ag}_{75}\text{In}_{25}$  possèdent toujours quasiment le même spectre d'absorption, avec une RPSL qui s'est décalée à 404 nm, signe d'une oxydation partielle. Des mesures complémentaires doivent donc être réalisées, notamment en terme de caractérisation des NP après recuit. Pour cela, nous envisageons de faire des recuits équivalents sur des substrats adaptés à la MET.

### 4.3.6 Spectres Ag-Al après recuit

Plusieurs recuits ont été réalisés sur les divers échantillons Ag-Al. Tout d'abord, un premier recuit de 400 ° C réalisé pour les trois compositions est présenté. Ensuite, nous avons étudié l'impact de la durée et de la température des recuits sur les spectres optiques de certains échantillons.

#### A) Recuits à 400 ° C

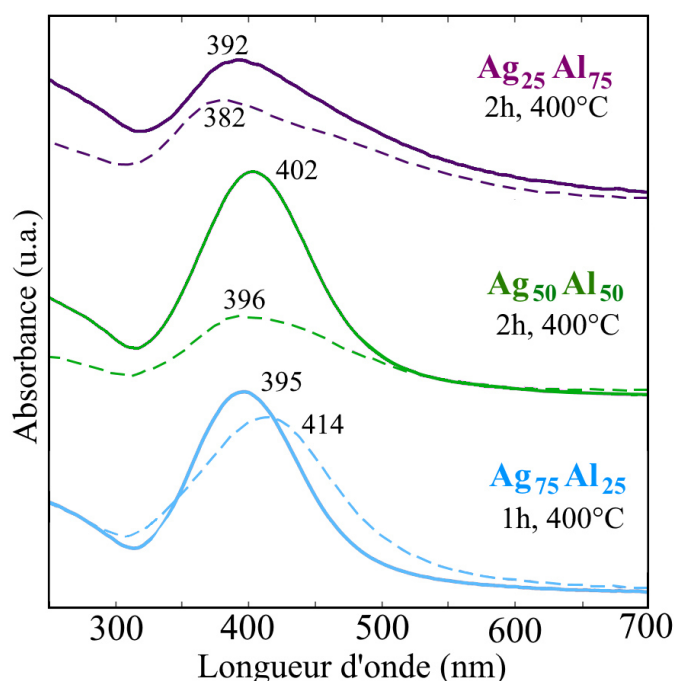


FIGURE 4.16 – Spectres expérimentaux d'agrégats  $\text{Ag}_{25}\text{Al}_{75}$  -  $\phi = 4,3$  nm (■),  $\text{Ag}_{50}\text{Al}_{50}$  -  $\phi = 4,1$  nm (■) et  $\text{Ag}_{75}\text{Al}_{25}$  -  $\phi = 3,8$  nm (■), dilués en matrice de silice, après synthèse (- -) ou après un recuit (—) sous atmosphère réductrice ( $\text{H}_2/\text{Ar}$ ) à 400 ° C durant 1h ou 2h.

À l'issue de ce premier recuit, nous constatons à partir de la FIGURE 4.16 que les trois spectres d'absorption ont gagné en intensité, et que ceux de  $\text{Ag}_{50}\text{Al}_{50}$  et  $\text{Ag}_{75}\text{Al}_{25}$  se sont affinés. Cela suggère qu'une réduction a bien eu lieu. Étonnamment, les positions spectrales des RPSL de  $\text{Ag}_{50}\text{Al}_{50}$  et  $\text{Ag}_{25}\text{Al}_{75}$  ne se sont pourtant pas décalées vers le bleu. Il est probable qu'en plus d'une réduction de l'aluminium se produisent des restructurations au sein des NP. Notamment, le processus de sphérisation qui a



probablement lieu durant les recuits influe sur le plasmon. [113] Tout ceci est, avec ces seules données optiques, difficile à modéliser et à interpréter. Par ailleurs, le choix du couple (durée, température) étant relativement empirique, il est possible que nous n'ayons réduit que très partiellement les particules. De ce fait, nous avons réalisé des recuits plus longs et à plus hautes températures afin de voir comment le plasmon est modifié.

### B) Effet de la durée des recuits

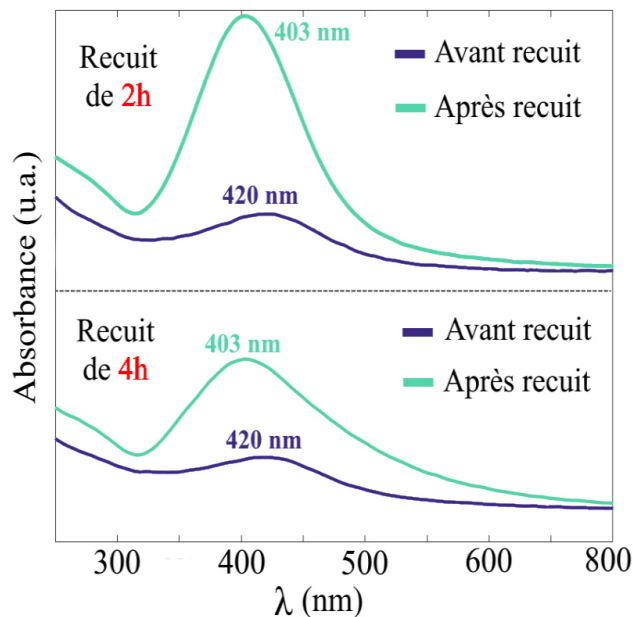


FIGURE 4.17 – Spectres expérimentaux d’absorption de NP  $\text{Ag}_{50}\text{Al}_{50}$  -  $\phi = 4,1$  nm en matrice de  $\text{SiO}_2$  avant et après un recuit sous  $\text{H}_2/\text{Ar}$  de 2h et un recuit de 4h, à  $400^\circ\text{C}$ . Les spectres sont similaires.

Nous avons réalisé un second recuit, d’une durée de 4h à  $400^\circ\text{C}$  sur l’échantillon de NP  $\text{Ag}_{50}\text{Al}_{50}$  piégées dans  $\text{SiO}_2$ . Ce recuit fait suite au premier recuit de 2h à  $400^\circ\text{C}$ . Entre temps, l’échantillon a vieilli 12 jours à l’air libre. Le comportement des NP suite aux 2 recuits est très similaire. Dans la suite, seuls des recuits courts (1h30 ou 2h) ont donc été effectués. Le fait que les mesures optiques soient semblables après deux cycles « recuit - oxydation » montre que les NP ne subissent pas de restructuration irréversible vers un état final immuable ; *a priori*, nous parvenons ici à réduire l’aluminium de manière reproductible. Cela est encourageant, car la possibilité de mieux protéger les NP de l’oxydation permet d’envisager de

bloquer les NP dans l’état « réduit » et de maintenir la RPSL dans l’UV. Enfin, les spectres étant presque identiques, on peut penser que le second recuit n’a pas endommagé de façon critique les NP et qu’elles restent dans une configuration proche de celle dans laquelle elles étaient à l’issue du premier recuit. Nous avons ainsi postulé que nous pouvions opérer d’autres recuits sur cet échantillon (ainsi que sur les autres) pour voir l’évolution du plasmon en chauffant les NP à plus haute température.

### C) Effets de la température des recuits

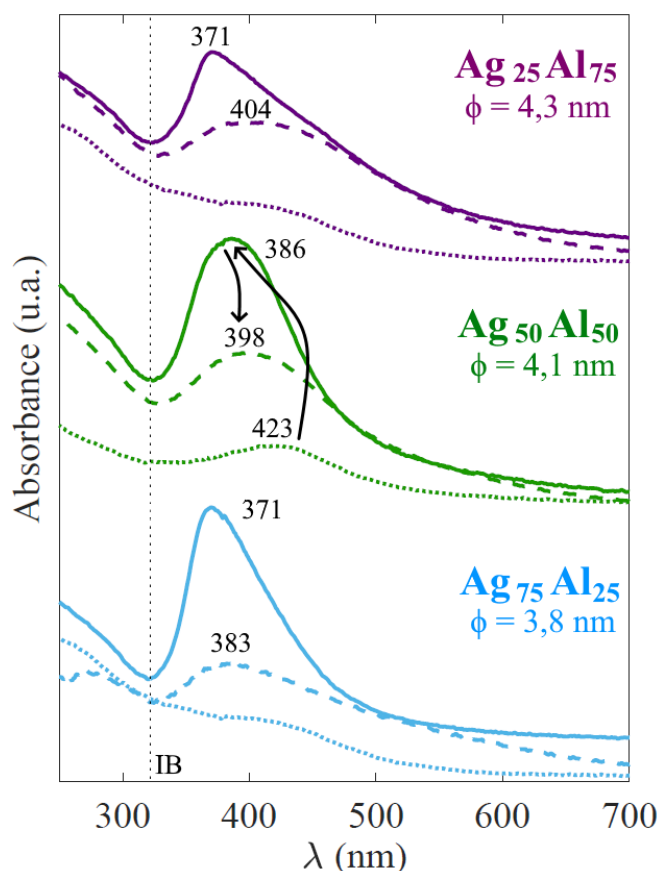


FIGURE 4.18 – Spectres expérimentaux d'agrégats  $\text{Ag}_{25}\text{Al}_{75}$  (■),  $\text{Ag}_{50}\text{Al}_{50}$  (■) et  $\text{Ag}_{75}\text{Al}_{25}$  (■), dilués en matrice de silice, avant recuit (· · ·), juste après un recuit de 1h30 à  $500^\circ\text{C}$  (—) et après respectivement 11 mois, 10 mois et 47 jours de vieillissement (- - -).

Depuis les précédents recuits opérés à  $400^\circ\text{C}$ , les échantillons  $\text{Ag}_{25}\text{Al}_{75}$ ,  $\text{Ag}_{50}\text{Al}_{50}$  et  $\text{Ag}_{75}\text{Al}_{25}$  ont vieilli à l'air libre durant respectivement 11 mois, 10 mois et 47 jours. Cela a entraîné la quasi-totale oxydation des agrégats, qui ne présentent presque plus de RPSL (courbes en pointillé de la FIGURE 4.18). Immédiatement après ces mesures, nous avons réalisé un recuit de 1h30 à  $500^\circ\text{C}$  des échantillons. Cela s'est avéré extrêmement efficace pour recouvrer la RPSL des agrégats dans l'UV proche (courbes en trait plein). Les NP  $\text{Ag}_{25}\text{Al}_{75}$  et  $\text{Ag}_{75}\text{Al}_{25}$  présentent un plasmon de forme étonnante, asymétrique et un peu « triangulaire », par opposition aux résonances présentées jusque là. La présence d'aluminium métallique, en tant que métal trivalent, augmente la densité d'électrons libres présents et donc la fréquence plasma, ce qui conduit à un décalage vers le bleu de la résonance (voir l'ÉQU. 2.29). Le couplage entre la résonance plasmon et le continuum d'absorption des transitions IB peut alors donner naissance à une résonance possédant un profil dissymétrique de type Fano, fortement localisée au voisinage du seuil des transitions IB. [155]

Le tableau ci-dessous dresse le bilan des valeurs des positions spectrales des RPSL atteintes expérimentalement après les synthèses, les recuits à 400 ° C et les recuits à 500 ° C des trois échantillons d'agrégats Ag-Al :

	Post-synt.	recuit 400°C	recuit 500°C
Ag <sub>75</sub> Al <sub>25</sub>	414 nm	385 nm	370 nm
Ag <sub>50</sub> Al <sub>50</sub>	396 nm	402 nm	386 nm
Ag <sub>25</sub> Al <sub>75</sub>	382 nm	392 nm	371 nm

Nous constatons que le recuit à 500 ° C est plus efficace que celui à 400 ° C ; il permet d'atteindre des résonances situées jusqu'à 371 nm, ce qui est plus bas que les résonances atteintes par les échantillons Ag<sub>25</sub>In<sub>75</sub>, et Ag<sub>75</sub>Al<sub>25</sub> après recuit (388 nm). Toutefois, cela reste dans l'UV proche, contrairement à ce qui pouvait être espéré.

Les courbes en tirets de la FIGURE 4.18 sont les spectres des agrégats Ag<sub>25</sub>Al<sub>75</sub>, Ag<sub>50</sub>Al<sub>50</sub> et Ag<sub>75</sub>Al<sub>25</sub>, respectivement 3 mois, 14 jours et 7 mois après le recuit. Même après ce recuit, durant lequel nous sommes parvenus vraisemblablement à remélanger partiellement de l'aluminium métallique avec l'argent, les agrégats ne demeurent pas dans une configuration stable dans le temps.

#### D) Recuits supplémentaires sur Ag<sub>50</sub>Al<sub>50</sub>

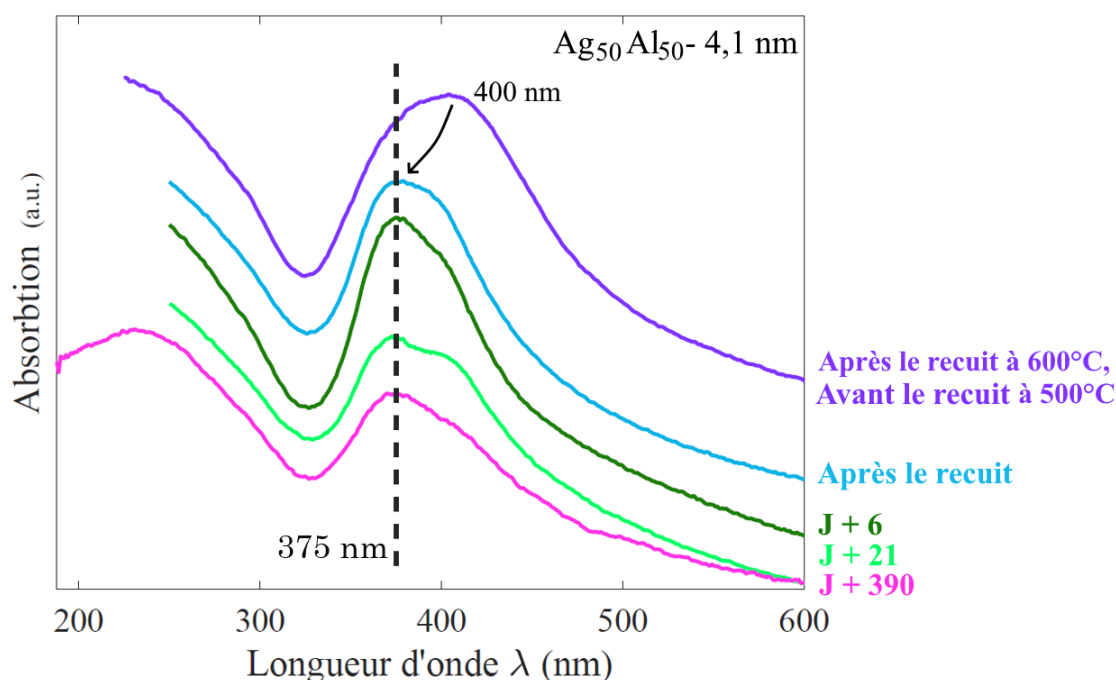


FIGURE 4.19 – Spectres d'absorption expérimentaux d'absorption d'agrégats Ag<sub>50</sub>Al<sub>50</sub> -  $\phi = 4,1$  nm en matrice de SiO<sub>2</sub> avant recuit, et après un second recuit à 500 ° C (1h30) puis après plusieurs jours de vieillissement.

Afin d'évaluer à partir de quelle température nous dégradons les agrégats, nous avons opéré un recuit à 600 °C durant 1h30 sur l'échantillon  $\text{Ag}_{50}\text{Al}_{50}$ . Partant du spectre avant recuit correspondant au spectre vert en tirets de la FIGURE 4.18 (RPSL vers 398 nm), nous n'avons pas observé de changement significatif, la résonance gagnant légèrement en intensité et restant à une position spectrale très similaire, aux alentours de 400 nm (spectre violet de la FIG. 4.19).

À toute fin exploratoire, nous avons, sur ce même échantillon, réalisé un second recuit à 500 °C durant 1h30. Les résultats sont présentés sur la FIGURE 4.19. Suite au premier recuit à 600 °C et avant le second à 500 °C, le spectre possède un plasmon vers 400 nm (courbe violette). Suite au recuit à 500 °C, le plasmon se décale dans l'UV, vers 375 nm. Il est difficile d'expliquer pourquoi le premier recuit à 600 °C n'a pas réussi à décaler la résonance alors que celui-ci le permet. En outre, le plasmon s'avère particulièrement stable puisque plus d'un an après (courbe rose), il est encore bien présent, toujours dans l'UV ; l'échantillon est visuellement encore très coloré.

Dans cette dernière mesure, la plus récente, nous avons choisi d'ôter les polariseurs présents dans le spectrophotomètre (voir la SECTION 3.2), afin de pouvoir descendre jusqu'à 188 nm en longueur d'onde. Cela a permis de faire apparaître un second pic d'absorption dans l'UV profond, vers 236 nm. L'interprétation de ce pic n'est pas évidente ; il pourrait évoquer une structure plutôt ségréguée (spectre présentant deux résonances) dans laquelle il existerait une phase alliée robuste vis-à-vis de l'oxydation. Rappelons le riche historique de cet échantillon : synthèse, 20 jours de vieillissement, recuit (2h, 400 °C), 12 jours de vieillissement, recuit (4h, 400 °C), 10 mois de vieillissement, recuit (1h30, 500 °C), 7 jours de vieillissement, recuit (1h30, 600 °C), 3 mois de vieillissement, second recuit de 1h30 à 500 °C, vieillissement en cours (> 1 an). Suite à ces multiples expériences, il est très difficile d'avoir une idée d'à quoi ressemble les agrégats, tant du point de la composition chimique que de la structure.

Enfin, un recuit à 700 °C a été effectué sur un vieil échantillon  $\text{Ag}_{75}\text{Al}_{25}$ . Il semblerait que nous commençons à détériorer les agrégats à cette température, cette dernière étant alors plus élevée que la température de fusion de l'aluminium massif (660 °C). Par ailleurs selon le diagramme de phase, d'autres transitions de phase peuvent se faire à cette température, compliquant nettement les interprétations.

En conclusion, les mesures optiques réalisées sur le système Ag-Al ont montré que les agrégats exhibaient une RPSL plutôt intense et située dans l'UV. La position de la résonance est d'autant plus dans l'UV que la proportion d'aluminium augmente. Des recuits, opérés à 500 °C ou 600 °C montrent que les RPSL peuvent atteindre jusqu'à 370 nm. De manière générale, les agrégats formés ne sont pas stables dans le temps, notamment à cause de l'oxydation de l'aluminium. Des mesures complémentaires seront à réaliser, en particulier pour essayer de reproduire et d'expliquer la stabilité du plasmon à 375 nm des agrégats  $\text{Ag}_{50}\text{Al}_{50}$  décelée lors de la dernière série de me-

tures. Dans le futur, les spectres pourront être avantageusement acquis jusqu'à 188 nm.

Qualitativement sur ce système, les mesures optiques et de microscopie vont dans le même sens : une certaine quantité d'aluminium métallique est présente dans les NP. Ce système est toutefois beaucoup plus difficile à étudier que Ag-In avec ces seuls outils de caractérisation. Afin d'obtenir des informations plus quantitatives, nous avons mis en œuvre en fin de thèse deux autres techniques de caractérisation chimique : le GIWAXS et l'XPS *in situ*. Le GIWAXS doit permettre de sonder l'environnement local des atomes d'argent et donc de différencier une structure ségrégée d'une structure alliée. L'XPS *in situ*, réalisable depuis quelques mois, permet de sonder l'état d'oxydation de l'aluminium (ou de l'indium) des NP avant leur mise à l'air.

## 4.4 Étude par des techniques de caractérisation chimique

### 4.4.1 Mesure par GIWAXS

Nous avons réalisé des expériences de GIWAXS sur des échantillons comportant des agrégats de diverses compositions : Ag pur, Ag<sub>75</sub>Al<sub>25</sub>, Ag<sub>50</sub>Al<sub>50</sub> et Ag<sub>25</sub>Al<sub>75</sub>, protégés par du carbone amorphe et déposés sur un substrat de silicium. La FIGURE 4.20 présente les spectres lissés obtenus.

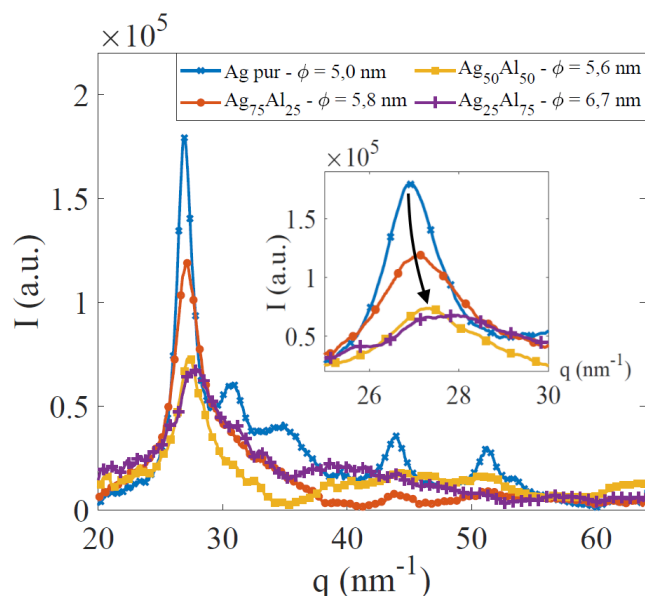


FIGURE 4.20 – Spectres GIWAXS obtenus pour des agrégats de composition Ag<sub>x</sub>Al<sub>100-x</sub> pour  $x = 100$  (courbe bleue),  $x = 75$  (courbe orange),  $x = 50$  (courbe jaune) et  $x = 25$  (courbe violette). [156]

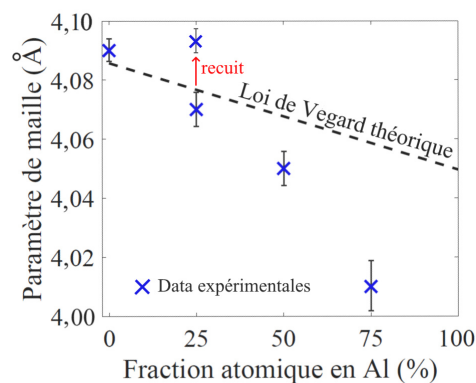


FIGURE 4.21 – Évolution du paramètre de maille  $a$  des agrégats Ag-Al en fonction de la proportion d'aluminium et comparaison avec la loi de Vegard théorique. [156]

Tout d'abord, le spectre des NP d'argent pur comporte de nombreux pics bien définis à  $q \simeq 27 \text{ nm}^{-1}$  (pic (111)),  $31 \text{ nm}^{-1}$  (pic (200)),  $44 \text{ nm}^{-1}$  (pic (220)) et  $q \simeq 51 \text{ nm}^{-1}$

(pic (311)). C'est le signe d'un très bon ordre cristallin à l'échelle atomique dans ces agrégats. L'intensité relative du pic secondaire (200) par rapport au pic principal (111) montre toutefois que des défauts (*e.g.* des macles) sont présents. L'ajout d'aluminium crée du désordre : seul subsiste le pic principal aux alentours de  $q \simeq 27 \text{ nm}^{-1}$ , d'intensité d'autant plus faible et de largeur d'autant plus grande que la proportion d'aluminium est importante. Par ailleurs, l'alumine cristallisée présente un pic vers  $39 \text{ nm}^{-1}$ . Nous retrouvons ce pic notamment dans le spectre  $\text{Ag}_{25}\text{Al}_{75}$  et, dans une moindre mesure, dans le spectre  $\text{Ag}_{50}\text{Al}_{50}$ . Les agrégats  $\text{Ag}_{75}\text{Al}_{25}$  semblent moins oxydés. Le carbone amorphe semble donc protéger partiellement les agrégats de l'oxydation mais ne l'empêche pas totalement.

Nous observons également que ce pic principal se décale vers les grandes valeurs de  $q$  lorsque  $x$  diminue, signe que le paramètre de maille  $a$  dans les agrégats diminue lorsque la proportion d'aluminium augmente. Cela montre ainsi que de l'aluminium métallique, de paramètre de maille ( $4,0496 \text{ \AA}$ ) légèrement inférieur à celui de l'argent ( $4,0857 \text{ \AA}$ ), s'insère dans les cœurs et se mélange à l'échelle atomique avec l'argent. [157]

Sur la FIGURE 4.21 est tracée l'évolution du paramètre de maille CFC dans les agrégats en fonction de la fraction atomique en aluminium. Pour comparaison, est tracée également la loi de Vegard théorique associée au mélange Ag-Al. Cette loi empirique énonce que le paramètre de maille d'une solution solide formée par deux composés est approximativement égal à la moyenne atomique pondérée des paramètres de maille des deux composés purs. Les valeurs expérimentales obtenues par GIWAXS s'écartent de cette loi, surtout pour les fortes proportions d'aluminium. Il y a un effet de compression : pour les compositions  $\text{Ag}_{50}\text{Al}_{50}$  et  $\text{Ag}_{25}\text{Al}_{75}$ , les paramètres de maille déduits des mesures GIWAXS sont inférieurs à celui de l'aluminium pur. Ce phénomène pourrait s'expliquer par la présence de la coque d'alumine qui enveloppe les cœurs métalliques et pourraient induire ces contraintes de compression latérales sur les agrégats de ces compositions, riches en Al.

Enfin, un recuit a été réalisé sur les agrégats  $\text{Ag}_{75}\text{Al}_{25}$  à  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ , sous vide primaire, durant 1h. Suite à cela, le pic principal s'est décalé :  $a = 4,095 \text{ \AA}$  après recuit, au lieu de  $a = 4,07 \text{ \AA}$  avant le recuit. Nous retrouvons donc une valeur du paramètre de maille proche de l'argent pur. De plus, le pic à  $q \simeq 39 \text{ nm}^{-1}$  caractéristique de l'alumine, absent avant le recuit, apparaît après le recuit. Il est probable que l'aluminium ait démixé et se soit oxydé. Toutefois, ce résultat n'est pas forcément transposable à ce qu'il se passe lorsque nous effectuons des recuits sur des échantillons pour l'optique. En effet, les agrégats ne sont ici pas noyés dans une matrice de silice. Par ailleurs, le recuit n'a pas été réalisé en présence de dihydrogène mais sous vide primaire, donc en présence d'un peu de dioxygène. Enfin, les dépôts d'agrégats à destination des mesures GIWAXS sont bien plus denses (afin d'avoir suffisamment de matière, donc de signal) que les dépôts pour l'optique où les agrégats sont isolés. En conséquence, le recuit a

pu provoquer la coalescence des agrégats.

D'autres mesures ont également été effectuées (GISAXS, GIWAXS anomal) et sont actuellement en cours de traitement. Le GISAXS nous permettra d'obtenir des informations sur la taille des agrégats que nous avons formés. Nous pourrions par exemple savoir si durant leur recuit, les agrégats  $\text{Ag}_{75}\text{Al}_{25}$  ont coalescé. Le GIWAXS anomal permettrait d'obtenir des renseignements sur l'environnement chimique, en tirant profit de la forte variation du facteur atomique de diffusion des éléments (effet anomal) près de leur seuil d'absorption.

#### 4.4.2 Mesure par XPS

En complément des méthodes de caractérisation précédentes, il a été possible en fin de thèse de réaliser des mesures XPS *in situ* sur des agrégats  $\text{Ag}_{50}\text{Al}_{50}$ . Les expériences ont été faites en utilisant la raie  $K\alpha$  de l'aluminium. Un substrat de silicium est préalablement recouvert d'une couche de 10 nm de carbone amorphe avant de déposer les agrégats, de sorte que, sur ces scans de référence (sans agrégats), seul apparaisse le pic du carbone à 284,4 eV (pas de pic de silicium, ni de pic d'oxygène). Plusieurs séries d'expériences ont été faites sur des dépôts plus ou moins fins et des agrégats (non triés) en moyenne plus ou moins gros (de l'ordre de quelques nanomètres de diamètre). Il s'agit pour l'instant de résultats préliminaires généraux.

Sur tous les échantillons, nous observons deux pics pour la transition Al 2p : l'un à 73,1 eV correspond à de l'aluminium métallique (liaisons Al-Al) et l'autre aux alentours de 75 eV associé à l'aluminium oxydé (liaisons Al-O). L'intensité relative de ces deux pics évolue dans le temps. Ainsi, juste après le dépôt, l'aluminium présent est majoritairement métallique (à un peu plus de 50 %). Cependant et malgré le vide très poussé présent dans l'enceinte (quelques  $10^{-10}$  mbar), l'aluminium s'oxyde au fil des heures. Ces résultats sont illustrés par les spectres de la FIGURE 4.22.

Il y a donc un compromis à trouver lors de l'acquisition entre faire des scans rapides plutôt bruités mais significatifs du taux d'oxydation à un instant bien défini, ou bien faire des scans plus longs, comportant plus de signal, mais durant lequel le taux d'oxydation a évolué entre le début et la fin de la mesure.

Les spectres XPS montrent que l'argent ne s'oxyde pas dans l'enceinte UHV, même après plusieurs jours. À la vue des premiers résultats, il nous semblerait que le pic d'Ag  $3d_{5/2}$  soit légèrement décalé (369 eV) par rapport au pic attendu pour l'argent pur métallique massif (368,4 eV), dans les cas où les agrégats sont en moyenne plus gros. En outre, ce pic semble se décaler vers cette valeur de l'Ag pur au fur et à mesure que l'aluminium s'oxyde avec le temps. Cela pourrait être le signe qu'initialement l'argent est partiellement allié à l'aluminium, au moins dans les plus gros agrégats. Ceci pro-

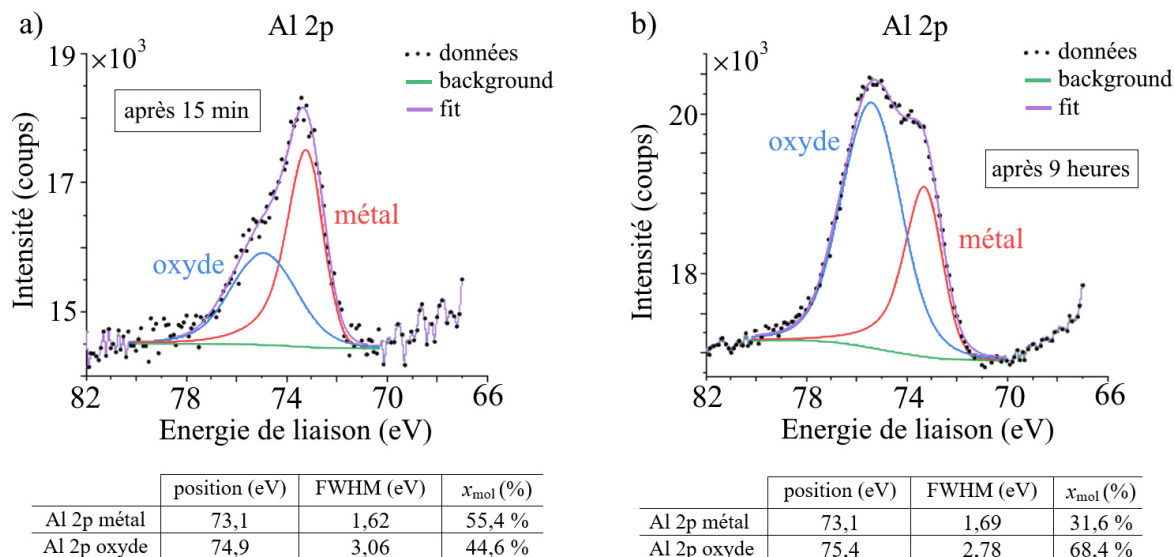


FIGURE 4.22 – Mesures XPS effectuées sur un échantillon de NP  $Ag_{50}Al_{50}$  non triées en taille et réalisées 15 min (a) ou 9 heures (b) après le dépôt, l'échantillon étant laissé sous  $10^{-10}$  mbar. Initialement majoritaire, l'aluminium métallique s'oxyde au fil des heures, même sous ultra-vide. [156]

vient d'observations tout à fait préliminaires et doit être confirmé dans les prochains mois.

Au bilan, ces expériences XPS nous permettent d'affirmer que l'on parvient à synthétiser les agrégats Ag-Al dans un état majoritairement métallique en sortie de source. Le léger shift du pic de l'Ag pourrait être le signe d'un alliage qui démixe partiellement suite à l'oxydation de l'aluminium *in situ* mais surtout lors de la mise à l'air libre des échantillons. Il se pose donc la question de savoir ce qu'il advient de l'aluminium métallique restant lors de la mise à l'air et notamment l'efficacité de la protection de nos dépôts par de la silice ou du carbone.

## 4.5 Résumé

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés optiques d'agrégats  $Ag_xAl_{100-x}$  et  $Ag_xIn_{100-x}$  ( $x = 75, 50$  et  $25$ ) incorporés dans une matrice de silice, en lien avec leurs propriétés structurales analysées par MET, XPS et GIWAXS.

Les mesures XPS démontrent que les agrégats sont dans un état initial peu oxydé lors de leur fabrication dans la source UHV. C'est une fois mis à l'air que l'oxydation partielle du métal trivalent a lieu de manière plus significative, surtout pour  $x = 75$ .

Les agrégats Ag-In adoptent une structure alliée riche en Ag pour  $x = 75$ , et une structure cœur-coquille pour  $x = 50$  et  $x = 25$ , avec un cœur allié riche en Ag et une coquille d'indium qui s'oxyde en quelques jours. La composition  $x = 75$  correspond à une phase alliée stable à l'échelle macroscopique, ce qui explique que les agrégats de cette composition soient plus résistants à l'oxydation.



Les agrégats Ag-Al adoptent également une structure cœur-coquille, cette dernière n'étant pas visible en STEM pour  $x = 75$  car peut-être trop fine. L'aluminium s'oxyde plus rapidement que l'indium : il est probable que dans la quinzaine de minutes qui sépare le dépôt des mesures d'absorption, une grande partie de l'aluminium se soit déjà oxydé pour former la coquille d'alumine. Toutefois pour ces systèmes, la position dans l'UV proche de la RPSL ainsi que les observations STEM et les mesures XPS montrent qu'une certaine proportion de l'aluminium demeure sous forme métallique dans les cœurs. Les mesures GIWAXS, ainsi que la stabilité des spectres obtenus après le second recuit à 500 °C sur  $\text{Ag}_{50}\text{Al}_{50}$  semblent indiquer que cet aluminium est allié atomiquement avec l'argent dans les cœurs.

Les spectres optiques montrent qu'après la synthèse, la proportion d'aluminium métallique est plus faible dans les NP Ag-Al que la proportion d'indium métallique pour Ag-In. Toutefois, on parvient à augmenter cette proportion lors des recuits, jusqu'à observer des RPSL plus loin dans l'UV pour Ag-Al (371 nm) que Ag-In (388 nm).

Pour approfondir, nous avons aussi étudié les systèmes Au-Al et Au-In afin de mettre en lumière les ressemblances et les différences de comportement. Les résultats sont présentés dans le chapitre suivant. De manière analogue à l'introduction commune, une conclusion commune est ensuite proposée. Le bilan général sur les quatre systèmes y est développé, de même que les perspectives envisagées et les expériences à venir.

# Chapitre 5

## Étude des systèmes Au-Al et Au-In

Dans la continuité du chapitre précédent, nous nous sommes également intéressés à deux autres systèmes associant un métal trivalent à un métal noble : Au-In et Au-Al. L'or et l'argent possèdent des propriétés physiques assez similaires. D'un point de vue de la plasmonique, la principale différence est que des NP sphériques d'or possèdent une RPSL à plus basse énergie ( $\sim 520$  nm) que celle des NP d'argent, et moins intense à cause d'un plus fort couplage avec les transitions interbandes dont le seuil est plus bas pour l'or que pour l'argent. La première section de ce chapitre montre que les systèmes Au-In et Au-Al présentent, tout comme Ag-In et Ag-Al, plusieurs composés définis inter-métalliques qui pourraient s'avérer stables. Nous présentons dans la deuxième partie les résultats de microscopie électronique. Enfin, la dernière section compare les propriétés optiques mesurées expérimentalement à quelques données théoriques et expérimentales pertinentes issues de la littérature.

### 5.1 Considérations générales sur les système Au-Al et Au-In

Ce paragraphe rappelle les paramètres physiques de l'aluminium et de l'indium qui sont pertinents pour notre problématique et développe ceux de l'or, afin d'étudier la tendance à la ségrégation des systèmes Au-In et Au-Al. Ensuite, les différents composés inter-métalliques présents dans les diagrammes de phase sont introduits.

#### 5.1.1 Paramètres des métaux purs

Les propriétés physiques individuelles de In, Au et Al sont résumées dans la FIGURE 5.1.

Les propriétés cristallographiques de l'or sont très proches de celles de l'argent : ces deux métaux cristallisent dans une structure CFC avec des paramètres de maille très proches,  $4,09$  Å pour l'argent et  $4,08$  Å pour l'or. À nouveau, or et aluminium ne seront donc pas discernables par MET-HR car ils possèdent la même structure cristallographique et presque le même paramètre de maille. L'indium possède un rayon

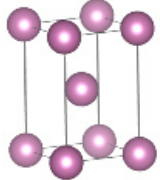
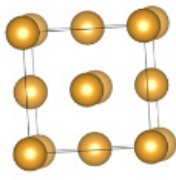
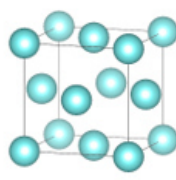
Composé	Indium	Or	Aluminium
$r_{\text{WS}}(\text{Å})$	1,83	1,59	1,59
$E_S (\text{J/m}^2)$	0,700	1,50	1,14
Structure cristallographique	 tétragonale	 cubique	 cubique
Paramètres de maille	$a = 3,24 \text{ Å}$ $c = 4,95 \text{ Å}$	$a = 4,08 \text{ Å}$	$a = 4,05 \text{ Å}$

FIGURE 5.1 – Rayons de Wigner-Seitz  $r_{\text{WS}}$ , [23] énergies de surface  $E_S$  [140, 158, 159] et structures cristallographiques [141] de l'indium, l'or et l'aluminium.

de Wigner-Seitz bien plus grand que celui de l'or et une énergie de surface plus de deux fois plus petite. Une nouvelle fois, ces critères suggèrent qu'au sein de NP Au-In, tout ou partie de l'indium aura plutôt tendance à se situer en surface. L'or et l'aluminium ont des rayons de Wigner-Seitz équivalents, mais l'énergie de surface de l'or est 30 % plus grande que celle de l'aluminium. [140, 158, 159] Dans les NP Au-Al, cela pourrait impliquer une surface enrichie en aluminium, de manière plus marquée que pour le système Ag-Al car l'énergie de surface de l'argent est seulement moins de 10 % plus grande que celle de l'aluminium.

### 5.1.2 Composés mixtes Au-Al et Au-In

Parallèlement, les systèmes Au-Al et Au-In sont largement miscibles à l'échelle macroscopique. Leurs diagrammes de phases sont respectivement présentés en FIGURE 5.2 et FIGURE 5.3. Ces diagrammes de phases sont analogues à ceux de Ag-In et Ag-Al. Les différences significatives entre l'or et l'argent sont que d'une part, l'or est plus électro-négatif ( $\chi_{\text{Au}} = 2,54$ ) que l'argent ( $\chi_{\text{Ag}} = 1,93$ ) et d'autre part que l'ion  $\text{Au}^+$  est plus polarisable que l'ion  $\text{Ag}^+$ . [157]

De nombreux composés définis et diverses phases alliées existent, notamment aux faibles concentrations de métal trivalent, de manière analogue à Ag-In ou Ag-Al. Le tableau de la FIGURE 5.4 présente les caractéristiques cristallographiques de certains de ces alliages. Une caractéristique remarquable des systèmes métal noble / métal trivalent impliquant l'or est l'existence d'un composé équi-atomique (AuAl et AuIn, mais aussi AuGa). Il n'existe pas de composé analogue dans les systèmes Cu-Al, Cu-Ga, Cu-In, Ag-Al, Ag-Ga ou Ag-In. [162]

Parmi les autres phases, les composés  $\text{AuIn}_2$  et  $\text{AuAl}_2$  ont retenu notre attention, notamment parce qu'ils sont colorés sous forme massive.  $\text{AuIn}_2$  est un « or bleu » : sous

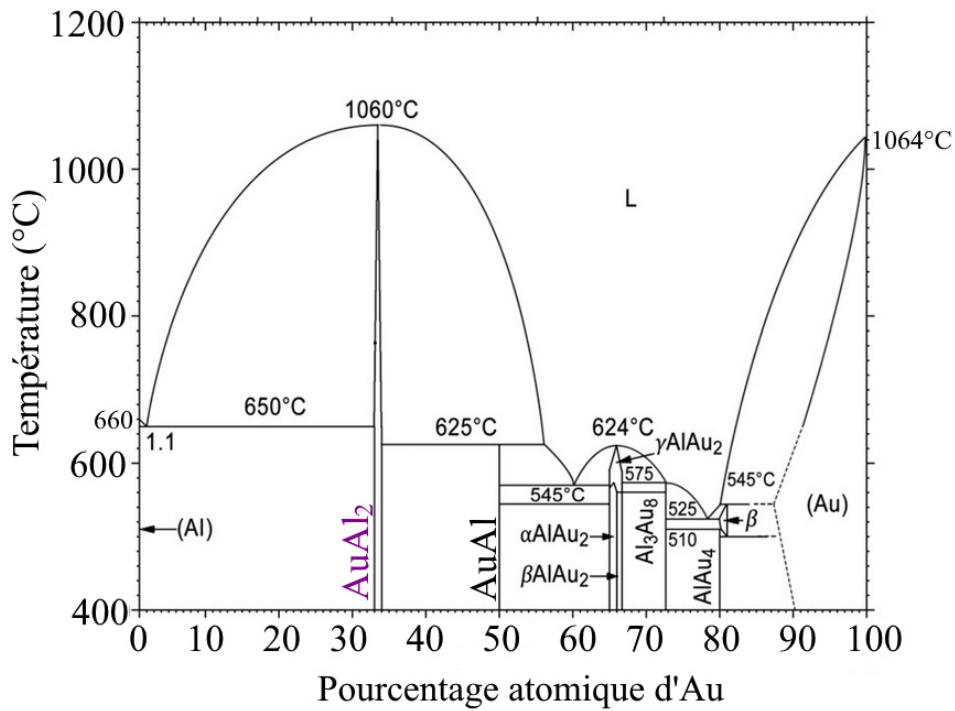


FIGURE 5.2 – Diagramme de phase du système Au-Al. [160]

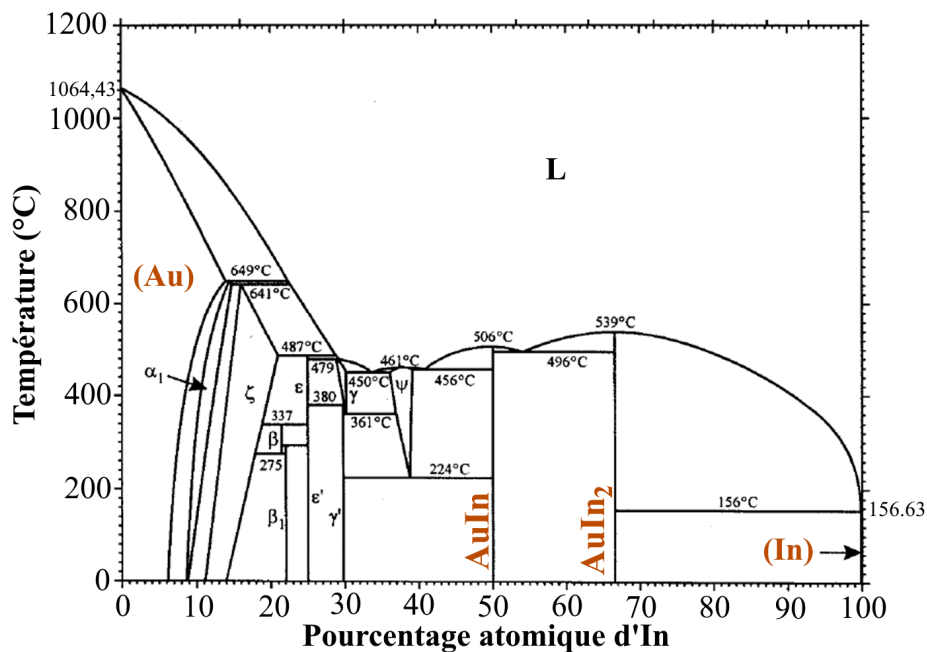


FIGURE 5.3 – Diagramme de phase du système Au-In. [161]

forme massive, il possède un pic d'absorption vers 2 eV, dans le jaune orangé. [163] AuAl<sub>2</sub> est quant à lui violet. La structure cristalline commune à ces deux matériaux (type CaF<sub>2</sub>, Fm-3m, groupe d'espace n° 225) est typique des sels ioniques, tel que Na-Cl. Cela est une conséquence directe de la plus forte électronégativité de l'or par rapport à l'argent (le composé AgIn<sub>2</sub> cristallise différemment). Cette structure cristalline possède peu de directions selon lesquelles les plans peuvent « glisser » les uns par rapport aux autres, ce qui fait de AuIn<sub>2</sub>, et surtout de AuAl<sub>2</sub>, des matériaux particulièrement cassants. Par ailleurs, ils présentent une piètre résistance à la corrosion.

Bien que visuellement attractifs, leur utilisation en bijouterie reste donc très rare, ces matériaux étant difficiles à travailler et nécessitant d'être protégés par un revêtement transparent afin de qu'ils ne s'oxydent pas au contact de la sueur. [164] En joaillerie, l'or bleu est donc généralement obtenu en mélangeant du fer à l'or, plutôt que de l'indium. L'or violet est aussi (et surtout) connu sous le nom de « *purple plague* » (fléau, ou peste, violette). En micro-électronique, lorsque des jonctions or-aluminium sont portées à hautes températures, les atomes d'or et d'aluminium diffusent par effet Kirkendall et forment des couches d'alliages successives (du plus riche en Au au plus riche en Al). Lors de la formation de ces alliages, le volume de matière diminue ce qui provoque l'apparition de cavité au niveau de l'interface. Au final, la résistance électrique s'en trouve considérablement augmentée, et, de part le caractère fragile de  $\text{AuAl}_2$ , il est fréquent que la jonction se casse. [165] Si l'apparition de cavités est indésirable en micro-électronique, ce phénomène peut être utilisé avantageusement pour élaborer des NP creuses (*e.g.*  $\text{Au}_2\text{Al}$ ) ou des nano-objets poreux. [166]

D'un point de vue cristallographique, les alliages  $\text{AuIn}_2$  et  $\text{AuAl}_2$  présentent des distances inter-planaires,  $d_{111} = 3,46 \text{ \AA}$  pour  $\text{AuAl}_2$  et  $d_{111} = 3,75 \text{ \AA}$  et  $d_{200} = 3,25 \text{ \AA}$  pour  $\text{AuIn}_2$  qui leur sont spécifiques. Ces distances n'existent ni dans l'aluminium ni dans l'or pur. Cela pourrait permettre d'identifier sans ambiguïté ces matériaux s'ils sont présents et bien orientés en MET-HR.

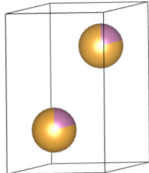
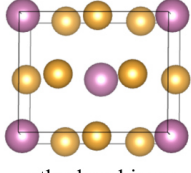
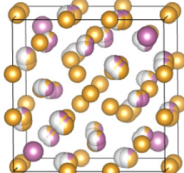
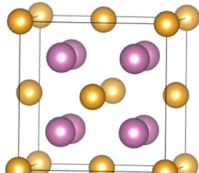
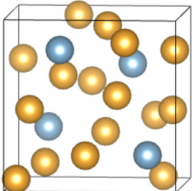
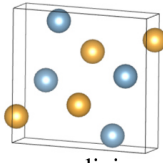
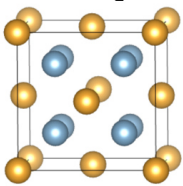
<b>Au-In</b>	<p style="text-align: center;"><math>\beta\text{-Au}_4\text{In}</math></p>  <p>hexagonale a = 2,92 Å c = 4,80 Å <math>x_{\text{In}} = 20 \%</math></p>	<p style="text-align: center;"><math>\epsilon\text{-Au}_3\text{In}</math></p>  <p>orthorhombique a = 5,86 Å b = 4,75 Å c = 5,17 Å <math>x_{\text{In}} = 25 \%</math></p>	<p style="text-align: center;"><math>\gamma\text{-Au}_9\text{In}_4</math></p>  <p>cubique a = 9,83 Å <math>x_{\text{In}} \approx 31 \%</math></p>	<p style="text-align: center;"><b>AuIn</b></p> <p>triclinique (presque orthorhombique) a = 4,30 Å b = 10,59 Å c = 3,56 Å <math>\alpha = 90,54^\circ</math> <math>\beta = 90,00^\circ</math> <math>\gamma = 90,17^\circ</math> <math>x_{\text{In}} = 50 \%</math></p>	<p style="text-align: center;"><b>AuIn<sub>2</sub></b></p>  <p>cubique a = 6,50 Å <math>x_{\text{In}} \approx 66 \%</math></p>
<b>Au-Al</b>	<p style="text-align: center;"><b>Au<sub>4</sub>Al</b></p>  <p>cubique a = 6,92 Å <math>x_{\text{Al}} = 20 \%</math></p>	<p style="text-align: center;"><b>Au<sub>8</sub>Al<sub>3</sub></b></p> <p>hexagonale a = 7,72 Å c = 42,1 Å <math>x_{\text{Al}} \approx 27 \%</math></p>	<p style="text-align: center;"><b>Au<sub>2</sub>Al</b></p> <p>tétraгонаle a = 3,35 Å c = 8,89 Å <math>x_{\text{Al}} \approx 33 \%</math></p>	<p style="text-align: center;"><b>AuAl</b></p>  <p>monoclinique a = 6,40 Å b = 3,33 Å c = 6,33 Å <math>\beta = 93,14^\circ</math> <math>x_{\text{In}} = 50 \%</math></p>	<p style="text-align: center;"><b>AuAl<sub>2</sub></b></p>  <p>cubique a = 6,00 Å <math>x_{\text{Al}} \approx 66 \%</math></p>

FIGURE 5.4 – Propriétés cristallines des différentes structures alliées Au-In et Au-Al. [139, 148, 162, 167–170]

Pour Au-In, il existe plusieurs autres composés inter-métalliques, notés  $\beta$ ,  $\epsilon$  et  $\gamma$  ayant respectivement des structures hexagonale, orthorhombique et cubique pour des compositions atomiques d'indium qui valent 20 %, 25 % et 31 %. De même pour Au-

Al, nous retrouvons un composé de stœchiométrie  $\text{Au}_4\text{Al}$  à la structure cette fois-ci cubique, ainsi qu'un composé péritectique  $\text{AuAl}$  monoclinique, le seul pour ce système et donc potentiellement facilement identifiable en MET-HR. Enfin, il y a certaines phases peu documentées dans la littérature :  $\text{AuIn}$  (triclinique),  $\text{Au}_8\text{Al}_3$  (hexagonale) et  $\text{Au}_2\text{Al}$  (tétragonale).

Expérimentalement, des NP  $\text{AuIn}_2$  ont déjà été élaborées. Boyen *et al.* ont étudié la formation de cet alliage dans des agrégats de taille comprises entre 0,8 et 2,9 nm. Par voie chimique, ils ont créé un réseau d'agrégats d'or puis ont pulvérisé de l'indium en proportion stœchiométrique. Quelle que soit la taille des agrégats dans l'intervalle d'étude, ils parviennent à former l'alliage  $\text{AuIn}_2$ , qu'ils détectent par XPS. Plus précisément, la totalité de l'or se mélange avec l'indium : aucun pic associé à de l'or pur n'est observé. Seule exception : lorsque les agrégats d'or ont initialement une taille de 1,4 nm, ce qui correspond à une structure particulièrement stable  $\text{Au}_{55}$  (« nombre magique » d'atomes), aucun alliage ne se forme. [171]

Dans le cadre de cette thèse, nous avons choisi d'étudier les propriétés structurales et optiques d'agrégats de compositions atomiques  $\text{Au}_{33}\text{In}_{67}$ ,  $\text{Au}_{33}\text{Al}_{67}$  et  $\text{Au}_{50}\text{In}_{50}$ . Notre objectif est de voir si ces NP présentent les phases cristallines  $\text{AuIn}_2$ ,  $\text{AuAl}_2$  et  $\text{AuAl}$ , si ces phases sont stables et la RPSL dans l'UV.

**Remarque importante :** à l'heure actuelle, nous avons des doutes sur la composition du barreau Au-In. Comme décrit précédemment, nous nous attendions à ce que le barreau soit bleu (couleur de  $\text{AuIn}_2$ ), de la même manière que le barreau  $\text{AuAl}_2$  reçu est violet. Par ailleurs, le poids du barreau n'est pas celui que nous pouvons estimer en prenant en compte les dimensions du barreau et la masse volumique de  $\text{AuIn}_2$ . Si le fabricant affirme avoir fait réaliser une analyse quantitative par spectrométrie de fluorescence des rayons X, il a refusé de nous fournir les preuves expérimentales attestant de la composition du barreau fourni. Des analyses EDX détaillées ci-après seraient plutôt en faveur d'une composition enrichie en indium (proche de  $\text{AuIn}_3$ ). Dans la suite, nous noterons donc  $x$  la proportion atomique d'indium dans l'alliage :  $\text{AuIn}_x$ , avec  $x$  compris vraisemblablement entre 2 et 3.

## 5.2 Étude structurale

Dans la littérature, la structure de nano-alliages Au-In a été occasionnellement étudiée, notamment par microscopie. À titre d'exemple, Sutter *et al.* ont caractérisé chimiquement des NP de compositions moyennes  $\text{Au}_3\text{In}$  et  $\text{AuIn}_2$ . [172] Ces agrégats, de diamètre compris entre 2 et 20 nm, sont élaborés à température ambiante par évaporation d'or et d'indium sur un substrat soit de silice, soit de carbone puis placés à l'air libre ce qui entraîne leur oxydation. La FIGURE 5.5 montre des images obtenues en mode HR-TEM ou STEM-HAADF d'agrégats  $\text{Au}_3\text{In}$ , révélant une structure

cœur-coquille. Les auteurs ont réalisé une analyse chimique par EDX du cœur et de la coque et ont trouvé que, pour les compositions  $\text{Au}_{75}\text{In}_{25}$  et  $\text{Au}_{33}\text{In}_{67}$ , les cœurs sont respectivement constitués des composés  $\text{Au}_3\text{In}$  et  $\text{AuIn}_2$  cristallisés, et que les coques, amorphes, sont composées d'oxyde d'indium dans lequel de l'or est incorporé, à peu près dans les mêmes proportions. Ces structures se révèlent

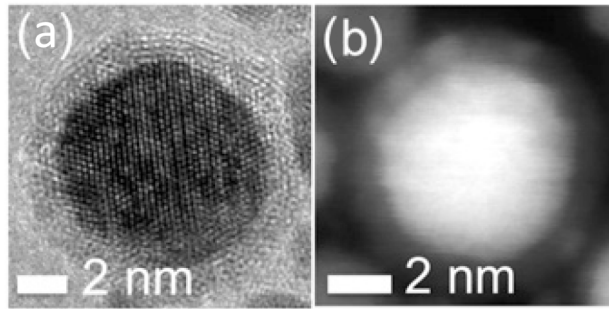


FIGURE 5.5 – Image HR-TEM (a) et STEM (b) d'une NP composée d'un cœur cristallin  $\text{Au}_3\text{In}$  et d'une coque d'oxyde amorphe. [172]

stables jusqu'à 300 °C. Une analyse fine montre que la surface des NP est enrichie en or, ce qui confère à ces agrégats une activité catalytique intéressante (conversion de CO et  $\text{O}_2$  en  $\text{CO}_2$ ). Dans notre cas, la taille des agrégats formés est moindre (quelques nanomètres) et la méthode de synthèse est différente, ce qui pourraient conduire à d'autres structures et d'autres propriétés.

Ainsi, des agrégats de compositions atomiques  $\text{AuIn}_x$ ,  $\text{Au}_{33}\text{Al}_{67}$  et  $\text{Au}_{50}\text{In}_{50}$  ont été fabriqués et déposés sur des grilles de microscopie. Comme précédemment, leurs morphologies globales et individuelles ont été analysées par MET.

### 5.2.1 Importance de la qualité de surface du barreau cible

De manière encore plus remarquable que les agrégats Ag-Al, les NP Au-Al, et plus particulièrement celles de composition  $\text{Au}_{50}\text{Al}_{50}$ , ont été difficiles à élaborer. Les observations par MET de la plupart des premiers échantillons révélait des agrégats complètement « explosés », comme illustré sur la FIGURE 5.6. Durant plusieurs mois, nous avons fait varier différents paramètres : taille des agrégats, conditions de dépôt (UHV, vide secondaire, avec ou sans canon à électrons de neutralisation), type de protection (carbone, silice) etc., Parfois les agrégats étaient explosés, parfois ils ne l'étaient pas, sans qu'aucune logique ne semble ressortir de prime abord.

Nous avons résolu le problème d'explosion des agrégats en nous rendant compte que l'état du barreau-cible était primordial. Pour réaliser des NP triées en taille de forme bien définie, il convient de gratter vigoureusement le barreau-cible avec de la paille de fer puis de passer le barreau aux ultra-sons. Une fois le barreau dans la source, les dépôts sont effectués après que le laser a impacté la totalité du barreau, *i.e.* une fois que le barreau a fait un aller-retour de son mouvement hélicoïdal. Cela permet de fabriquer des agrégats composés de l'alliage-cible présent au cœur du barreau, et non pas composés de ce qui pourrait être un oxyde de surface. Pour mieux comprendre ce phénomène, et dans un but de prévention, il pourrait être intéressant de réaliser une analyse chimique par EDX sur un groupe de NP explosées afin de voir si l'aluminium est majoritairement présent (sous forme d'alumine, preuve d'une oxydation en surface

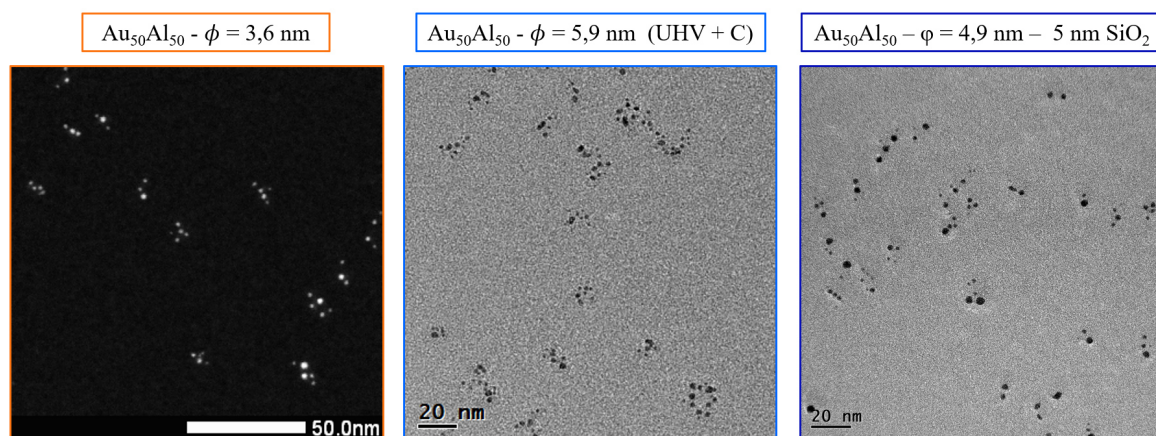


FIGURE 5.6 – Images STEM et TEM de NP triées en taille  $\text{Au}_{50}\text{Al}_{50}$  élaborées dans diverses conditions. Quelle que soit leur taille initiale ou leur type de protection, les agrégats sont fragmentés en de nombreux petits morceaux.

du barreau-cible) ou bien si, en moyenne, la composition du barreau est retrouvée.

## 5.2.2 Analyses chimique et cristallographique

Les NP ont été observées par microscopie électronique. Des images représentatives des différents systèmes sont exposées sur la FIGURE 5.7.

Grâce au protocole de préparation des barreaux explicité dans la section précédente, nous sommes parvenus à élaborer des NP triées en taille de forme approximativement sphérique. D'après les observations MET, les agrégats  $\text{Au}_{33}\text{Al}_{67}$ ,  $\text{Au}_{50}\text{Al}_{50}$  et  $\text{AuIn}_x$  adoptent tous une structure cœur-coquille. La différence de contraste entre coque et cœur laisse penser que les cœurs sont très riches en Au. De part les densités de In et  $\text{In}_2\text{O}_3$  plus élevées, les coques sont mieux visibles sur l'échantillon  $\text{AgIn}$  que sur les échantillons  $\text{AuAl}$ .

La distribution de taille de l'échantillon  $\text{Au}_{50}\text{Al}_{50}$  est plutôt fine : statistiquement, 95 % des agrégats ont un diamètre compris entre 2,5 et 4,1 nm. Comme pour le système  $\text{Ag-Al}$ , la taille moyenne des agrégats ( $3,33 \pm 0,05$  nm) est plus petite que celle estimée durant le dépôt ( $3,75 \pm 0,15$  nm). Si l'on considère une NP sphérique dans une configuration cœur - coquille de diamètre total 3,75 nm, avec un cœur composé d'or pur et une coquille d'aluminium ou d'alumine, alors le cœur d'or aurait un diamètre de 3,0 nm. Cela peut être le signe qu'à nouveau, une partie de l'aluminium est sous forme métallique dans les cœurs. Deux analyses complémentaires (EDX et MET-HR) faites sur cette composition vont dans le même sens.

La FIGURE 5.8 montre l'analyse d'une image haute-résolution d'un agrégat  $\text{Au}_{50}\text{Al}_{50}$  ( $\phi = 3,75 \pm 0,15$  nm). Cet échantillon est recouvert par 3 nm de  $\text{SiO}_2$ . Dans cette configuration en microscopie électronique, nous ne distinguons que les cœurs, comme expliqué dans le chapitre précédent. Les cœurs visibles sont cristallisés et l'analyse effectuée montre qu'ils correspondent à une phase CFC de paramètre de maille égal à celui de l'or ou de l'aluminium. Il est donc envisageable que l'on ait une solution solide riche en Au dans les cœurs. Pour obtenir un diamètre de cœur de 3,3 nm, il faudrait



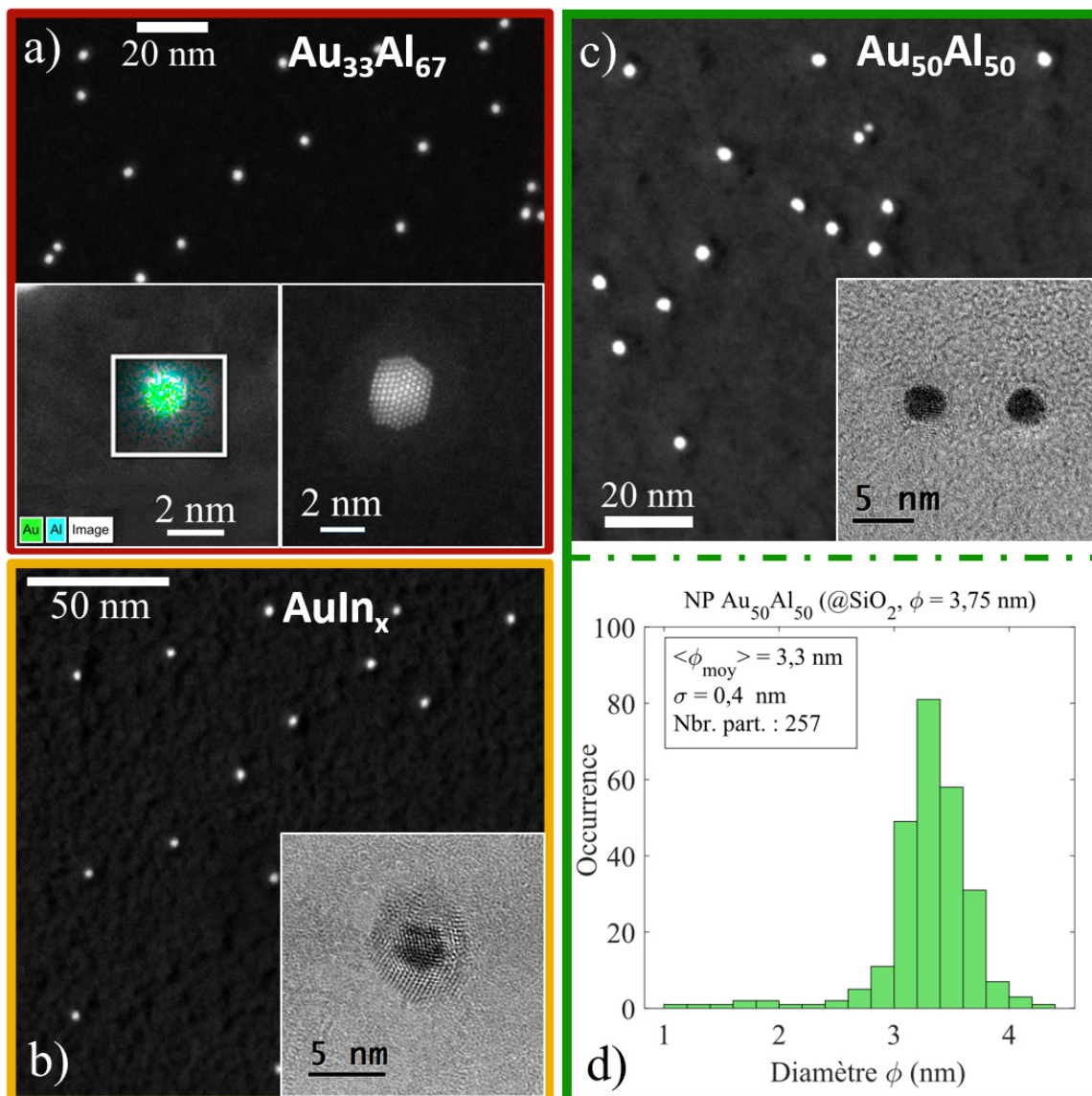


FIGURE 5.7 – Images TEM et STEM de NP AuAl (en haut) et AuIn (en bas à gauche). a) NP Au<sub>33</sub>Al<sub>67</sub> ( $\phi = 4,2$  nm) co-déposées en matrice de silice, avec une analyse EDX sur particule unique et image HR-STEM révélant une structure cœur-coquille. b) NP AuIn<sub>x</sub> de diamètre 4,0 nm piégées en matrice de silice. c) NP Au<sub>50</sub>Al<sub>50</sub>. Insert : NP « nues » ( $\phi = 3,9$  nm). Image STEM : NP co-déposées en matrice de silice ( $\phi = 3,75$  nm). d) Distribution en taille associée aux NP Au<sub>50</sub>Al<sub>50</sub> susmentionnées. [156]

que 36% de l'aluminium s'y trouve, et que les 64 % restants soit dans la coque. En insert de la FIGURE 5.7, a) se trouve une image STEM haute-résolution d'un agrégat Au<sub>33</sub>Al<sub>67</sub>, dont l'analyse a aussi révélé une phase CFC avec un paramètre proche de celui de l'or.

En insert de la FIGURE 5.7, a) se trouve une analyse EDX sur une particule unique Au<sub>33</sub>Al<sub>67</sub>. En effectuant un moyennage des spectres associés aux pixels de la coquille, on observe que celle-ci est exclusivement composée d'aluminium (ou d'alumine). Au niveau du cœur, on trouve à la fois des pics associés à l'or et à l'aluminium. Toutefois, cela ne démontre pas la présence d'aluminium allié à l'or dans les cœurs. La cartographie étant réalisée en 2D, il y a une projection selon z : nous collectons au centre

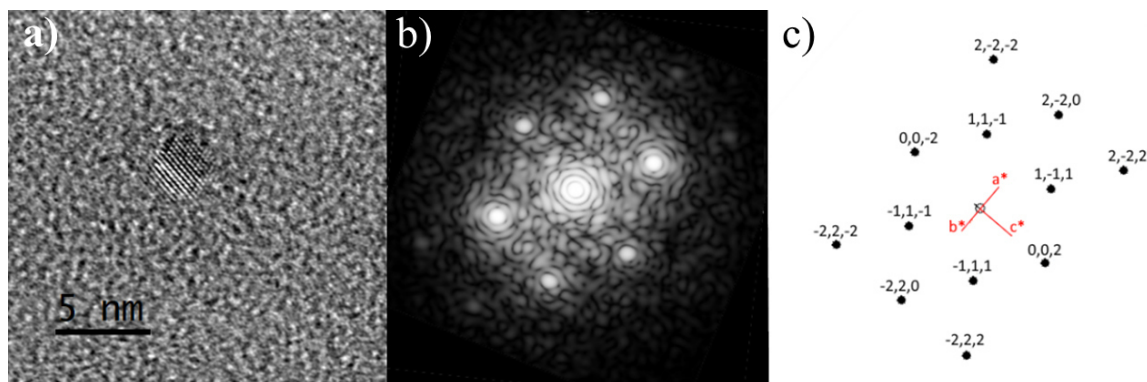


FIGURE 5.8 – a) Image MET-HR d'un agrégat  $\text{Au}_{50}\text{Al}_{50}$ . b) Transformée de Fourier spatiale expérimentale. c) Simulation de la transformée de Fourier de l'or cristallisé, selon l'axe de zone  $(1,1,0)$ .

le signal du cœur mais aussi de la coque présente dessus et dessous, qui contient de l'aluminium.

Les expériences faites avec le barreau  $\text{AuIn}_x$  sont récentes car nous avons perdu plusieurs mois à discuter avec le fabricant de sa composition exacte. Nous nous sommes donc prioritairement intéressés à la déterminer. Pour cela, nous avons effectué une dizaine de mesures par XPS, aussi bien sur des assemblées de particules que sur des particules uniques. Les analyses quantitatives révèlent une composition molaire moyenne en or comprise entre 22 et 30 % selon la mesure, avec une moyenne de 24 %. Ces résultats contredisent la composition demandée et annoncée du barreau ( $x_{\text{Au}} = 33$  %). Ce qui est troublant est qu'à une composition molaire en or de 22 % (*i.e.* très proche de ce que nous avons mesuré expérimentalement) est associée une composition massique de 33 % en or. Peut-être une erreur a-t-elle été commise entre composition molaire et massique lors de la fabrication. Cette question reste aujourd'hui en suspens.

### 5.2.3 Microscopie environnementale : tentative de réduction *in situ*

Nous avons utilisé le microscope environnemental TITAN pour tenter de réduire *in situ* les NP  $\text{Au}_{33}\text{Al}_{67}$ , en les chauffant en présence de dihydrogène. Afin de se rapprocher au mieux des conditions dans lesquelles nous opérons les recuits sur les échantillons pour l'optique, nous avons utilisé un échantillon avec des agrégats ( $\phi = 4,2$  nm) codéposés en matrice de silice. En mode MET, nous avons progressivement augmenté la température du porte-échantillon et la pression en  $\text{H}_2$ .

Nous avons débuté avec 2 mbar de dihydrogène à  $T_{\text{amb}}$ . À 200 °C, avec cette pression, aucun changement n'est observé. Nous avons augmenté la pression à 10 mbar de  $\text{H}_2$ . Dès 250 °C, nous commençons à voir des transitions cœur-coquille vers Janus, mais il s'agit d'un effet du faisceau : partout ailleurs que sous le faisceau d'électrons, les NP demeurent cœur-coquille. Nous avons augmenté la température par pas de 50 °C. À 650 °C, les NP semblent se sphériser significativement. Nous sommes allés jusqu'à

1100 °C sans constater aucune réduction de la coquille d'alumine. Toutefois à cette température, nous observons des transitions cœur-coquille vers Janus, puis la fusion et la diffusion de l'or. Cela est visible sur la FIGURE 5.9.

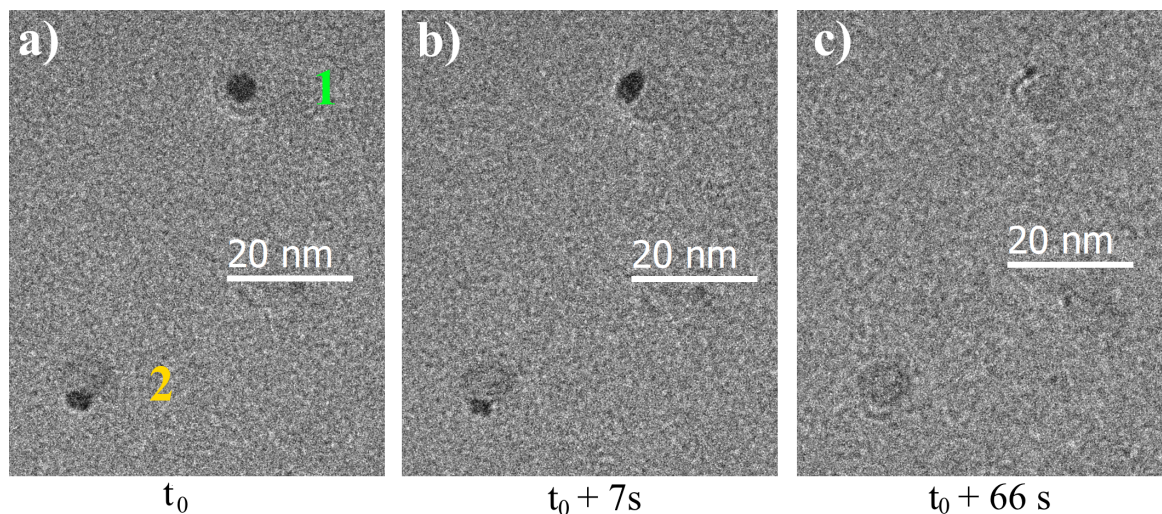


FIGURE 5.9 – Images MET de deux agrégats  $\text{Au}_{33}\text{Al}_{67}$  ( $\phi = 4,2$  nm) encapsulés en matrice de silice, chauffés à 1100 °C sous 10 mbar de  $\text{H}_2$ . a) Initialement, les particules 1 et 2 se trouvent respectivement dans une configuration cœur@coquille et Janus. Au bout de 7 s (b), la NP 1 se reconfigure en structure Janus, tandis que le cœur riche en or de la particule 2 commence à diffuser. Au bout d'une minute, (c) les deux cœurs ont fondu et diffusé. [156]

Encore une fois, cet effet s'avère causé par le faisceau électronique. Ailleurs, les NP restent intactes. On observe ici la différence marquante de comportement entre l'oxyde d'aluminium et l'oxyde d'indium, ce dernier étant nettement plus facile à réduire. [42]

## 5.2.4 Mesures XPS

Des mesures XPS ont également été réalisées sur un échantillon d'agrégats  $\text{Au}_{33}\text{Al}_{66}$ , dans les mêmes conditions que pour Ag-Al précédemment. Un dépôt de 12Å équivalent a été fait sur un substrat de silicium recouvert de carbone. L'échantillon fut ensuite transféré sous vide ( $\sim 10^{-9}$  mbar) dans la chambre puis sondé 25 min après le dépôt (FIGURE 5.10, a) et 5h30 après (FIGURE 5.10, b).

L'analyse XPS montre qu'environ 83 % de l'aluminium est encore sous forme métallique au bout de 25 min, et environ 67 % après 5h30. Dans ce système, les NP contiennent initialement plus d'aluminium métallique et l'oxydation apparaît un peu plus lente que dans le système Ag-Al. Cela peut être le signe que l'on parvient mieux à allier l'aluminium avec l'or qu'avec l'argent, à  $t_0$ , dans la source. Cependant, le fait que l'oxydation perdure même sous ultra-vide met en évidence la réactivité exaltée de l'aluminium à l'échelle nanométrique et montre bien que la protection des particules par une matrice est indispensable. Lors des dépôts pour l'optique, la silice est déposée simultanément avec les agrégats ; la protection est donc immédiate. Les résultats XPS laissent présager que les agrégats ne sont donc pas entièrement oxydés lorsqu'ils

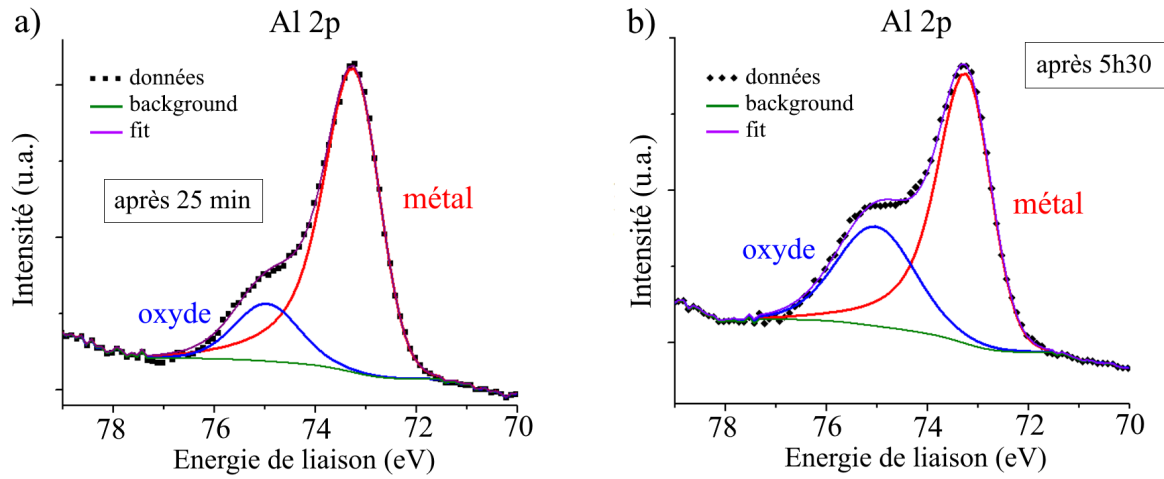


FIGURE 5.10 – Mesures XPS effectuées sur un échantillon de NP  $\text{Au}_{33}\text{Al}_{66}$  non triées en taille et réalisées 25 min (a) ou 5h30 (b) après le dépôt, l'échantillon étant laissé sous  $10^{-10}$  mbar. Après 25 min,  $x_{ox}^{vol} = 17\%$ . Après 5h30,  $x_{ox}^{vol} = 33\%$ . [156]

sortent de la source. Mentionnons qu'il nous semble peu probable que la silice apportée de l'oxygène qui puisse oxyder les particules. En effet, aucune oxydation significative causée par la matrice de silice n'a déjà été observée dans des agrégats d'argent, même pour de très petites tailles ( $\sim 20$  atomes). [101]

## 5.3 Mesures optiques

De manière analogue aux systèmes Ag-Al et Ag-In, nous avons étudié les propriétés optiques d'agrégats  $\text{Au}_{33}\text{Al}_{67}$ ,  $\text{Au}_{50}\text{Al}_{50}$  et  $\text{Au}_{100-x}\text{In}_x$  ( $25 \lesssim x \lesssim 33$ ). À la différence des systèmes Ag-Al et Ag-In sur lesquels la littérature est plutôt pauvre, les propriétés optiques de  $\text{AuAl}_2$  et  $\text{AuIn}_2$  sous forme massive ont été abondamment étudiées et sont résumées dans la section suivante. Puis, nos propres résultats expérimentaux après synthèse, vieillissement et recuit des échantillons, sont détaillés.

### 5.3.1 Littérature : fonctions diélectriques de Au-In et Au-Al et spectres optiques Au-In

De par leurs propriétés optiques originales, les alliages  $\text{AuAl}_2$  et  $\text{AuIn}_2$ , respectivement de couleur violette et bleue sous forme massive, ont été étudiées, tant théoriquement qu'expérimentalement.

- **$\text{AuAl}_2$**  : Plusieurs références bibliographiques traitent des fonctions diélectriques de  $\text{AuAl}_2$ . Elles sont toutes représentées sur la FIGURE 6.24 située en annexe. La plus ancienne mesure est celle de L.-Y. Chen, publiée en 1988. [173] Il s'agit d'une mesure expérimentale réalisée par ellipsométrie. Plus récemment, ces composés intermétalliques colorés ont été étudiés par des chercheurs qui publient régulièrement ensemble : V.J. Keast, S. Supansomboon et M.B. Cortie. Des calculs de DFT ont été

menés par Keast grâce au programme WIEN2k afin de déterminer la fonction diélectrique de  $\text{AuAl}_2$ . [174, 175] Supansomboon a quant à lui réalisé des mesures expérimentales d'ellipsométrie sur un film d' $\text{AuAl}_2$  créé par PVD (pulvérisation magnétron) sur un substrat chauffé à 400 °C. La présence du composé  $\text{AuAl}_2$  a été confirmée par diffraction de rayons X. Malheureusement, ces trois travaux fournissent des fonctions diélectriques très différentes les unes des autres. Nous retrouvons cela sur la FIGURE 5.11 où sont calculées les sections efficaces d'absorption d'une NP sphérique homogène possédant les différentes fonctions diélectriques susmentionnées :

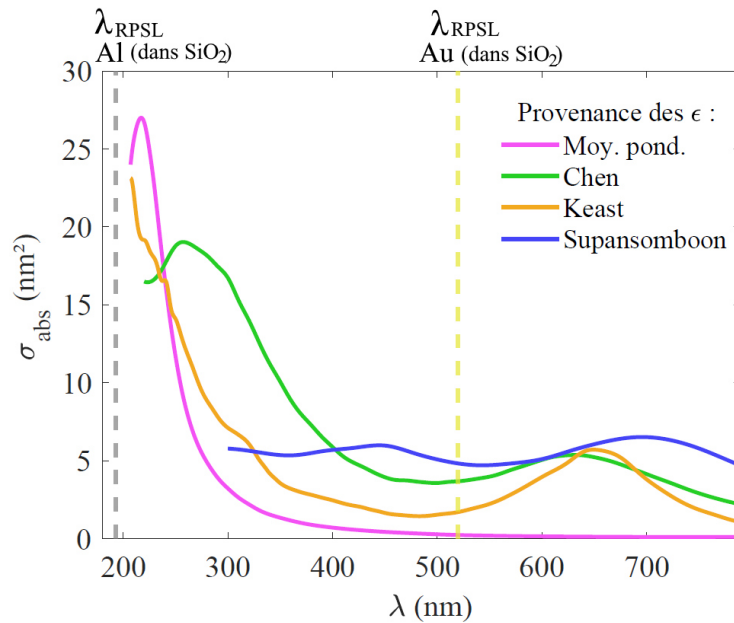


FIGURE 5.11 – Calculs des sections efficaces d'absorption d'une NP sphérique homogène possédant les fonctions diélectriques suivantes. Rose :  $\epsilon$  obtenue par une moyenne pondérée de Au et Al. Vert :  $\epsilon$  expérimentale de Chen. [173] Jaune orangé :  $\epsilon$  théorique de Keast. [174, 175] Bleu :  $\epsilon$  expérimentale de Supansomboon. [176]

Les comportements prédits diffèrent sensiblement en fonction du choix de la fonction diélectrique. En particulier, toutes les simulations (sauf celle réalisée avec la moyenne pondérée des  $\epsilon$ ) mettent en évidence la présence d'un pic d'absorption de faible facteur de qualité au-delà de 600 nm, bien plus dans le rouge que la RPSL de l'or pur. Cela peut être le signe d'une certaine oxydation de l'aluminium dans les expériences de Chen et Supansomboon. Ce pic est plus étonnant pour le spectre calculé avec la fonction diélectrique issue des calculs théoriques de Keast pour lesquels il n'y a, de fait, pas d'oxydation. L'ensemble des fonctions diélectriques n'étant pas cohérent, et ne pouvant conclure quant à celle qui est véritablement la plus proche de la « vraie » fonction diélectrique du cristal  $\text{AuAl}_2$ , nous avons choisi pour les simulations de cette section d'utiliser la fonction diélectrique obtenue par moyenne pondérée de Au (Johnson & Christy [79]) et Al (Palik [76]).



• **AuIn<sub>2</sub>** : Dans l'article [174], Keast a également calculé théoriquement la fonction diélectrique de AuIn<sub>2</sub>. Elle est représentée sur la FIGURE 6.25 en annexe. La FIGURE 5.12 compare les sections efficaces d'absorption d'une NP sphérique homogène ayant la fonction diélectrique susmentionnée et celle obtenue par moyenne pondérée de Au (J&C) et In (Lemonnier [77]). Les deux présentent un comportement analogue, avec une augmentation de l'absorption en-deça de 350-300 nm.

Par ailleurs, par voie chimique, T.R. Gordon *et al.* ont élaboré des NP Au-In de proportions d'indium croissantes et ont suivi l'évolution des propriétés optiques d'absorption de ces

particules durant les différentes étapes de la synthèse. [177] Les résultats sont présentés sur la FIGURE 5.13. Partant d'un réseau d'agrégats ( $\phi \sim 11$  nm) d'or pur (spectre violet, résonance vers 530 nm), ils obtiennent en ajoutant de l'indium un alliage CFC Au-In riche en Au (spectre rouge). Puis, en continuant d'incorporer de l'indium à chaud (300 °C), les NP adoptent une structure cœur-coquille, avec un cœur composé de la phase AuIn<sub>2</sub> et une fine coque d'oxyde d'indium amorphe. Le spectre associé à ces particules est représenté en bleu. De façon intéressante, ce spectre possède la même allure que celui calculé précédemment, avec un épaulement correspondant à une augmentation de l'absorption vers 350 nm. Enfin, l'ajout supplémentaire d'indium conduit à la formation d'hétéro-dimères ayant une structure de type Janus, composé d'or et d'oxyde d'indium cristallisés (spectre vert).

Puisque ces deux études vont dans le même sens concernant le spectre d'absorption de NP AuIn<sub>2</sub>, nous avons choisi dans la suite de réaliser certaines simulations en prenant soit la fonction diélectrique pour AuIn<sub>2</sub> issue de [174], soit la fonction diélectrique calculée par moyenne pondérée (dont les limites ont été exposées au CHAPITRE 2).

Ces ressources bibliographiques sont encourageantes, notamment pour les NP AuIn<sub>2</sub> qui semblent effectivement présenter une résonance plasmon dans l'UV. Pour AuAl<sub>2</sub> et AuAl, les prédictions sont floues. Les études optiques présentées ci-après vont être déterminantes pour mieux appréhender ce système.

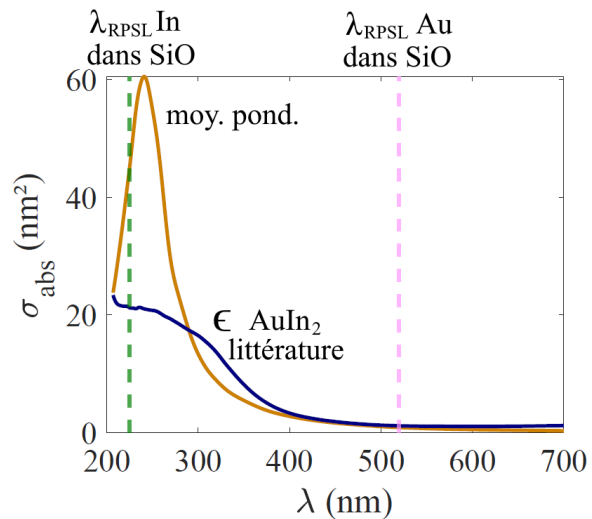


FIGURE 5.12 – Comparaison des sections efficaces d'absorption d'une NP sphérique homogène ayant la fonction diélectrique issue de [174] et celle obtenue par moyenne pondérée de Au et In.

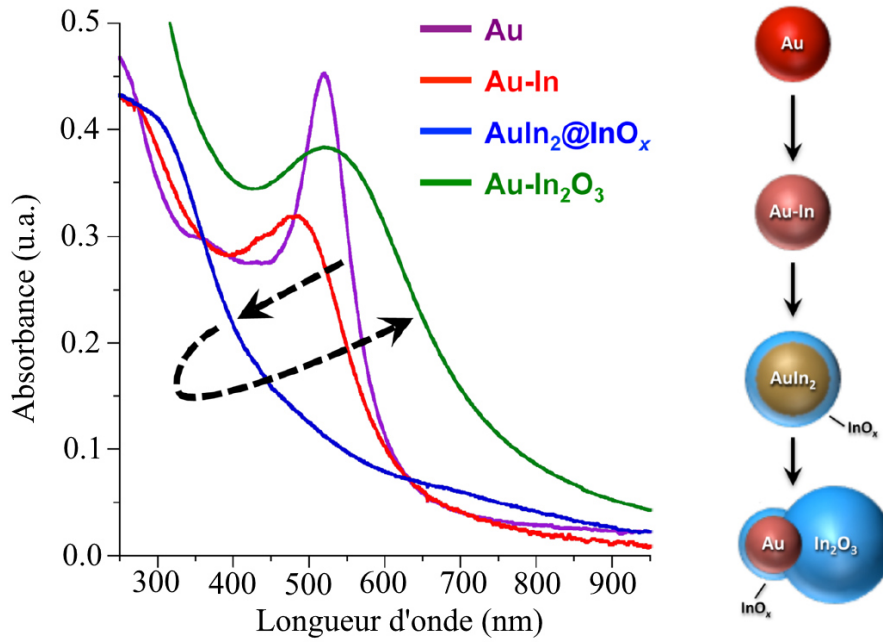


FIGURE 5.13 – Spectres d’absorption expérimentaux de NP d’Au (■), Au-In homogène (■), cœur-coquille  $\text{AuIn}_2@ \text{InO}_x$  (■) et quasi-Janus  $\text{Au-In}_2\text{O}_3$  (■) élaborées par voie chimique. [177]

### 5.3.2 Résultats expérimentaux et simulations

Quatre échantillons d’agrégats triés en taille et dilués dans une matrice de silice ont été élaborés en vue des mesures optiques d’absorption :  $\text{Au}_{33}\text{Al}_{67}$  ( $\phi = 5,5$  nm) en deux exemplaires,  $\text{Au}_{50}\text{Al}_{50}$  ( $\phi = 4,1$  nm) et  $\text{Au}_{100-x}\text{In}_x$  ( $\phi = 4,2$  nm). Cette section présente leurs spectres d’absorption expérimentaux obtenus après leur synthèse, plusieurs jours de vieillissement et recuit.

#### A) Spectres après synthèse et étude du vieillissement

Après synthèse, les trois compositions présentent des comportements assez différents. Les agrégats  $\text{AuIn}_x$  (FIG. 5.14, a) sont caractérisés par une RPSL dans l’UV profond à 254 nm. L’allure de cette résonance est proche de celle mesurée expérimentalement sur des agrégats  $\text{AuIn}_2$  légèrement oxydés et présentée sur la FIGURE 5.13 (courbe bleue). Elle est également similaire à celle calculée grâce à la fonction diélectrique théorique de la référence [174] et visible sur la FIGURE 5.12. Les simulations (FIG. 5.14, b) montrent aussi qu’un agrégat de composition  $\text{Au}_{25}\text{In}_{75}$  de structure  $\text{AuIn}_2@ \text{In}_2\text{O}_3$  aurait une résonance élargie, également très proche de ce que nous détectons expérimentalement. Cette mesure optique post-synthèse ne nous permet donc pas de trancher sur la composition incertaine du barreau. Cependant, elle nous indique que les agrégats  $\text{AuIn}_x$  sont probablement composés du matériau  $\text{AuIn}_2$ , avec un surplus éventuel d’indium certainement oxydé. Malheureusement, les agrégats ne restent pas stables : il y a probablement une démixion de l’indium et de l’or lors du vieillissement, à cause de l’oxydation de l’indium. Après plusieurs mois, les agrégats

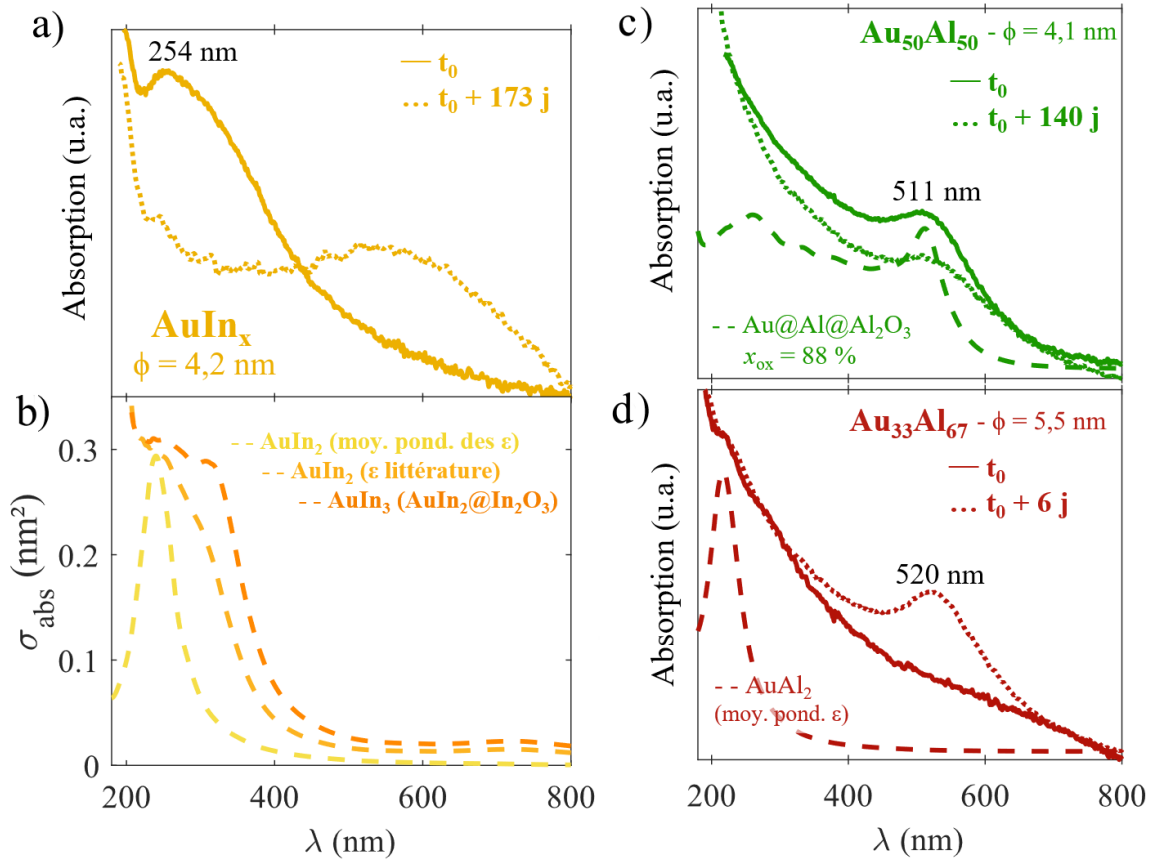


FIGURE 5.14 – Réponse optique d'agrégats  $\text{Au}_{50}\text{Al}_{50}$  (■),  $\text{Au}_{33}\text{Al}_{67}$  (■) et  $\text{AuIn}_x$  (■). En trait plein (—) sont représentés les spectres d'absorption des agrégats triés en taille et noyés dans une matrice de silice mesurés après la synthèse (temps  $t_0$ ) et, en pointillé ( $\cdots$ ), après  $n$  jours de vieillissement à l'air libre (temps  $t_0 + n$  jours). En tirets(- -) sont représentées les sections efficaces d'absorption simulées pour diverses configurations : structure  $\text{Au@Al@Al}_2\text{O}_3$  avec un taux d'oxydation volumique de 88 % (c), structure alliée homogène  $\text{AuAl}_2$  avec les fonctions diélectriques obtenues par moyenne pondérée de Au et Al (d) et en b), respectivement de la courbe la plus claire à la plus foncée : phase alliée  $\text{Au}_{33}\text{In}_{67}$  dont la fonction diélectrique est calculée par moyenne pondérée, phase alliée homogène ordonnée  $\text{AuIn}_2$  dont la fonction diélectrique  $\epsilon$  provient de la littérature [174], structure cœur-coquille de composition moyenne  $\text{Au}_{25}\text{In}_{75}$ , avec un cœur d' $\text{AuIn}_2$  ( $\epsilon$  littérature), et une coque d'oxyde d'indium. [156]

présentent expérimentalement une RPSL élargie, vers 555 nm, ce qui est en accord avec des simulations pour une structure  $\text{Au@In}_2\text{O}_3$  pour laquelle on obtient une RPSL entre 561 nm ( $\epsilon_{\text{Au}}$  J&C) et 546 nm ( $\epsilon_{\text{Au}}$  Palik). C'est également cohérent avec les observations MET de la section précédente.

L'échantillon  $\text{Au}_{50}\text{Al}_{50}$  (FIG. 5.14 c) présente une RPSL peu intense vers 511 nm. Soit nous ne parvenons pas du tout à fabriquer le composé défini  $\text{AuAl}$ , soit il est présent à l'état initial dans la source mais l'agrégat se ségrège ensuite en quelques minutes suite à l'oxydation rapide de l'aluminium lors de la mise à l'air de l'échantillon. La position de la résonance peut correspondre à une structure cœur-coque-surcoque  $\text{Au@Al@Al}_2\text{O}_3$  où l'aluminium serait oxydé à 88 % (pourcentage volumique). Dans



cette configuration, la structure des agrégats, et donc leur spectre d'absorption, évoluent peu lors du vieillissement.

Enfin, l'échantillon  $\text{Au}_{33}\text{Al}_{67}$  a un comportement singulier (FIG. 5.14 d). Immédiatement après la synthèse, l'échantillon est de couleur grise et son spectre d'absorption ne semble pas présenter de RPSL. Seul un très léger épaulement est discernable vers 210 nm. Ce résultat expérimental est très éloigné de ce que proposaient les diverses simulations de la FIGURE 5.11 basées sur les différentes fonctions diélectriques disponibles dans la littérature. Il est possible que les transitions interbandes de l'or « noient » la résonance. Dans les heures et les jours qui suivent la fabrication de l'échantillon, nous observons son changement de couleur, comme on le voit sur la FIGURE 5.15. Il devient rosé tandis que le plasmon de l'or apparaît progressivement vers 520 nm. Cette valeur correspond à celle que possède une structure  $\text{Au@Al@Al}_2\text{O}_3$  dont l'aluminium est oxydé à 95 % en volume. Une nouvelle fois, il est probable que nous parvenions à allier l'or et l'aluminium dans la source mais que les agrégats se ségrègent ensuite en structure cœur-coquille. À l'avenir, comme pour  $\text{AuIn}_x$ , l'enjeu sera ici de trouver une matrice qui permettra de mieux protéger les agrégats de l'oxydation, pour les figer dans la configuration alliée initiale.

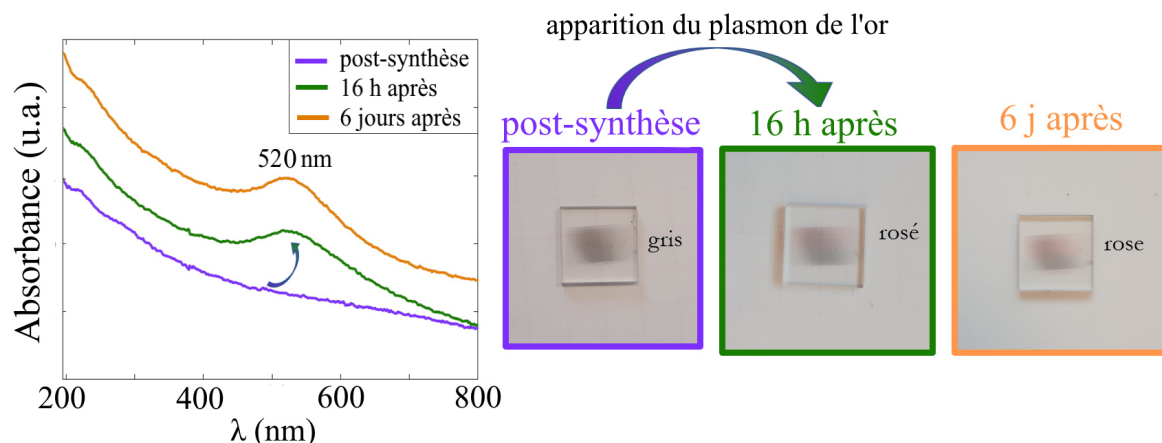


FIGURE 5.15 – Évolution du plasmon et de la couleur de l'échantillon d'agrégats de composition  $\text{Au}_{33}\text{Al}_{67}$  ( $\phi = 5,5$  nm), dilués en matrice de silice, juste après la synthèse, et après 16h puis 6 jours. Initialement, seul un léger épaulement est visible vers 210 nm. Lors du vieillissement, le plasmon de l'or apparaît vers 520 nm, signe d'une ségrégation de l'or dans les particules.

Afin de voir s'il était possible a posteriori de (re)mélanger l'or à l'indium et l'aluminium, nous avons comme précédemment procédé à des recuits sous atmosphère réductrice.

## B) Spectres après recuits

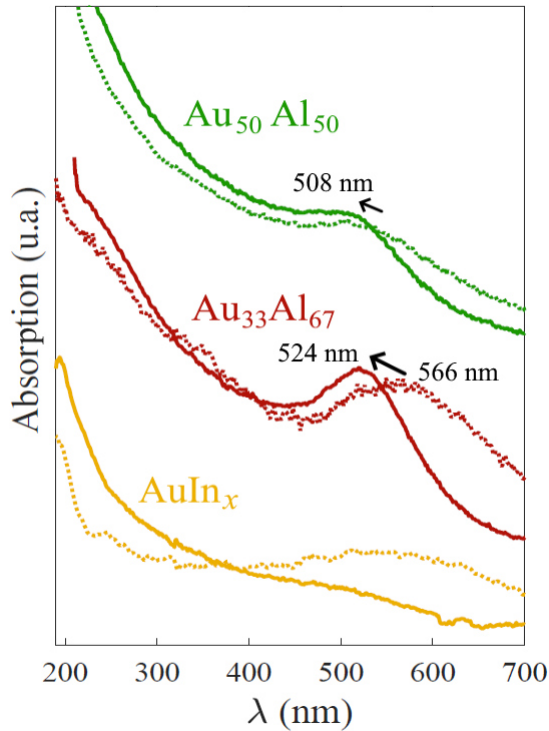


FIGURE 5.16 – Spectres d’absorption d’agrégats dilués dans une matrice de silice  $\text{Au}_{50}\text{Al}_{50}$  -  $\phi = 4,1$  nm (■),  $\text{Au}_{33}\text{Al}_{67}$  -  $\phi = 5,5$  nm (■) et  $\text{AuIn}_x$  -  $\phi = 4,2$  nm (■), avant (...) ou après (—) un recuit sous atmosphère réductrice. Paramètres des recuits : les échantillons Au-Al ont été chauffés à 600 °C durant 1h30 sous  $\text{H}_2$  et l’échantillon Au-In a été successivement recuit durant 1h à 250 °C puis 50 min à 400 °C, puis 1h à 500 °C.

Les échantillons  $\text{Au}_{50}\text{Al}_{50}$  et  $\text{Au}_{33}\text{Al}_{67}$  ont été chauffés à 600 °C durant 1h30 en présence de  $\text{H}_2$ . Les spectres d’absorption obtenus sont représentés en trait plein sur la FIGURE 5.16. Pour la comparaison, les spectres avant le recuit sont tracés en pointillé. Pour ce système, le recuit n’a que peu d’influence sur la RPSL. Un très léger décalage spectral vers le bleu est observé et la résonance s’affine un peu, surtout pour les agrégats  $\text{Au}_{33}\text{Al}_{67}$ . Ces effets peuvent provenir respectivement de la désorption de molécules d’eau qui s’accumulent dans les pores de la silice lors du vieillissement à l’air libre, de sphérisation des NP et de l’amélioration de la cristallinité des cœurs d’or. Contrairement au système Ag-Al, les recuits ne semblent pas nous permettre de remélanger une partie de l’or avec l’aluminium. Ces résultats sont cohérents avec le fait que nous n’ayons pas réussi à opérer de réduction *in situ* au microscope environnemental.

L’échantillon  $\text{AuIn}_x$  a tout d’abord été recuit durant 1h à 250 °C. Le spectre acquis après ce recuit est celui présenté sur la FIG 5.16 en trait plein. Le recuit a eu pour effet de faire disparaître le plasmon de l’or, sans toutefois faire clairement apparaître une autre résonance. Nous l’avons ensuite chauffé à 400 °C durant 50 min, puis 1h à 500 °C, sans incidence notable sur le plasmon. Dans les jours qui suivent ces recuits, le plasmon de l’or ré-apparaît légèrement. L’étude de ce système n’en est qu’à ses débuts, et beaucoup de choses restent à caractériser, notamment du point de vue structural, pour comprendre les phénomènes observés.

## 5.4 Résumé

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés optiques d'agrégats  $\text{Au}_{33}\text{Al}_{66}$ ,  $\text{Au}_{50}\text{Al}_{50}$  et  $\text{AuIn}_x$  incorporés dans une matrice de silice, en lien avec leurs propriétés structurales analysées par MET.

Lors de la fabrication des agrégats  $\text{Au}_{33}\text{Al}_{66}$  et  $\text{AuIn}_x$  sous UHV, nous parvenons à mélanger l'or à l'aluminium et l'indium. Juste après leur synthèse, les agrégats  $\text{AuIn}$  possèdent une RPSL peu intense dans l'UV profond, caractéristique de la phase  $\text{AuIn}_2$ , tandis que les agrégats  $\text{Au}_{33}\text{Al}_{66}$  ne présentent pas de résonance plasmon. Dans les heures et jours qui suivent leur élaboration, le plasmon typique de l'or émerge entre 500 et 600 nm, signe d'une ségrégation concomitante à l'oxydation du trivalent. Nous parvenons probablement moins à allier l'or et l'aluminium pour la composition  $\text{Au}_{50}\text{Al}_{50}$  : quelques minutes à l'air libre suffisent pour oxyder environ 88 % du volume d'aluminium après la synthèse.

De par cette oxydation, les agrégats Au-In et Au-Al observés en MET présentent une structure cœur-coquille avec une coque d'oxyde d'indium ou d'aluminium. Pour le moment, nous ne pouvons pas exclure qu'une certaine quantité d'aluminium ou d'indium soit présent à l'état métallique dans les cœurs. Les agrégats  $\text{Au}_{33}\text{Al}_{66}$  dans cette structure sont en tout cas remarquablement stables puisque nous ne sommes pas parvenus à réduire dans le microscope environnemental l'alumine (et a fortiori à faire se mélanger l'or et l'aluminium) malgré un chauffage à 1100 °C en présence de 10 mbar de  $\text{H}_2$ .

Sur ces systèmes, les recuits ne nous permettent donc pas de faire apparaître des RPSL dans l'UV, contrairement à Ag-Al et Ag-In. Quelques perspectives sont tout de même exposées ci-après.

# Conclusion et perspectives communes aux chapitres 4 et 5

Au travers de ces chapitres 4 et 5, nous avons étudié les propriétés optiques et structurales d'agrégats bimétalliques composés d'un métal noble (Au, Ag) et d'un métal trivalent (Al, In). Malgré la présence de nombreuses phases alliées dans les diagrammes de phase, il fut difficile d'élaborer des agrégats ayant une structure homogène avec ces phases à cause de l'oxydation de l'aluminium et de l'indium et/ou à cause des effets de surface, deux phénomènes exaltés à l'échelle nanométrique. Si l'on s'en tient à la problématique initiale, le système Au-Al ne nous apparaît pas comme le meilleur choix pour obtenir une RPSL dans l'UV.

Bien sûr, il est envisageable d'étudier d'autres compositions, potentiellement plus stables. Par exemple pour AuIn, les composés  $\beta$ ,  $\epsilon$  ou  $\gamma$  pourraient être intéressants d'un point de vue optique. Cependant, malgré la forte teneur en Au, des agrégats de ces compositions semblent toujours sensibles à l'oxydation. [172] Dans les quatre systèmes, il y a un compromis à trouver entre avoir une grande quantité de trivalent pour espérer décaler la RPSL dans l'UV profond au risque d'être oxydé, et avoir une grande quantité de métal noble afin d'être résistant à l'oxydation, mais avoir des résonances dans le visible, potentiellement très atténuée par les transitions interbandes de ces métaux (surtout l'or).

L'une des solutions peut être de changer de matrice. Actuellement, la matrice de silice ralentit l'oxydation mais ne l'empêche pas complètement. Il est envisageable de faire des dépôts d'agrégats Ag-In et Au-In dans de l'alumine, comme cela a déjà été réalisé auparavant. [33,37] D'autres matrices peuvent être envisagées telles que  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  (oxynitride de silicium). Toutefois, leur utilisation requerrait de longues études de faisabilité et de mise en œuvre avant d'être effectivement opérante dans l'une des sources d'agrégats.

D'un point de vue caractérisation structurale fondamentale sur ces différents systèmes, d'autres techniques d'analyse sont aujourd'hui envisagées afin de mieux évaluer

la structure interne des agrégats. Par exemple, il est prévu que des mesures de diffusion d'ions à basse énergie (LEIS, *Low Energy Ion Scattering*) soit réalisées afin d'obtenir des informations sur la composition chimique de la surface des agrégats. [178] Moyennant l'utilisation d'une valise de transport UHV, cette technique peut être complémentaire de l'XPS *in situ* pour nous renseigner sur la structure initiale des agrégats (cœur-coquille ou structure alliée), avant la mise à l'air des échantillons. En outre, parallèlement au GIWAXS « classique », des mesures de GISAXS (*Grazing-Incidence Small-Angle Xray Scattering*) et de GIWAXS en configuration anormale ont également été menées durant la thèse. Les analyses, complexes à réaliser, sont en cours, en collaboration avec P. Andrezza au laboratoire Interfaces, Confinement, Matériaux et Nanostructures d'Orléans. De manière plus immédiate, nous pourrions faire des recuits sur des échantillons observables ensuite par MET, afin de voir quels changements morphologiques induisent les recuits sur les agrégats, en limitant au maximum le temps de mise à l'air entre ces deux opérations.

Nous espérons également approfondir les mesures de MET et tirer profit des puissants instruments que nous avons à disposition. Ainsi, des expériences de réduction *in situ* sont en cours sur des agrégats Au-In sur le METET-TITAN, en partenariat avec L. Roiban (laboratoire Matériaux : ingénierie et science). Des expériences de diffraction en MET pourraient également être complémentaires. Nous envisageons également d'aller acquérir des images sur le MET JEOL Neo-ARM présent à Saint-Étienne qui est équipé d'un correcteur d'aberrations sphériques de dernière génération au niveau des lentilles condenseurs. Il sera possible sur ce MET de faire de l'EDX à l'échelle de la particule unique. Enfin, une collaboration avec M. Kociak au Laboratoire de Physique du Solide d'Orsay devrait permettre de réaliser des mesures par EELS (*Electron Energy Loss Spectroscopy*), afin d'enregistrer la réponse plasmonique d'agrégats, également à l'échelle de la particule unique. [101]

Enfin, d'un point de vue théorique, il serait intéressant de déterminer la structure atomique des agrégats grâce à des calculs de DFT, ou encore prédire la réponse optique d'agrégats de très petites tailles par des méthodes ab-initio ou semi-quantique. Dans le cadre du projet SchNAPSS (Single NanoAlloy Particle Structure and Spectroscopy) financé par l'Agence Nationale de la Recherche, de tels calculs devraient être mis en œuvre par H.-C. Weissker et C. Mottet au Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille, ainsi que par F. Rabillou à l'Institut Lumière Matière de Lyon. [59]

# Développement d'un dispositif expérimental de spectroscopie in situ de nano-objets individuels par modulation spatiale

## 6.1 Introduction

Dans les CHAPITRES 4 et 5 de cette thèse, nous avons utilisé les dépendances de la RPSL avec la composition et la structure de nano-alliages pour étudier leur morphologie. Les propriétés optiques étaient alors évaluées sur des assemblées d'agrégats. L'extinction mesurée (équivalente à l'absorption pour les petites NP) est ainsi la somme des extinctions individuelles d'agrégats possédant une certaine dispersion en taille et en forme. Or, dans les nombreuses applications de sensing basées sur la modification de la RPSL sous environnement réactif, il faut être capable de détecter des variations fines de la position spectrale de la résonance et donc s'affranchir de ces effets de moyennage. C'est pour cela que la spectroscopie sur particule unique (PU) a été développée.

Si on se place du point de vue des nano-objets eux-même, cette avancée technique rend possible l'étude d'effets fins liés à leur géométrie. [50] En effet, en choisissant des substrats appropriés, il est possible de mesurer l'extinction de nano-objets bien précis puis d'aller caractériser leurs morphologies au MET afin de corrélérer leurs réponses optiques à leurs morphologies. Un exemple est donné sur la FIGURE 6.1. Les sections efficaces d'extinction expérimentales de deux nano-cubes d'argent présentant des morphologies légèrement différentes y sont représentées. Les spectres optiques sont exactement ceux des objets qui leur sont accolés. On constate que les cubes, n'ayant pas les mêmes dimensions ni le même rognage des coins, présentent des spectres optiques d'extinction différents. [179, 180] D'autres études sont également possibles, comme des études en polarisation de NP anisotropes, [5] ou encore l'étude des effets de couplage entre des dimères de NP selon leur distance, leur forme, leur orientation respective, etc. [104, 149, 181]

De manière concomitante, il est possible par spectroscopie sur PU de caractériser des transformations physiques ou chimiques du matériau composant les nano-objets : transition métal - hydrure métallique, [88–90] transition isolant - semi-conducteur, [92] etc. Ces transitions de phase sont liées à des changements de structure électronique qui se répercutent sur les propriétés optiques.

D'un point de vue de l'environnement des NP elles-mêmes (milieu diélectrique dans lequel elles sont insérées ou nature de leur interface avec ce milieu), la spectroscopie sur PU permet, comme précédemment mentionné, d'améliorer les performances des capteurs optiques. Il y a pour cela des recherches actives qui sont réalisées pour élaborer « les meilleurs » nano-objets, *i.e.* ceux pour lesquels on observe des décalages spectraux prononcés pour de petites variations d'indice optique local et possédant une RPSL avec un haut facteur de qualité. [27] Ces capteurs optiques sont performants pour détecter des petites modifications de l'environnement au voisinage des NP telles que l'adsorption de molécules de gaz à leur surface, la présence d'ions de métaux lourds à proximité, ...). [32]

Les objets utilisés dans de telles applications sont souvent des objets de taille supérieures à une cinquantaine de nm. Si ces NP sont à la fois celles qui subissent les réactions chimiques (ou les transformations physiques) et celles dont on mesure l'extinction, on parle de plasmonique directe. Néanmoins, on peut difficilement mesurer l'extinction de nano-objets individuels beaucoup plus petits par plasmonique directe car de manière générale, sauf pour quelques métaux et quelques structures particulières, ces petits objets présentent une RPSL large et peu intense. Leur étude peut cependant être réalisée via une technique alternative de spectroscopie : la plasmonique indirecte. Dans cette technique, les petits agrégats d'intérêt ( $R \sim 5$  nm) sont disposés à proximité de nano-objets plus grands ( $\phi \sim 100$  nm) dont la résonance plasmon est plus fine et plus marquée. Ces derniers jouent le rôle de nano-antennes et c'est leur extinction qui est mesurée. Puisque les agrégats sont proches de la nano-antenne, leur présence modifie l'environnement local des nano-antennes et induit donc une modification de leur résonance plasmon. S'ils subissent des restructurations ou bien sont le siège de réactions, alors le spectre d'extinction de la nano-antenne est de nouveau modifié. [92] Le schéma de principe est illustré sur la FIGURE 6.2.

La plasmonique indirecte présente de nombreux avantages : elle permet l'étude

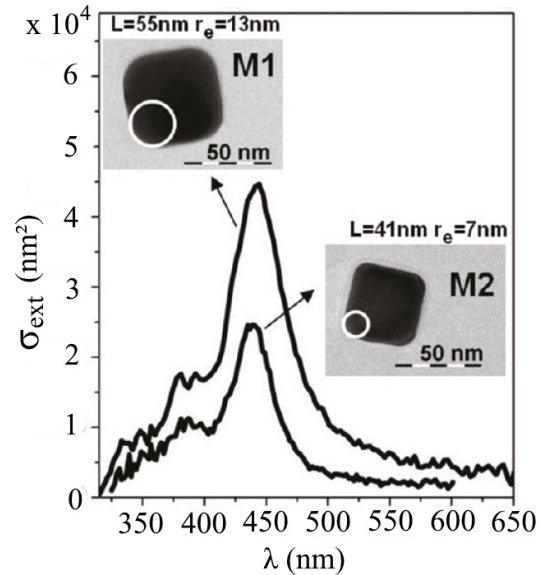


FIGURE 6.1 – Comparaison de la section efficace d'extinction absolue de deux nano-cubes d'argent présentant des morphologies légèrement différentes. [179]

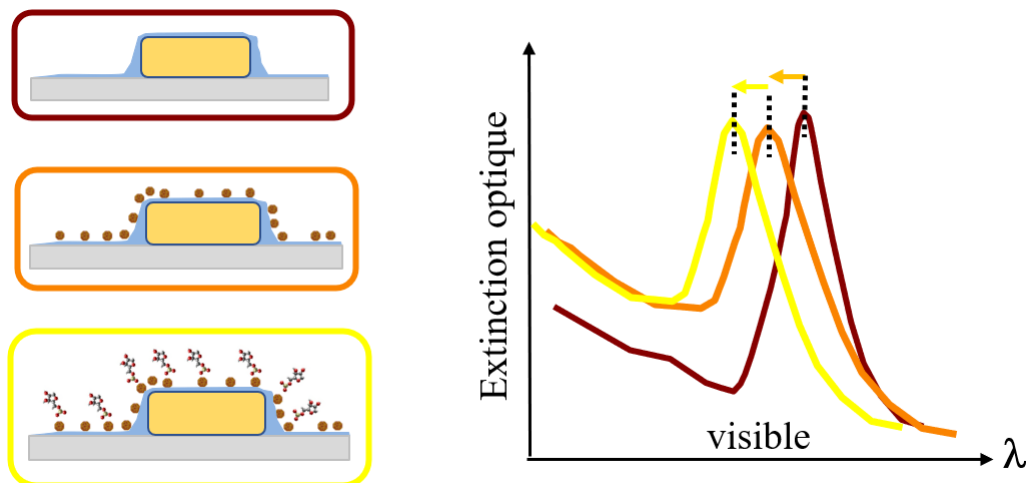


FIGURE 6.2 – Schéma du principe de la plasmonique indirecte. Des nano-antennes, dont la réponse optique est représentée par la courbe marron (■), sont déposées sur un substrat transparent puis recouvertes par un mince film diélectrique. Lorsque des agrégats sont déposés, le plasmon des nano-antennes est modifié (courbe orange ■). Placées dans un milieu réactif, ici symbolisé par l’adsorption de molécules à la surface des agrégats, le plasmon des nano-antennes est à nouveau modifié (courbe jaune ■).

thermodynamique ou cinétique de phénomènes sur une grande variété de nano-objets grâce à un dispositif expérimental simple. C’est une méthode très sensible qui requiert peu de matière et qui est bien résolue dans le temps ( $\sim$  ms). Elle s’opère dans des conditions environnementales variées aussi bien en terme de pressions (de l’ultra-vide aux hautes pressions) que de températures. [182] C’est une technique d’analyse aujourd’hui éprouvée, utilisée aussi bien en sciences des matériaux, qu’en chimie ou en biologie. Les nano-antennes sont généralement composées d’or, mais elle peuvent aussi être en argent, en platine, palladium, chrome, aluminium ou étain. [92] Les phénomènes étudiés peuvent être soit des réactions chimiques catalytiques (conversion des oxydes d’azote  $\text{NO}_x$  en diazote  $\text{N}_2$  sur les agrégats de Pt, [183] détection de  $\text{H}_2$  sur des NP de Pd, [184] ...), des restructurations (étude de la coalescence d’agrégats de Pt de diamètre 3 nm sous différents environnements gazeux [185], ...) ou des transformations physiques (étude de la dépendance en taille de la transition vitreuse dans des nano-billes de polystyrene (PS), [182] ...). Dans ce dernier exemple, en traçant la position spectrale du maximum de la RPSL de la nano-antenne d’or en fonction de la température, on observe une rupture de pente lorsque l’on dépasse la température de transition vitreuse des nano-billes de PS.

L’équipe Agrégats et Nanostructures a développé depuis une quinzaine d’année plusieurs dispositifs expérimentaux pour réaliser la spectroscopie sur PU. Le premier montage historique date de 2005 et permet de faire des mesures d’extinction sur PU, l’échantillon étant à l’air libre. [50, 149] Aujourd’hui, ce dispositif est équipé d’un modulateur photoélastique (PEM) qui permet de réaliser des mesures d’anisotropie linéaire et/ou circulaire sur des nano-objets chiraux. [5] À partir de 2008 a été créé un



nouveau montage permettant de mesurer l’extinction ou la diffusion de nano-objets uniques. Le dispositif a été adapté pour réaliser des mesures en milieu liquide (voir la thèse de J.-M. Rye [27]). L’échantillon (substrat avec dépôt de NP) est placé dans une cellule dans laquelle on peut introduire un liquide. [186] Enfin, dans les années 2012/2013 un dispositif expérimental a été élaboré permettant de faire de la spectroscopie environnementale en milieu gazeux, mais sur une assemblée de nano-objets, la taille du spot illuminant l’échantillon étant de l’ordre de la dizaine de microns. [41,134] Parallèlement aux travaux présentés dans les CHAPITRES 4 et 5, nous avons donc développé durant la thèse un nouveau montage de spectroscopie *in situ* permettant de faire des mesures d’extinction de PU sous atmosphère gazeuse réactive, avec en outre la possibilité de chauffer l’échantillon, afin de compléter les dispositifs existants et en vue d’étudier des cinétiques de réactions ou de restructuration par plasmonique directe ou indirecte.

Dans une première section seront décrites les différentes parties constituant le dispositif. Ensuite, nous présenterons les caractérisations en température et en pression que nous avons réalisées. Enfin, quelques résultats préliminaires effectués sur différents systèmes tests sont détaillés, afin de mettre en évidence le bon fonctionnement du montage ainsi que ses limites actuelles.

## 6.2 Principe de la Spectroscopie à Modulation Spatiale

La Spectroscopie à Modulation Spatiale (SMS) est une technique de spectroscopie développée dans les années 2000 et qui permet d’avoir astucieusement accès à l’extinction d’un nano-objet unique. Le montage de base est celui d’un spectrophotomètre classique, composé d’une source lumineuse blanche, d’un monochromateur et d’un détecteur. Toutefois, en SMS, l’échantillon n’est pas éclairé par un faisceau parallèle. Un objectif est ajouté afin de focaliser la lumière incidente sur l’échantillon puis une lentille de collection (ou un objectif) récolte la lumière transmise et la recollimate avant de l’envoyer sur le détecteur. L’ÉQUATION 2.21, qui énonce que la différence entre la puissance transmise et la puissance incidente,  $\Delta P$ , vaut  $\Delta P = -\sigma_{\text{ext}} I_{\text{inc}}$ , n’est valable que pour une onde plane, et doit donc être adaptée. On peut montrer que pour un faisceau convergent sur un objet situé en  $(x_0, y_0)$ , nous avons : [187]

$$\Delta P = P_{\text{trans}} - P_{\text{inc}} = -\sigma_{\text{ext}} I(x_0, y_0) \quad (6.1)$$

Cette expression est valable dans le cadre de l’approximation locale, dans le cas où le faisceau ne possède pas une ouverture numérique O.N. trop grande (O.N.  $\lesssim 0,65$ ) et que l’objet est de taille petite devant le diamètre du faisceau.

D’après cette relation, la connaissance de  $I(x_0, y_0)$  permettrait de pouvoir mesu-

rer  $\sigma_{\text{ext}}$ . Toutefois, l'extinction d'un nano-objet unique est très faible devant la puissance moyenne de l'onde électromagnétique lumineuse incidente.  $P_{\text{inc}}$  est sujette, entre autres, à des fluctuations qui masquent l'extinction par le nano-objet. Le but de la SMS est donc d'améliorer significativement ce rapport signal-sur-bruit. Historiquement, cela a été réalisé en faisant osciller spatialement l'échantillon à la fréquence  $f$  grâce à une platine piézo-électrique, par rapport au faisceau lumineux fixe dans le référentiel du laboratoire  $\mathfrak{R}_{\text{labo}}$ . Plus récemment a été développée la configuration où c'est la lumière incidente que l'on fait osciller spatialement grâce à un miroir pivotant à la fréquence  $f$ , par rapport à l'échantillon fixe dans  $\mathfrak{R}_{\text{labo}}$ . Dans les deux cas (équivalents sur le principe de la mesure), la puissance transmise est alors elle-même modulée à la fréquence  $f$  et à ses harmoniques. Le signal acquis est ensuite démodulé grâce à une détection synchrone : le signal de la photodiode est amplifié, multiplié par un signal synchrone au signal modulant alimentant le miroir puis filtré passe-bas, ce qui permet d'obtenir le signal utile de la puissance transmise privé du bruit présent à toutes les fréquences différentes de  $f$ .

Mathématiquement, considérons une NP en  $(x_0, y_0)$ . Dans notre cas, le faisceau lumineux oscille à la pulsation  $\omega = 2\pi f$  selon la direction  $y$  avec une amplitude  $\delta$ . La position du faisceau en fonction du temps s'écrit :  $y(t) = y_0 + \delta \sin(\omega t)$ . Si  $\delta$  est petit devant le diamètre du faisceau, alors on peut réaliser un développement limité de  $I(x_0, y_0)$  dans l'ÉQUATION 6.1, écrit ici jusqu'à l'ordre 2 : [50]

$$\begin{aligned} \frac{\Delta P(x_0, y_0)}{P_{\text{inc}}} &\simeq -\sigma_{\text{ext}} \left( I_N(x_0, y_0) + \frac{\delta^2}{4} \frac{\partial^2 I_N}{\partial y^2}(x_0, y_0) \right) && \text{(composante continue)} \\ &- \delta \sigma_{\text{ext}} \frac{\partial I_N}{\partial y}(x_0, y_0) \sin(\omega t) && \text{(composante fondamentale à 1f)} \\ &+ \sigma_{\text{ext}} \frac{\delta^2}{4} \frac{\partial^2 I_N}{\partial y^2}(x_0, y_0) \cos(2\omega t) && \text{(composante à 2f)} \end{aligned} \quad (6.2)$$

avec  $I_N$  qui est l'intensité normalisée :  $I_N(x, y) = I(x, y)/P_{\text{inc}}$ .

Le signal collecté présente donc une composante continue, une composante fondamentale à la fréquence  $f$  (proportionnelle à  $\sigma_{\text{ext}}$ , l'amplitude d'oscillation et la dérivée première du profil d'intensité) et une composante à la fréquence  $2f$  (proportionnelle à  $\sigma_{\text{ext}}$ , à l'amplitude d'oscillation au carré et la dérivée seconde du profil d'intensité). La composante continue, notée  $DC$  dans la suite, est obtenue avec une photodiode. Deux détections synchrones permettent ensuite de mesurer les valeurs efficaces des composantes du signal en phase ( $X$ ) et en quadrature de phase ( $Y$ ) avec le miroir oscillant, aux harmoniques  $f$  et  $2f$ . Pour chaque échantillon étudié, les phases sont ajustées avant le début des mesures de sorte que les signaux  $Y$  soient nuls. Ainsi, les signaux utiles sont portés par les grandeurs  $X_1/DC$  (composante normalisée de fréquence  $f$ ) et  $X_2/DC$  de fréquence  $2f$  (composante normalisée de fréquence  $2f$ ). L'ÉQUATION 6.2 montre que si l'on connaît le profil d'intensité du spot lumineux qui éclaire le nano-objet, alors il est possible d'obtenir sa section efficace d'extinction absolue, ce qui a été

réalisé sur les précédents dispositifs expérimentaux de l'équipe AgNano. [188] Pendant cette thèse, nous nous sommes intéressés uniquement à des variations et donc cette calibration n'a pas été effectuée sur le nouveau montage. Nous retiendrons donc que les signaux  $X_1/DC$  et  $X_2/DC$  sont simplement proportionnels à  $\sigma_{\text{ext}}$  :

$$\boxed{\frac{X_1}{DC} = \frac{\Delta P}{P_{\text{inc}}}\Big|_{1f} \propto \sigma_{\text{ext}} \qquad \frac{X_2}{DC} = \frac{\Delta P}{P_{\text{inc}}}\Big|_{2f} \propto \sigma_{\text{ext}}} \quad (6.3)$$

À longueur d'onde fixée (généralement près du maximum d'absorption du nano-objet sondé), le résultat des cartographies spatiales de l'échantillon à 1f ou 2f sont respectivement représentées sur la FIGURE 6.3, a) et b). Ces cartographies sont réalisées en déplaçant l'échantillon sous le faisceau dans le plan  $(x,y)$ , tout en faisant osciller le faisceau, ici selon  $y$ . À 1f, le signal est relié à la dérivée première du spot et à 2f le signal est proportionnel à la dérivée seconde du spot. Une fois la cartographie réalisée, on peut repérer la position de la NP (symbolisée par les points rouges ici) : sur une cartographie à 1f, elle se trouve au milieu des deux lobes tandis qu'à 2f elle se trouve au point où le signal  $X_2/DC$  est maximal.

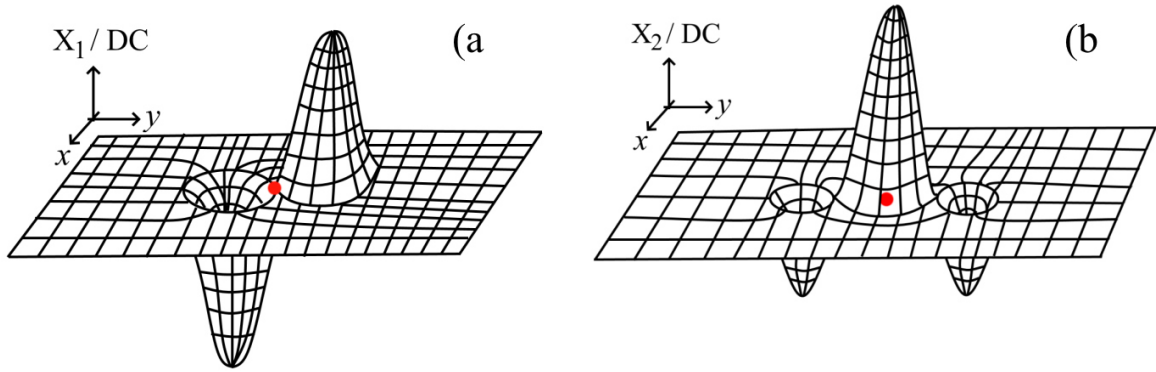


FIGURE 6.3 – Schémas représentant a)  $X_1/DC$  et b)  $X_2/DC$  lors d'une cartographie spatiale à  $\lambda$  fixée au voisinage d'un nano-objet dont la position est repérée par le point rouge. À 1f, le signal est plus intense mais à 2f il est plus facile de repérer précisément le centre de la particule car il correspond à la position du maximum principal.

Dès que la position du nano-objet est notée, il est possible d'acquérir son spectre d'extinction en mesurant  $X_1/DC$  ou  $X_2/DC$  en fonction de  $\lambda$ . Dans les deux cas, on se place au maximum de signal (*i.e.* sur la particule à 2f et au maximum du lobe positif à côté de la NP à 1f) pour enregistrer les spectres.

La technique SMS est éprouvée depuis de nombreuses années et le nouveau dispositif expérimental construit durant la thèse et décrit ci-après s'appuie donc sur ce principe.

## 6.3 Présentation du dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est schématiquement un spectrophotomètre avec plusieurs fonctionnalités avancées. L'objectif principal est de mesurer *in situ* l'extinction de nano-objets uniques en transmission, éventuellement sous atmosphère gazeuse réactive. Pour simplifier, le montage sera présenté en le divisant par « blocs ». Le premier bloc constitue la base optique commune à tous les spectrophotomètres. Ensuite lui ont été ajoutés des éléments spécifiques pour la particule unique : composants optiques et électroniques permettant de mettre en œuvre la technique de SMS, platines de déplacement nanométrique, ... Puis des composants liés à la partie environnementale viennent compléter le dispositif : pompes, système d'injection de gaz, système de chauffage et de thermalisation, capteurs de pression et de température... Enfin, l'interfaçage de l'ensemble du dispositif sera brièvement abordé.

Au début de la thèse, seule l'enceinte principale avait été conçue par Sylvain Hermelin (docteur et ingénieur de recherche). Le montage dans son ensemble a donc été assemblé, caractérisé et testé durant la présente thèse. La mise en place de ce dispositif fait partie du projet Optolyse (Optique Lyon Saint-Étienne), qui regroupe plusieurs autres montages expérimentaux, et découle d'un contrat plan-état-région (CPER). 1,2 M€ ont été attribués à l'ensemble des projets Optolyse, dont 220 k€ pour le nôtre, qui ont servi à l'achat du matériel. Par abus de langage, nous appellerons parfois « Optolyse » le dispositif construit durant la thèse et décrit ci-après.

### 6.3.1 Base du spectrophotomètre

Le dispositif est équipé d'une lampe blanche (EQ-99X LDLS, *Energetic*,  $\lambda$  : 170  $\mapsto$  2500 nm). Deux miroirs paraboliques collimatent puis focalisent le faisceau sur la fente d'entrée d'un monochromateur (Kymera 193i, *Andor*). Ce dernier est équipé d'un réseau à 150 traits/mm, blazé à 500 nm. En sortie, le faisceau est focalisé sur un pinhole ( $\phi_P = 200 \mu\text{m}$ ) qui joue donc le rôle de point source. Le faisceau est ensuite collimaté (image à l'infini) par un miroir sphérique de focale  $F_{MS} = 50 \text{ cm}$ , avant d'être mis en forme grâce à divers éléments optiques (miroirs plans, diaphragmes). Par un jeu de miroirs plans, le faisceau est ensuite positionné de sorte à pénétrer en incidence normale dans l'enceinte où se trouve l'échantillon. Juste avant l'enceinte, un objectif réfractif (G Plan Apo 50X, *Mitutoyo*) focalise le faisceau sur l'échantillon. Il s'agit d'un objectif ( $ON = 0,5$ ,  $F_O = 4 \text{ mm}$ ) corrigé pour les aberrations chromatiques et sphériques et spécialement conçu pour compenser les aberrations induites par la traversée d'une épaisseur de verre de 3,5 mm. Sur l'échantillon, le profil du spot est donné par la convolution de l'image du pinhole (par le système optique) par la fonction d'étalement du point (*Point Spread Function* ou PSF en anglais) calculée au plan focal. Ainsi, le diamètre du pinhole et les focales du miroir sphérique et de l'objectif définissent approximativement la taille du spot  $\oslash$  sur l'échantillon : en ordre de grandeur,  $\oslash \simeq \phi_P F_{MS} / F_O = 1,6 \mu\text{m}$ . Après la traversée de l'échantillon, la lumière est récoltée par une lentille de collection ( $f = 10 \text{ mm}$ ,  $ON = 0,66$ ) qui refocalise le faisceau avant de

l'envoyer sur une photodiode (SM05PD1A, *Thorlabs*, 350 nm→1100 nm, 13 mm<sup>2</sup>). La FIGURE 6.4 contient un schéma partiel du montage avec les éléments susmentionnés.

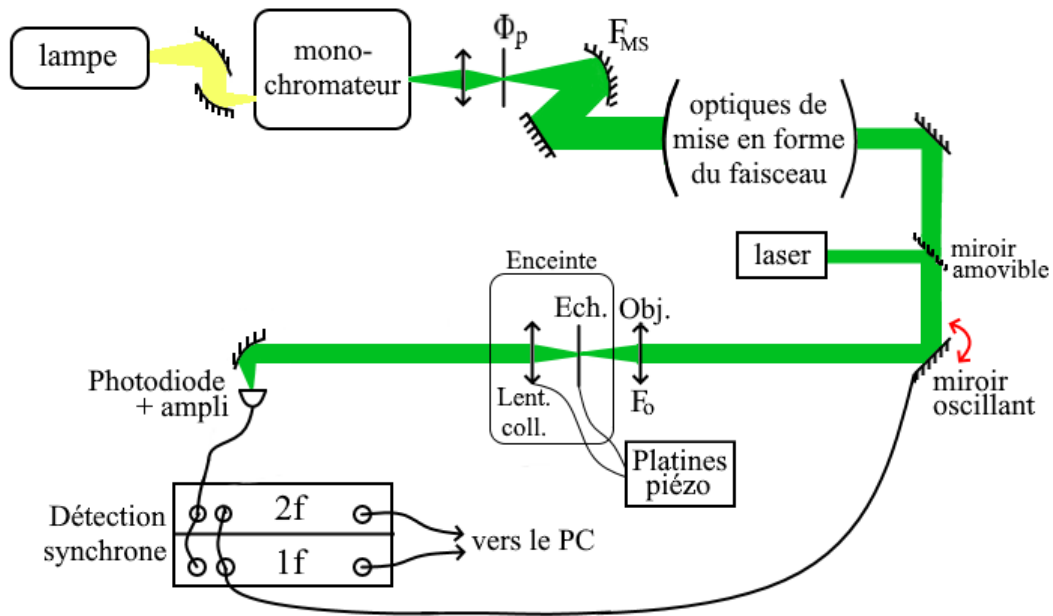


FIGURE 6.4 – Schéma partiel du montage du spectrophotomètre optique, équipé pour la mesure d’extinction de nanoparticule unique avec un miroir oscillant, deux détections synchrones et des platines de déplacements nanométriques.

Il est également possible d’utiliser un laser comme source lumineuse. Plus homogène et intense que le faisceau de lumière issu du monochromateur, il rend plus facile les procédures d’alignement des miroirs, des lentilles, de l’échantillon et de la photodiode. On passe de la lampe au laser à l’aide d’un miroir amovible.

Avec ce montage, il est possible d’enregistrer des spectres optiques de  $\sim 390$  à 1100 nm. Les matériaux composants les lentilles de l’objectif réfractif absorbent la lumière en-dessous de cette longueur d’onde.

### 6.3.2 Particule unique : spécificités matérielles

Afin d’être capable de mesurer l’extinction de NP uniques, le montage est conçu pour effectuer des acquisitions par SMS. Pour ce faire, le dernier miroir plan de renvoi avant l’enceinte est un miroir oscillant (S-226, *Physik Instrumente*). Une tension alternative générée par une alimentation dédiée (0 - 10 V) alimente le driver du cristal piézoélectrique accolé au miroir, entraînant l’oscillation de celui-ci. Le miroir tourne mécaniquement d’un angle  $\theta$  pouvant atteindre 2,2 mrad. La déviation angulaire du faisceau optique vaut  $2\theta$  et l’amplitude d’oscillation  $\delta$  du faisceau focalisé sur l’échantillon vaut  $\delta \simeq F\theta$ . Notons qu’il ne faut pas que le miroir reçoive des tensions négatives. C’est pourquoi un offset de 5 V est systématiquement présent sur le signal d’alimentation (position angulaire standard du miroir avec laquelle les alignements sont faits) et la tension crête-à-crête du signal ne doit donc jamais dépasser 10 V<sub>CC</sub>. En pratique,

j'ai utilisé une amplitude d'oscillation valant  $1,250 V_{CC}$  ou  $1,875 V_{CC}$ , correspondant respectivement à des amplitudes réelles d'oscillation  $\delta$  sur l'échantillon de  $0,58 \mu\text{m}$  et  $0,80 \mu\text{m}$ . L'ensemble des mesures a été jusqu'à présent réalisée à 140 Hz.

Afin d'être démodulé à 1f et 2f, le signal de la photodiode, préalablement amplifié (DLPCA-200, *Femto*), est traité par deux modules de détection synchrone (SR830, *SRS*) placés en parallèle. La constante de temps utilisée varie entre 100 ms et 3 s selon les expériences. Plus la constante de temps est grande, moins les spectres sont bruités mais plus leur acquisition est longue. Le signal moyen DC et les signaux démodulés  $X_1$  et  $X_2$  sont ensuite envoyés vers un ordinateur.

Les enjeux de la spectroscopie sur PU sont de pouvoir, d'une part, localiser les objets d'intérêt et d'autre part de pouvoir les positionner précisément sous le faisceau. Un réglage grossier de la position de l'échantillon peut être réalisé de manière visuelle. En effet, un cube semi-réfléchissant et une caméra (UI-3140CP, *IDS*), non représentés sur la FIGURE 6.4, sont présents sur le trajet optique, juste avant l'objectif. Il est alors possible d'insérer une lampe blanche à LED en sortie de l'enceinte, avant la photodiode, et d'éclairer très largement en transmission l'échantillon ce qui permet de le visualiser grâce à la caméra. L'image est nette lorsque l'échantillon est dans le plan focal image de l'objectif d'entrée. Cette technique ne permet pas de voir à l'écran les NP (qui sont trop petites) mais elle permet de se positionner dans des zones où les dépôts ou les lithographies ont été réalisées et que l'on identifie grâce à des marqueurs (chiffre, lettre,...).

Enfin, pour atteindre une résolution spatiale appropriée, l'échantillon et la lentille de collection sont placés sur des platines piézoélectriques (montage sur mesure créé à partir du modèle de platines SLC-1730, *Smaract*) dont le déplacement est précis à  $\sim 1$  nm près. Ces deux éléments peuvent ainsi être déplacés en x, y et z sur une plage de 2,1 cm. Le pas, la vitesse de déplacement ainsi que l'accélération des platines peuvent être ajustés. Ces différents éléments sont visibles sur le schéma précédent.

### 6.3.3 Aspect environnemental

Plusieurs éléments sont présents afin de réaliser les mesures *in situ*. Tout d'abord, comme cela a été évoqué précédemment, le porte-échantillon, la lentille de collection et les platines de déplacement sont situés dans une enceinte hermétique en inox ( $V = 10$  L) créée sur-mesure. Des éléments annexes ont été installés afin de chauffer l'échantillon, refroidir les autres composants et injecter des gaz.

#### Chauffage et thermalisation

Le chauffage de l'échantillon est rendu possible grâce à un câble résistif (*Thermocoax*) qui entoure le porte-échantillon. Une alimentation de puissance (1333, *FI*, 30 V / 3 A) génère un courant qui entraîne le chauffage par effet Joule du câble qui lui-même chauffe le porte-échantillon et l'échantillon. La principale difficulté est de chauffer l'échantillon sans chauffer les autres éléments (support, lentille de collection,

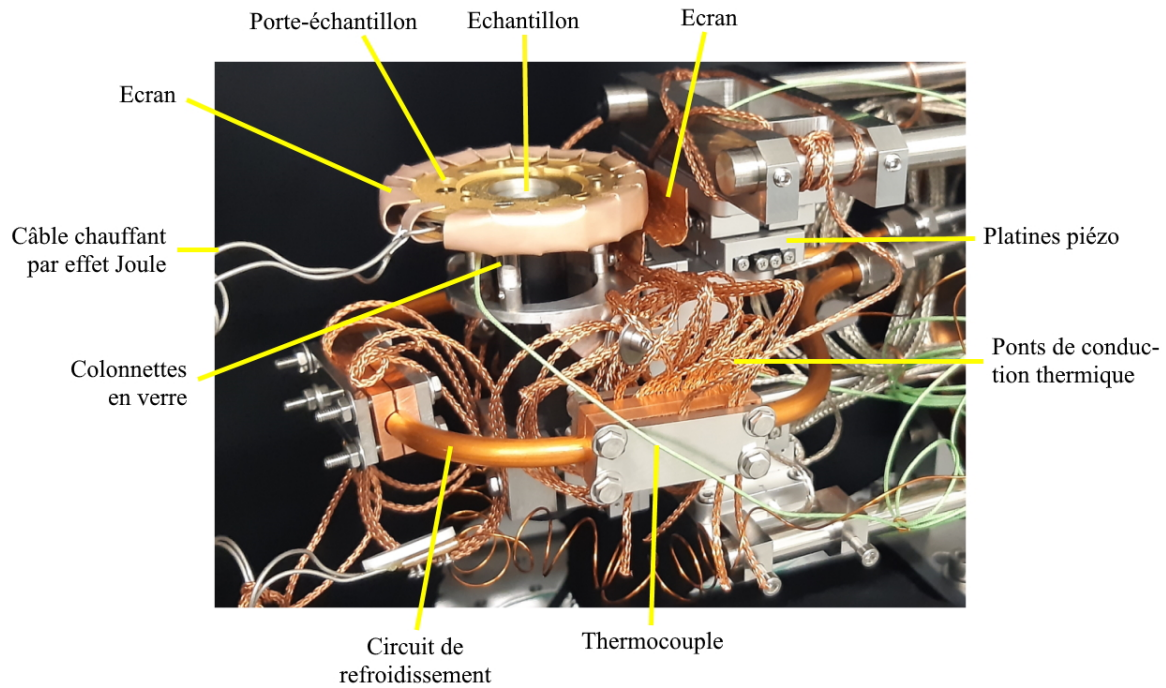


FIGURE 6.5 – Photographie des éléments situés dans l'enceinte : l'échantillon est placé sur un porte-échantillon chauffant par effet Joule. Afin de ne pas chauffer le reste des pièces, et particulièrement les platines de déplacement piézo-électriques, un système de thermalisation a été mis en place.

platines de déplacement, ...), afin de ne pas détériorer ces pièces. D'autre part, les effets de dilatation thermique sont susceptibles de trop modifier la position de l'échantillon et doivent être le plus possible limités. Il convient donc d'isoler le porte-échantillon du reste des composants de l'enceinte et d'éviter les transferts thermiques par conduction, convection et rayonnement. Les techniques mises en œuvre sont visibles sur la photo de la FIGURE 6.5.

Pour se prémunir du chauffage par conduction, le porte-échantillon est isolé de son support par des colonnettes en verre. Les transferts de chaleur par rayonnement sont limités grâce à l'utilisation de matériaux à faible émissivité  $\varepsilon$  tels que l'or ( $\varepsilon = 0,02$ ) ou le cuivre ( $\varepsilon = 0,03$ ). Par exemple, le porte-échantillon, qui est en molybdène (métal à faible coefficient de dilatation thermique), a été doré par électrodeposition pour réduire son émissivité. De plus, plusieurs écrans en cuivre ou en cuivre doré ont été mis en place. Enfin, nous avons modelé un tuyau en cuivre contenant de l'eau, maintenue à une température constante proche d'une vingtaine de °C grâce à un *chiller*. Des fils de cuivre tressés sont attachés d'un côté à ce tuyau froid et de l'autre à différents supports leur permettant par conduction d'être maintenus froids. Ces fils sont suffisamment lâches pour ne pas entraver les mouvements en (x, y, z) de la lentille de collection et du porte-échantillon. Pour s'assurer que les principaux éléments sensibles ne montent pas trop en température lors d'un chauffage, des thermocouples ont été installés et nous donnent accès aux températures du porte-échantillon (présumée égales à celle de l'échantillon) et du support en aluminium sur lequel se trouvent les platines de déplacement, entre autres. La performance

de la thermalisation dans cette configuration sera discutée dans la prochaine section.

### Atmosphère réactive gazeuse

Avant de pouvoir soumettre les NP à une atmosphère gazeuse réactive, il faut tout d'abord faire le vide dans l'enceinte. Une pompe primaire (DuoLine, *Pfeiffer*) permet d'atteindre des pressions de l'ordre de quelques  $10^{-3}$  mbar. Afin de descendre jusqu'à quelques  $10^{-8}$  mbar, une pompe turbomoléculaire (HiPace 80, *Pfeiffer*) est également installée.

Pour injecter les gaz réactifs dans l'enceinte, un tableau de vannes (*Swagelok*) a été fabriqué sur mesure et est visible sur la FIGURE 6.6. Il se compose de trois réceptacles pouvant contenir des petites bouteilles de gaz ( $N_2$ ,  $H_2$  et  $O_2$ ),

et de vannes permettant d'ajuster le débit. Trois jauges de pression, chacune valide dans une certaine gamme (jauge capacitive CMR 361 entre  $10^{-1}$  et 1100 mbar, jauge Pirani TPR 280 entre  $10^{-4}$  et 1000 mbar et enfin jauge Pirani à cathode froide PKR 361 entre  $10^{-9}$  et 1000 mbar, *Pfeiffer*) sont également présentes.

Une photo de l'enceinte et de ses composants périphériques est présentée FIGURE 6.7. Un schéma global est esquissé sur la FIGURE 6.8.

#### 6.3.4 Interfaçage

De nombreux composants sont reliés à l'ordinateur via une carte d'acquisition (*Keysight*). S. Hermelin a programmé en Labview une interface permettant de contrôler depuis l'ordinateur les différents paramètres. Parmi ceux-là citons : les positions x, y et z de la lentille de collection et de l'échantillon, la longueur d'onde du monochromateur, les paramètres des détections synchrones (constantes de temps, sensibilités, phases, harmoniques,...), l'offset du miroir oscillant, la fréquence  $f$  de la modulation spatiale, l'amplitude de l'oscillation du miroir, etc. Cette interface donne également accès à divers signaux de contrôle tels que les valeurs du DC, de  $X_1$ , de  $X_2$  ou les températures de l'échantillon et des platines. Le programme permet aussi de réaliser des cartographies de l'échantillon afin de localiser les particules, d'acquérir les spectres d'extinction, et de mettre en œuvre des macros (séquence d'évènements) pour suivre en temps réel une particule. Ce dernier point sera abordé dans la section suivante. La base de ce programme avait été développée par J.-M. Rye durant sa thèse. [27]



FIGURE 6.6 – Tableau de vannes et bouteilles de gaz réactifs.



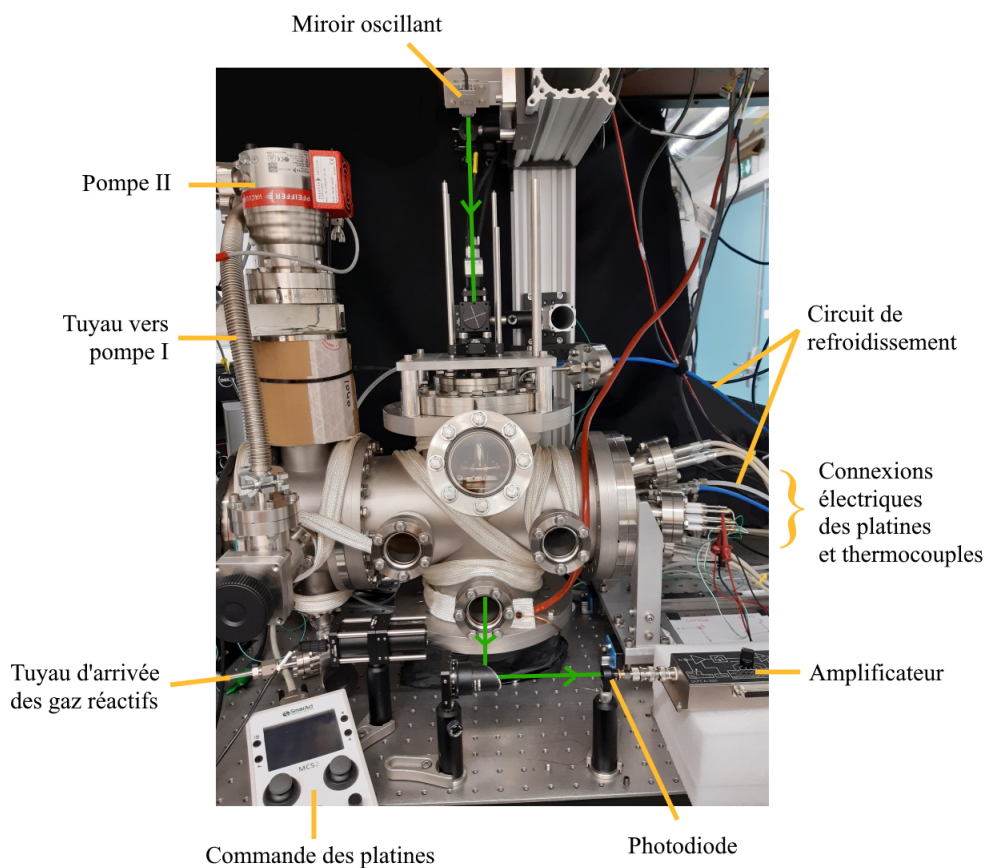


FIGURE 6.7 – Photographie de l'enceinte et des éléments à proximité. Ne sont pas dans le champ : le PC, le tableau de vannes, la lampe et le monochromateur (derrière), les détections synchrones et autres alimentations électriques.

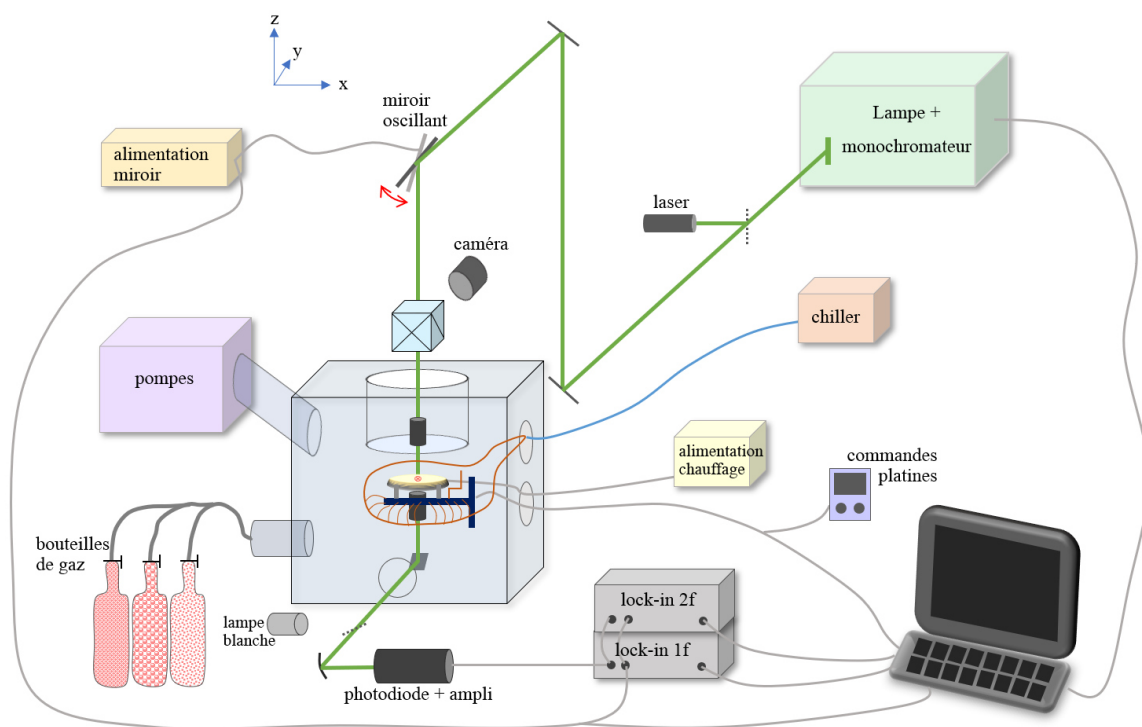


FIGURE 6.8 – Schéma global du dispositif expérimental construit durant la thèse.

## 6.4 Caractérisation

Avant de réaliser diverses expériences tests, nous avons caractérisé le montage, et plus particulièrement ses fonctions liées aux aspects environnementaux.

### 6.4.1 Température

La FIGURE 6.9 représente l'élévation de température du porte-échantillon en fonction de la tension appliquée dans le fil chauffant par effet Joule, selon que l'enceinte est sous vide (aux alentours de  $10^{-7}$  mbar) ou qu'elle contient 20 mbar de  $H_2$ .

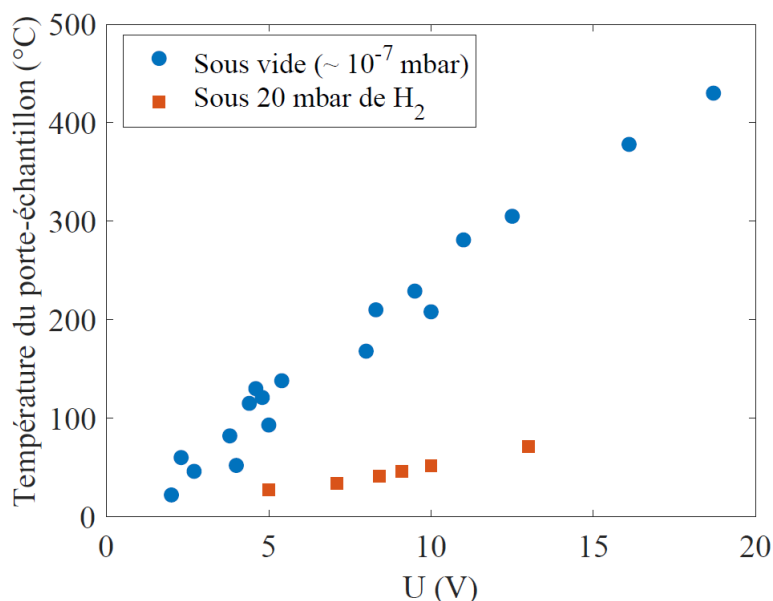


FIGURE 6.9 – Évolution de la température du porte-échantillon en fonction de la tension d'alimentation du système de chauffage par effet Joule, lorsque l'enceinte est sous vide ou bien en présence de 20 mbar de  $H_2$ .

Lorsque l'enceinte est sous vide, il est possible de débiter suffisamment de puissance pour chauffer l'échantillon jusqu'aux environs de 450 °C. Nous sommes ensuite limités par la montée en température du support des platines (et donc potentiellement des platines elles-mêmes). Avec une température d'eau de 21,5 °C et une pression de 1,5 bar dans le circuit de refroidissement, la température augmente de 6 °C près des platines lorsque le porte-échantillon est porté à environ 210 °C, et elle atteint + 17 °C à 345 °C. En diminuant la température de consigne du chiller à 15 °C et en augmentant la pression à 2,3 bar, nous sommes parvenus à contenir l'augmentation de la température des platines à environ 15 °C lorsque l'échantillon est porté lui à 430 °C.

Le chauffage s'avère plus compliqué lorsque l'enceinte n'est pas sous vide, d'autant plus quand le gaz réactif utilisé possède une forte conductivité thermique  $\lambda$ , comme c'est le cas avec le dihydrogène ( $\lambda = 0,18$  W/m/K, dix fois supérieure à celle de l'air). Cela se traduit par le fait qu'à puissance d'alimentation donnée, le porte-échantillon atteint une température bien moindre lorsqu'il y a du  $H_2$  dans l'enceinte. En cause, les

transferts de chaleur par conduction et convection. Cet apport de chaleur concurrence la thermalisation et entraîne une augmentation de la température des platines plus importante (+ 2 °C quand l'échantillon est à 50 °C) que sous vide ( $\lesssim$  + 1 °C à 50 °C). Cet effet est en première approximation indépendant de la pression d'hydrogène. Il peut donc être minimisé par l'utilisation d'un mélange  $N_2 + H_2$ , pour une pression partielle de  $H_2$  déterminée.

À noter que les valeurs de températures relevées ne correspondent pas aux températures atteintes dans l'état stationnaire, ce dernier étant trop long à s'établir. Ce sont les températures relevées lorsque la pente du taux de chauffage commence à bien s'infléchir (*i.e.* après 5 à 15 min de chauffage). Le but de ce graphique n'est pas d'obtenir la relation « absolue » entre la puissance électrique envoyée et la température obtenue, mais plutôt de fournir un ordre de grandeur de la tension à imposer selon la température visée (avant de procéder à un ajustement plus fin).

Lors d'un chauffage, l'augmentation de la température provoque une certaine dérive thermique. Pour suivre spatialement la même particule durant les opérations de chauffage et acquérir régulièrement son spectre d'extinction, un programme de suivi en temps réel (*tracking*) a été développé. Il consiste à réaliser une cartographie (x, y) en mesurant  $X_2/DC$ , puis à repérer la position  $(x_0, y_0)$  où le signal est maximum et qui correspond à la position de la particule, avant de venir se recentrer à cette position. Un scan en z est ensuite réalisé pour se refocaliser, avant de recommencer la séquence. La durée d'une séquence varie avec les dimensions des cartographies et leur résolution ainsi qu'avec la constante de temps des détecteurs synchrones. Une cartographie large permet d'augmenter la probabilité de conserver la particule dans le champ mais sera plus longue, ce qui laisse plus de temps à la particule pour dériver et donc potentiellement pour sortir du champ si le chauffage est rapide. Un exemple est donné sur la FIGURE 6.10. Dans cette expérience, les cartographies réalisées en (x,y) font  $3 \times 3 \mu m$  avec un pas de 100 nm dans les deux directions, et le scan en z (non montré ici) balaie  $15 \mu m$  avec un pas de 150 nm.

De manière générale, les dérives observées en x et y sont de l'ordre de quelques centaines de nm. Les dérives en z sont plus importantes : nous avons relevé des décalages de  $1,1 \mu m$  à 100 °C et  $2,2 \mu m$  à 200 °C. Dans le cas d'un chauffage allant au rythme de 2 à 3 °C / min, les dérives constatées dans les différentes directions de l'espace sont suffisamment faibles pour que le programme parviennent à suivre la particule compte tenu de la durée d'un cycle ( $\lesssim$  10 min).

Enfin, mentionnons que lors d'un chauffage, un dégazage se produit : des composés adsorbés sur les surfaces de l'enceinte ou de l'échantillon se désorbent, faisant augmenter la pression. Partant d'une pression de  $8.10^{-8}$  mbar à température ambiante, on peut atteindre  $2.10^{-6}$  mbar à 430 °C. Pour améliorer la qualité du vide et palier ce phénomène, il est possible d'étuver l'enceinte. C'est le rôle des rubans blancs (dans

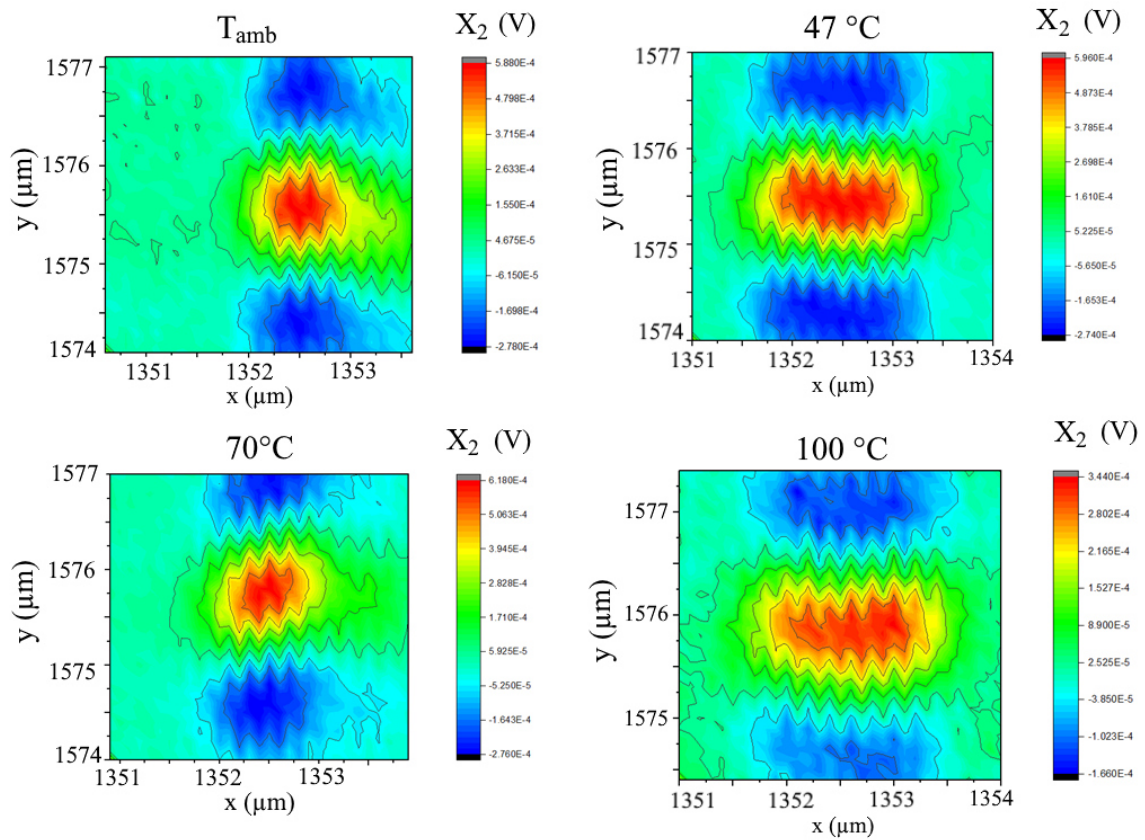


FIGURE 6.10 – Suivi de la position d’une NP (parallélépipède de Pd de 75 nm) au cours d’un chauffage grâce à un programme de tracking. Les cartographies font  $3 \times 3 \mu\text{m}$ .

lesquels se trouvent des fils conducteurs) qui entourent l’enceinte et sont visibles sur la FIGURE 6.7. Ils peuvent être chauffés par effet Joule et à leur tour chauffer l’enceinte afin d’accélérer les désorptions.

## 6.4.2 Pression

De la même manière que pour la température, le programme de tracking a été testé lors de la mise sous vide ou la mise à l’air de l’enceinte. Une nouvelle fois, les déplacements les plus importants ont été observés selon  $z$  (avec la convention d’axe définie sur la FIGURE 6.8) et ont atteint  $12 \mu\text{m}$  entre la pression atmosphérique et  $10^{-8}$  mbar. Cette expérience a également montré que dans le plan de l’échantillon, ce dernier bouge majoritairement selon  $x$ . Entre  $10^{-8}$  mbar et 0,8 mbar, l’objet se décale au total d’environ  $5,5 \mu\text{m}$  en  $x$  et de moins d’ $1 \mu\text{m}$  en  $y$ . Cela est normal puisque le porte-échantillon est mécaniquement solidaire de la bride de droite de l’enceinte. Lorsque l’on pompe, cette dernière comprime le joint cuivre qui assure l’étanchéité et se décale donc de quelques  $\mu\text{m}$  selon  $x$ .

L’élément qui est le plus sensible dans ces expériences de tracking en pression est la manipulation des vannes. En ouvrant ou en fermant les vannes, on induit des contraintes mécaniques qui se répartissent de manière complexe dans l’ensemble de la structure et provoquent *in fine* des déplacements inopinés de l’échantillon.

Ces différentes expériences ayant permis de mieux caractériser le dispositif et d’optimiser certains paramètres d’acquisition, nous avons ensuite vérifié son bon fonctionnement sur quelques objets-tests à notre disposition.

## 6.5 Études préliminaires sur quelques objets-tests

Dans un premier temps, des mesures ont été faites sur une assemblée d’agrégats  $\text{Ag}_{25}\text{In}_{75}$  dilués dans une matrice de silice. Ensuite, nous avons étudié l’hydruration de dimères de palladium en présence de  $\text{H}_2$ . Enfin, nous avons acquis les spectres d’extinction de nanocubes (NC) d’argent et de nanosphères (NS) d’or. Toutes ces expériences ont soit déjà été réalisées dans l’équipe AgNano sur des dispositifs fonctionnels (agrégats Ag-In, NC d’Ag, NS d’Au) soit elles sont largement documentées dans la littérature (hydruration du Pd) ce qui nous permet de pouvoir réaliser des comparaisons.

### 6.5.1 Mesure sur une assemblée d’agrégats Ag-In

Avant d’aborder l’étude de nano-objets uniques, nous avons mesuré l’extinction d’une assemblée d’agrégats  $\text{Ag}_{25}\text{In}_{75}$  non triés en taille et dilués dans une matrice de silice. Les mesures réalisées sur le nouveau dispositif seront comparées à des mesures de référence acquises sur le spectrophotomètre commercial utilisé dans les chapitres 4 et 5 et décrit dans la section 3.2.

Sur cet échantillon datant de 2017, la frontière entre la zone contenant la matrice seule et la zone contenant la matrice et les agrégats est peu visible à l’œil nu, et pas du tout visible sur les images de l’échantillon acquises avec la caméra. De ce fait, il n’est pas possible de mettre en œuvre la technique classique de SMS qui aurait consisté à se placer au niveau de cette frontière et à osciller perpendiculairement à celle-ci dans les deux zones. [42] Pour améliorer néanmoins le RSB en l’absence de modulation de la position du faisceau, nous avons utilisé un hacheur optique sur le trajet du faisceau lumineux, en amont de l’échantillon, et réalisé une détection synchrone à sa fréquence  $f = 270$  Hz de fonctionnement. Dans un premier temps, nous avons fait le blanc en acquérant un spectre à 1f dans la zone de matrice seule, puis nous avons enregistré le spectre dans la zone matrice + agrégats, également à 1f. L’absorption de l’assemblée d’agrégats est obtenue en calculant la différence des deux spectres après démodulation et en normalisant par le spectre du blanc. Les résultats sont présentés sur la FIGURE 6.11.

Les spectres bleus et rouges mesurés à température ambiante ont une allure très similaire et présentent une résonance plasmon autour de 429 nm. On retrouve la même tendance que celle présentée dans le CHAPITRE 4 sur les agrégats de même composition (voir la FIGURE 4.14, f). L’échantillon a ensuite été porté *in situ* jusqu’à 400 °C, sous vide (pression entre  $10^{-7}$  et  $10^{-6}$  mbar). Nous avons alors observé un léger décalage spectral de la résonance plasmon, qui atteint 412 nm. Après cette expérience,

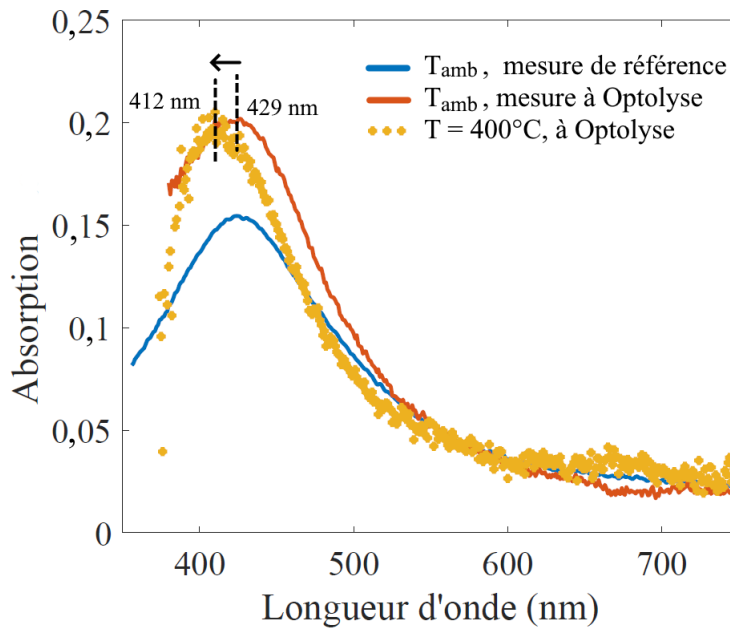


FIGURE 6.11 – Spectres d’extinction d’une assemblée d’agrégats  $\text{Ag}_{25}\text{In}_{75}$  enrobés dans une matrice de silice et mesurés à  $T^\circ$  ambiante sur un spectrophotomètre commercial ou bien à « Optolyse » avant et après un chauffage à  $400^\circ\text{C}$  sous vide.

l’échantillon a été remis à l’air et son absorption a rapidement été mesurée avec le spectrophotomètre commercial, confirmant une résonance à  $415\text{ nm}$  qui a donc effectivement légèrement shifté vers le bleu.

En l’état, il est difficile de savoir si nous avons effectivement réussi à réduire une partie de l’oxyde d’indium. Le décalage pourrait aussi s’expliquer par une déshydratation de l’échantillon, avec la désorption de l’eau contenue dans la matrice de silice poreuse.

Quoiqu’il en soit, cette première expérience confirme que nous pouvons chauffer les échantillons (jusqu’à environ  $450^\circ\text{C}$ ) et que la thermalisation s’avère plutôt efficace dans cette configuration, l’augmentation de température des platines demeurant raisonnable, comme cela a été précédemment discuté. À noter qu’il n’est pas aisé de travailler sur ce type de nano-objets présentant une RPSL juste au-delà de la longueur d’onde de coupure optique de l’objectif réfractif ( $390\text{ nm}$ ).

### 6.5.2 Nanosphères d’or

Afin d’approfondir les mesures sur particule unique, nous avons étudié deux échantillons comportant des nano-objets « classiques » de taille similaire mais de forme et de matériaux différents. Le premier échantillon contient des nanosphères (NS) d’or de diamètre  $99,4 \pm 3,0\text{ nm}$  (Ultra Uniform, *Nano Compositix*). Elles ont été diluées puis une goutte de solution a été déposée à l’aide d’une seringue sur une grille composée d’une membrane transparente en silice de  $8\text{ nm}$  d’épaisseur. Ces NS sont entourées de carboxy-PEG12-thiol, qui est un ligand qui se lie de manière covalente à l’or grâce à son groupe thiol.

Tout d’abord, une cartographie a été réalisée afin de localiser quelques objets isolés. Puis leur spectre d’extinction a été mesuré à  $2f$  à température et pression ambiantes.

Les résultats sont présentés sur la FIGURE 6.12.

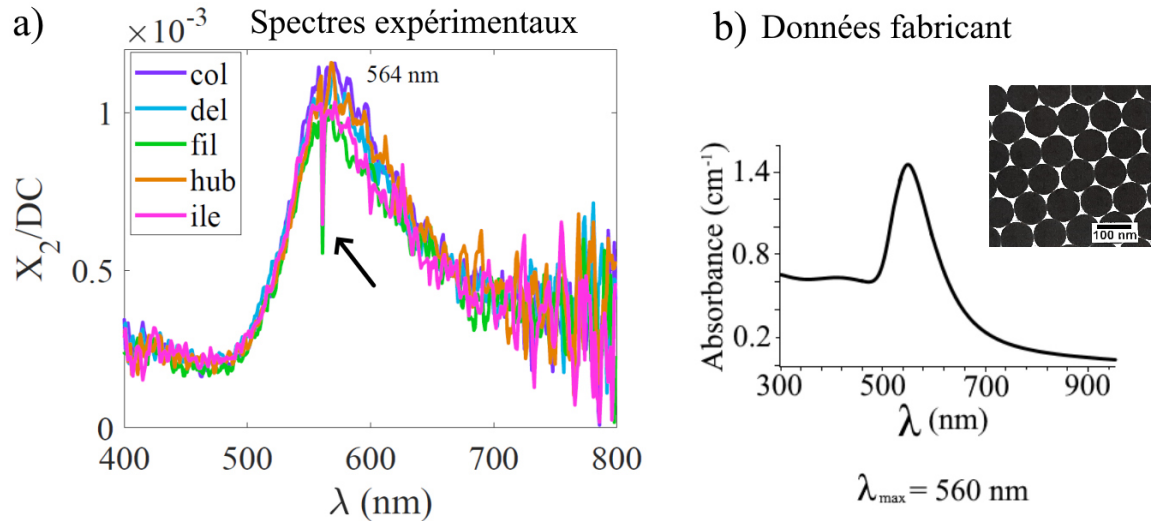


FIGURE 6.12 – a) Spectres expérimentaux d’extinction de NS d’Or de 100 nm de diamètre réalisés sur cinq objets différents, dénommés *col*, *del*, *fil*, *hub* et *ile*. b) Spectre d’absorbance et image MET des NS fournis par le fabricant.

Les mesures possèdent un bon RSB dans la gamme 400-700 nm. La chute du signal à 561 nm, repérée par la flèche noire, correspond à l’insertion d’un filtre anti-repliement en sortie du monochromateur. Durant ce court moment, le faisceau est occulté. Les spectres des objets *col*, *del*, *fil*, *hub*, *ile* sont presque parfaitement superposables les uns aux autres avec une RPSL plutôt fine et intense située vers 564 nm, valeur très proche de celle qui est donnée par le fabricant des NS (560 nm). Cela montre que les NP étudiées sont *a priori* toutes des monomères isolés et que la dispersion en forme et en taille est faible d’un objet à l’autre, ce qui est cohérent avec ce qui est annoncé par le fabricant et l’image MET des particules que l’on peut voir en insert de la FIGURE 6.12 b). Notons que ces spectres sont bruts, c’est-à-dire qu’ils n’ont pas été calibrés en tenant compte du profil d’intensité du spot pour différentes longueurs d’onde. On ne peut donc pas les comparer en valeurs absolues avec des spectres théoriques. Cela peut expliquer la différence d’intensité du signal dans la gamme spectrale des transitions IB de l’or ( $\leq 500$  nm), qui est plus faible dans les spectres expérimentaux que dans le spectre du fabricant.

Nous avons ultérieurement observé cet échantillon au MEB et repéré les positions de dimères de sphère. Pour aller plus loin, il serait intéressant de mesurer les spectres d’extinction de ces objets avant et après un chauffage *in situ* afin de voir si le dispositif est suffisamment sensible pour détecter des variations morphologiques et/ou des variations des distances inter-particulaires qui induiraient des modifications dans le couplage plasmonique entre les dimères et donc une modification de leur réponse optique. Dans cet esprit, nous avons dans la suite observé et chauffé des nanocubes d’argent.

### 6.5.3 Nanocubes d'argent

Comme pour l'échantillon précédent, des nanocubes (NC) d'argent de  $98,5 \pm 7$  nm de côté (NanoXact Silver Nanocubes, *NanoComposix*) recouverts de PVP (polyvinylpyrrolidone) ont été déposés sur une grille composée de 24 cases de  $70 \mu\text{m}$  de côté disposant d'une membrane de  $\text{SiO}_2$  d'une épaisseur de 8 nm. Le PVP est un polymère dont le rôle est de stabiliser les nanocubes. Avant de placer l'échantillon dans l'enceinte, nous l'avons observé au MEB afin de contrôler la qualité du dépôt et trouver une case où la densité de NC est convenable. L'image MEB de notre zone d'intérêt choisie (case 5C) ainsi que les objets d'étude sont visibles sur la FIGURE 6.13.

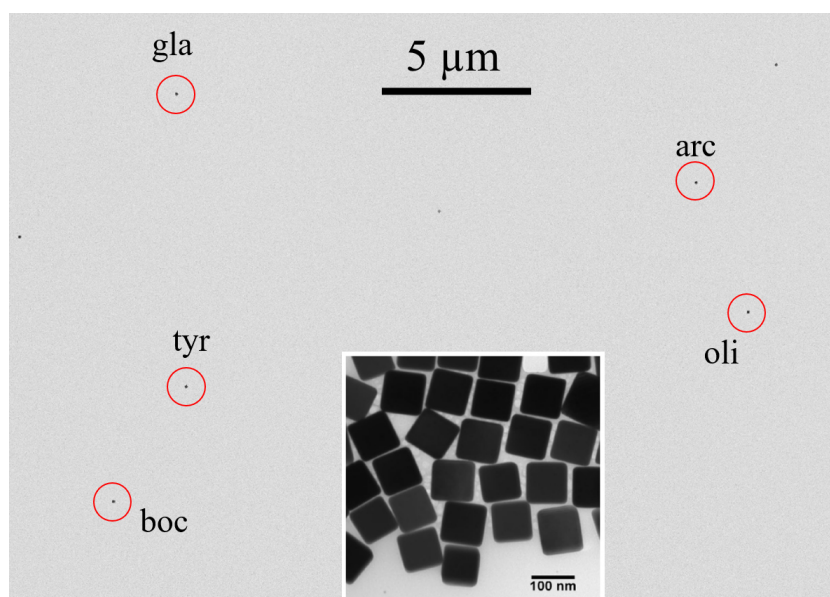


FIGURE 6.13 – Image MEB de la zone de la case 5C où nous avons observé les objets. En insert : image à plus fort grandissement des NC, fournie par le fabricant.

À ce stade, il convient de ne pas zoomer sur les NC d'intérêt car les objets peuvent subir des dommages sous le faisceau électronique. Afin de pouvoir réaliser des corrélations entre la morphologie des NC et les mesures optiques, nous avons retrouvé précisément les objets de la FIGURE 6.13 et mesuré leur spectres d'extinction, à température et pression ambiantes (constante de temps : 300 ms). Ils sont présentés en FIGURE 6.14. Pour comparaison, nous avons calculé la section efficace d'extinction d'un nanocube d'Ag ( $\epsilon$  : J&C) de 100 nm de côté, partiellement rogné dans les coins (rayon de rognage : 10 nm), déposé sur un substrat de 40 nm d'épaisseur et d'indice optique 1,5, grâce au logiciel COMSOL.

Nous constatons un bon accord entre les mesures expérimentales et le spectre simulé. Les spectres possèdent une résonance dipolaire entre 530 et 540 nm, ainsi qu'une résonance quadrupolaire vers 420 nm. Seul l'objet *gla* a un spectre d'extinction différent des quatre autres objets, cela sera justifié dans la suite.

En chauffant l'échantillon sous vide, il est possible que nous observions des déformations des NC (effet de rognage des coins) et leur oxydation partielle. [149] Nous avons



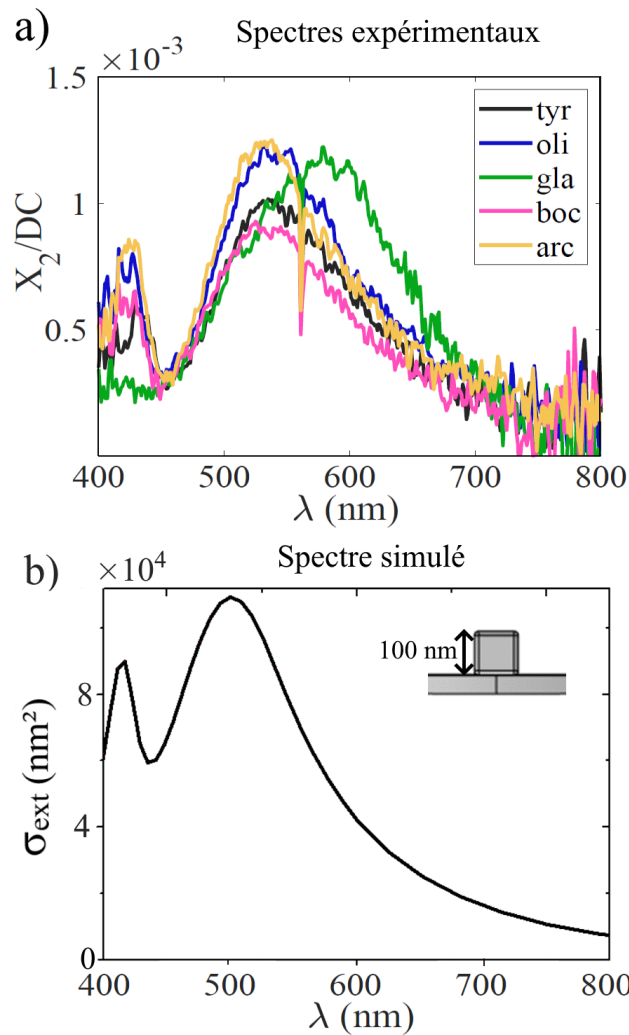


FIGURE 6.14 – a) Spectres expérimentaux à pression et température ambiantes des NC d’Ag de 100 nm de côté. Constante de temps : 300 ms. b) Spectre calculé avec COMSOL.

donc tenté l’expérience de chauffer l’échantillon en acquérant régulièrement l’allure des spectres d’extinction jusqu’à visualiser un changement significatif. Les résultats sont présentés sur la FIGURE 6.15.

Les NC ont été chauffés durant 20 min à 200 °C à une pression de  $6.10^{-7}$  mbar, puis à 300 °C durant 20 min également, à  $3.10^{-6}$  mbar. Ce sont les spectres à cette température qui sont représentés sur la figure en trait plein. Par rapport aux mesures faites à  $(T_{amb}, P_{amb})$  en pointillé, les spectres ont tous diminué en intensité et les deux résonances se sont décalées vers les courtes longueurs d’onde. Cela peut-être l’effet conjoint de plusieurs phénomènes. D’une part, le PVP se décompose aux alentours de 400 °C dans l’air, mais lorsqu’il est lié à des NP d’Ag, il peut se décomposer dès 200 °C. [189] Il y a donc *a priori* un effet de changement d’indice local des NC. D’autre part, lors de la mise sous vide, il est très probable que les NP désorbent une certaine quantité d’eau présente à leur surface. Enfin, le PVP ne jouant plus son rôle de stabilisant et de passivateur, les NC peuvent à la fois commencer à se sphériser (augmentation du

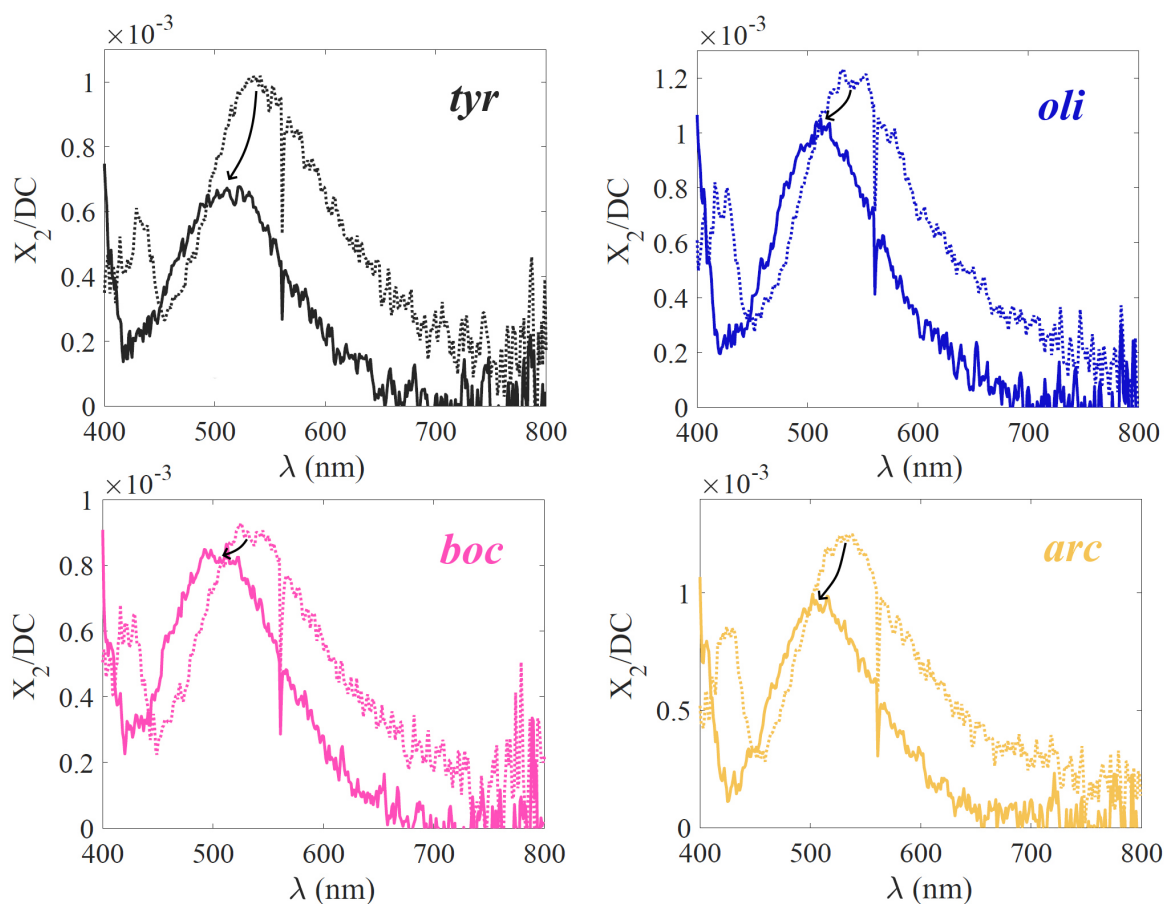


FIGURE 6.15 – Spectres expérimentaux de quatre NC d'Ag de 100 nm de côté (tyr, boc, oli, arc) acquis à température ambiante et pression ambiante (---) ou à 300 °C (—) sous vide ( $10^{-6}$  mbar).

rognage des coins) et à s'oxyder. Afin de mettre en lumière la nouvelle morphologie des nanocubes et de mieux comprendre les observations optiques, nous avons imagé, en MET et donc à plus fort grandissement que précédemment, les cinq objets auxquels nous nous sommes intéressés. Quatre d'entre eux sont visibles sur la FIGURE 6.16.

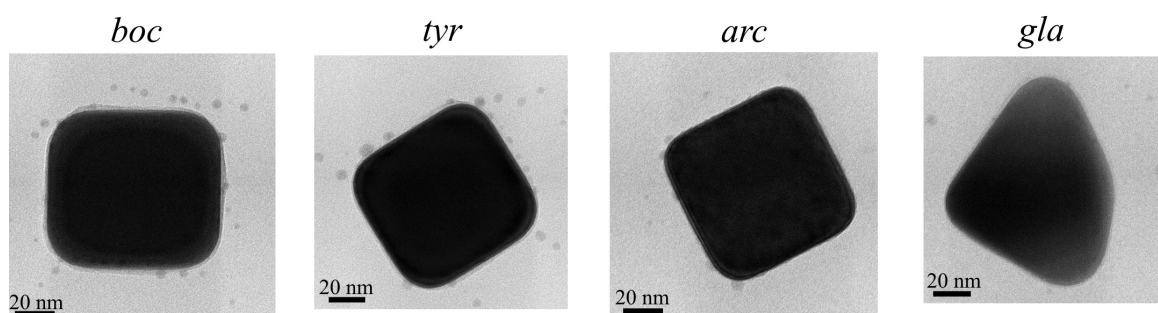


FIGURE 6.16 – Image MET des objets d'intérêt, après chauffage à 300 °C dans l'enceinte à Optolyse.

Comme attendu, les NC après chauffage ont les coins nettement plus arrondis que ce que l'on peut voir en insert de la FIGURE 6.13. En outre, les petits agrégats présents autour des NC sont très probablement des particules d'oxyde d'argent, comme cela

a déjà été observé. [180] Des simulations ont été réalisées afin de modéliser l'effet du rognage : lorsqu'un cube s'arrondit, sa RPSL dipolaire se décale vers le bleu. À cet effet s'ajoutent des modifications locales d'environnement : désorption de l'eau et dégradation du PVP qui induisent aussi des décalages vers le bleu, et une légère oxydation qui tend plutôt à décaler la RPSL vers le rouge et à en diminuer l'intensité car la quantité d'Ag métallique diminue. Des simulations plus poussées pourraient permettre de voir si le blue-shift observé est l'effet résultant de ces différents phénomènes (diminution de la taille, rognage, réduction de l'indice local et oxydation).

Les observations MET permettent également de comprendre la différence du spectre de l'objet *gla* : en effet il ne s'agit pas d'un nano-cube mais d'un objet ayant une forme plus exotique. Il est intéressant de voir que nos mesures sont sensibles à cet effet de forme.

Au bilan, le nouveau dispositif permet d'obtenir efficacement l'extinction de nanocubes d'argent et de nanosphères d'or de taille 100 nm, à l'échelle de la particule unique. Les mesures s'avèrent reproductibles et sensibles à des variations fines de forme et d'environnement local que l'on peut observer en chauffant *in situ* les échantillons. Dans la série d'expériences suivante, nous nous sommes penchés sur les aspects environnementaux et notamment la mise en œuvre d'une atmosphère gazeuse réactive dans l'enceinte du dispositif, via le suivi *in situ* de l'hydruration de NP de palladium.

## 6.5.4 Hydruration de NP de palladium

### Contexte

Le palladium est un métal ayant la capacité de dissocier des molécules de  $H_2$  adsorbées à sa surface. Les atomes d'hydrogène peuvent diffuser dans le réseau cristallin FCC du palladium et aller se loger dans les sites octaédriques pour former un alliage d'insertion ; on parle de palladium hydruré. À très faible concentration de  $H_2$  ( $x(H_2) < 0,017$ ), il se forme la phase  $\alpha$ . Dès que  $x(H_2) > 0,58$  alors il peut exister la phase notée  $\beta$  (voir la FIGURE 6.17, a). Pour les concentrations en  $H_2$  intermédiaires, il y a coexistence des deux phases. [190] Cette transition est une transition de phase du premier ordre : dans le diagramme pression - concentration ( $P(H_2)$ ,  $C(H_2)$ ), les isothermes forment un plateau dans la zone de coexistence (voir la FIGURE 6.17, b). La transition s'effectue à des pressions en  $H_2$  croissantes avec la température.

Ce phénomène a été beaucoup étudié puisqu'en étant réversible, il constitue une solution pour le stockage du dihydrogène. L'avantage du palladium nanoscopique est que la cinétique de sorption-désorption est plus rapide qu'avec le palladium sous forme massive. [182] C'est donc un système modèle qui s'étudie parfaitement optiquement. En effet, l'insertion des atomes d'hydrogène dans le palladium modifie ses propriétés électroniques et donc ses propriétés optiques (décalage de la RPSL). Des chercheurs ont donc analysé les aspects thermodynamiques et cinétiques de cette réaction via le suivi de la RPSL de nano-objets de palladium. L'étude du décalage spectral de la RPSL

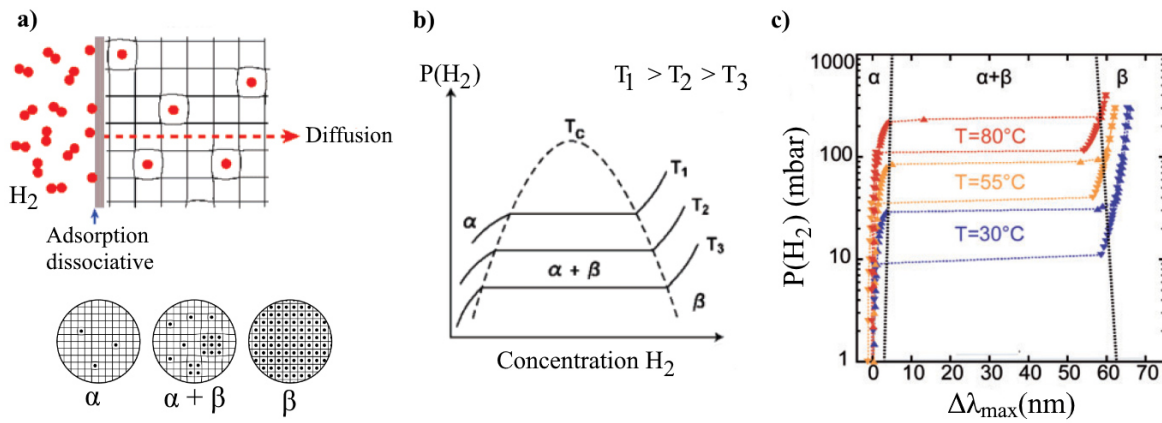


FIGURE 6.17 – a) Description du phénomène d’hydruration du palladium avec les différentes phases impliquées. [88, 89] b) Diagramme pression - concentration en  $H_2$  schématisé montrant trois isothermes différentes. [88] c) Diagramme expérimental obtenu par plasmonique directe sur des nanodisques de Pd. Trois isothermes sont tracées et on constate qu’il y a une hystérésis entre l’absorption et la désorption : à  $T^\circ$  fixée, le changement de phase  $\alpha \rightarrow \beta$  s’opère à des pressions en  $H_2$  plus grandes que la transition  $\beta \rightarrow \alpha$  inverse. [92]

avec la pression en  $H_2$  a montré que l’on retrouvait les plateaux des isothermes, avec la présence d’une hystérésis telle que la pression en  $H_2$  du plateau de la sorption est plus élevée que la pression du plateau de la désorption, pour les nano-objets suffisamment gros ( $\gtrsim 100$  nm). [191] La pression en  $H_2$  requise pour observer la transition de phase à température fixée dépend de l’objet, à  $30^\circ C$ , elle vaut par exemple 25 mbar pour des anneaux de Pd de 240 nm de diamètre et d’une épaisseur de 100 nm [191] tandis qu’elle vaut 20 mbar pour des disques de Pd de 290 nm de diamètre et de hauteur 60 nm. [90] Par ailleurs, selon la température, la transition de phase ne s’effectue pas à la même pression. Pour les nanodisques susmentionnés, elle a lieu (lors d’une sorption) à 20 mbar de  $H_2$  pour  $T = 30^\circ C$  et à 90 mbar de  $H_2$  pour  $T = 55^\circ C$ , comme le montre la FIGURE 6.17, c. Selon la taille des NP de Pd utilisées, les études peuvent être réalisées soit en plasmonique directe, soit en plasmonique indirecte. [91, 184]

C’est dans ce cadre que nous avons choisi d’étudier avec le nouveau dispositif la réponse optique de NP de Pd. Il s’agit d’un échantillon daté de 2011, étudié dans le chapitre 4 de la thèse de Delphine Manchon. [192] Il est constitué de 45 cases contenant chacune 16 objets. Au sein d’une même case, les objets possèdent la même géométrie et d’une case à l’autre, cette géométrie diffère. Les objets sont des dimères élaborés par lithographie composés de deux parallélépipèdes de palladium, de hauteur  $h = 70$  nm et de longueur  $L$  et d’espacement  $d$  variables selon la case. À noter qu’il y a une différence entre les valeurs des distances inter-dimères théoriques ( $d_{théo}$ ) implémentés dans le programme de

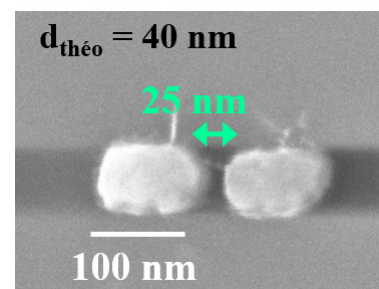


FIGURE 6.18 – Dimère de Pd de la case 38 ( $L = 100$  nm et  $d = 40$  nm).

lithographie et les distances réelles, que l'on peut relever par MEB. On voit par exemple que sur la FIGURE 6.18, à un gap théorique de 40 nm est associé un gap réel de 25 nm. Dans la suite du manuscrit, les dimères sont décrits par leur distance théorique, mais les simulations éventuelles sont réalisées avec les gaps réels. De plus, l'échantillon ayant vieilli, il est abimé et de nombreuses impuretés sont présentes à sa surface. Seules quelques cases sont aujourd'hui suffisamment propres pour que les mesures optiques soient envisageables.

## Résultats

### A) Premiers spectres

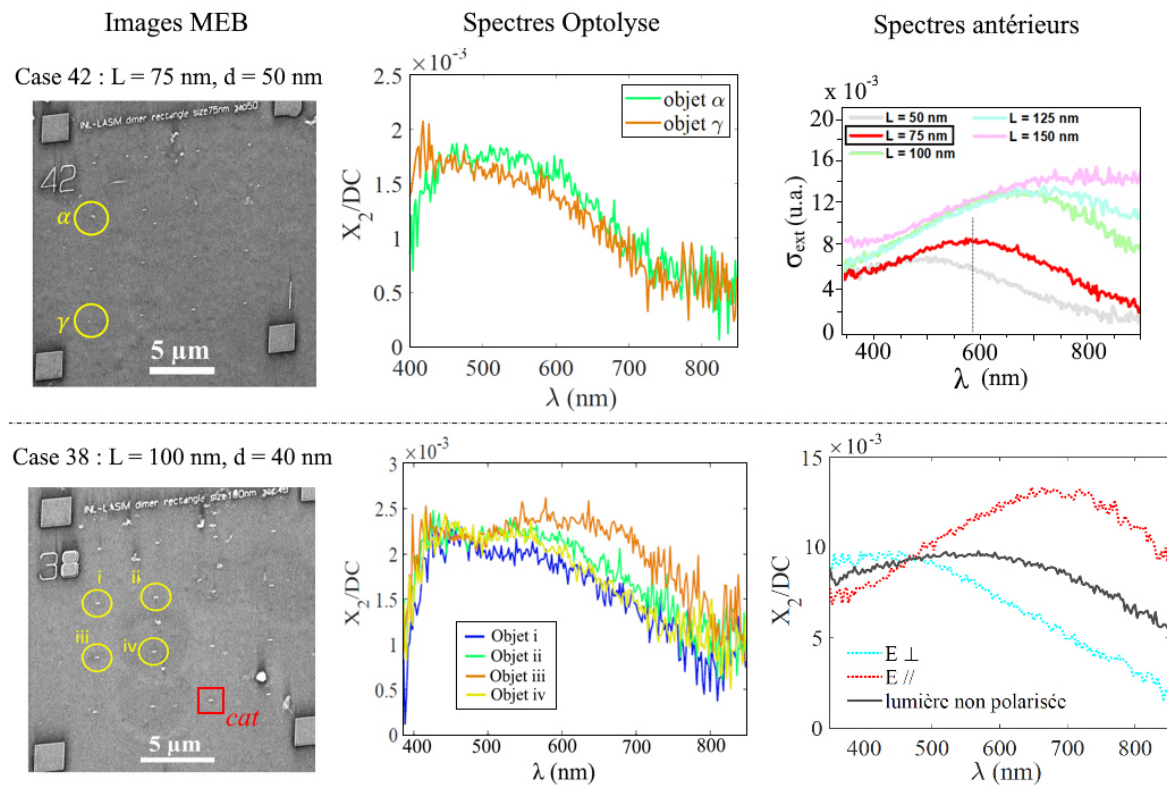


FIGURE 6.19 – Étude optique préliminaire sur quelques dimères de Pd. Colonne 1 : images MEB des cases contenant les dimères. Les objets étudiés ici sont entourés et nommés. Colonne 2 : spectres des objets susmentionnés acquis grâce au nouveau dispositif. Colonne 3 : spectres de références, précédemment mesurés par D. Manchon sur un autre dispositif.

Les spectres d'extinction de plusieurs objets appartenant aux quelques cases susmentionnées ont ainsi été mesurés. La FIGURE 6.19 présente un exemple de mesures préliminaires effectuées sur quelques objets des cases 42 (première ligne,  $L = 75$  nm et  $d = 50$  nm) et 38 (deuxième ligne,  $L = 100$  nm et  $d = 40$  nm). Notons que la RPSL des métaux de transition comme le palladium n'apparaît que pour de très gros agrégats et qu'elle reste très large. La première colonne contient des images des cases prises au microscope électronique à balayage (MEB). Dans la colonne du milieu sont représentés

les spectres expérimentaux mesurés avec le nouveau montage. Ils peuvent être comparés aux spectres expérimentaux de la colonne de droite, issus des précédents travaux de D. Manchon. Les spectres à Optolyse ont été acquis par SMS à 140 Hz (constante de temps : 300 ms, pas : 1 nm) et sans polariseur.

Comme attendu, les objets de la case 42 présentent une unique résonance mais elle est légèrement décalée vers le bleu par rapport aux spectres antérieurs. Les spectres des dimères de la case 38, eux, possèdent bien deux résonances : une résonance transverse entre 400 et 500 nm et une résonance longitudinale vers 600 nm, à nouveau décalée vers le bleu. Nous retrouvons donc qualitativement les spectres attendus mais avec le nouveau montage, les mesures présentent un rapport signal-sur-bruit (RSB) moins bon que sur l'ancien. De manière générale, plus les objets sont gros, plus le signal est grand et plus les spectres sont analogues à ceux de D. Manchon. Ceci peut s'expliquer principalement par la différence de focale des objectifs de focalisation utilisés. Dans le montage de SMS initial, ils possèdent une plus grande ouverture et permettent d'obtenir un spot de plus petite taille au niveau de la NP, augmentant d'autant l'intensité locale ressentie par l'objet et par conséquent l'extinction de puissance détectée. De plus, l'utilisation ici d'un objectif réfractif induit un peu d'achromatisme.

Cette étude préliminaire nous a de plus été utile pour déterminer comment maximiser la quantité de lumière récoltée (ouverture optimale des diaphragmes, suppression du cube séparateur lors des mesures...). Nous avons également pu augmenter le RSB en optimisant l'amplitude d'oscillation (oscillation du spot sur l'échantillon de  $1,6 \mu\text{m}$  centre-à-centre) et la constante de temps (aller au-delà de 1 s ne semble pas utile).

## B) Étude en polarisation

Les dimères étant anisotropes, nous avons réalisé des mesures avec un polariseur placé en amont de l'échantillon. En enregistrant les spectres tous les  $10^\circ$ , nous avons pu déterminer les deux orientations pour lesquelles le champ électrique est transverse et longitudinal par rapport aux dimères. Un exemple de mesure est présenté sur la FIGURE 6.20. Cette série d'expériences a été réalisée sur l'objet *ii* de la case 38. La FIGURE 6.20, a) montre les spectres d'extinction mesurés à  $0^\circ$  ( $\vec{E} //$ ) et à  $90^\circ$  ( $\vec{E} \perp$ ) avec une constante de temps de 100 ms. En FIGURE 6.20, c) sont présentés les spectres acquis par D. Manchon. Enfin ont été calculées en c) pour comparaison les sections efficaces d'extinction longitudinale et transverse grâce au logiciel COMSOL sur un dimère dont les paramètres géométriques sont proches de ceux de l'objet *ii*. La fonction diélectrique utilisée est celle de J&C pour le palladium. [193]

Nous constatons que les spectres présentent un bon accord entre eux, avec la résonance longitudinale entre 700 et 800 nm et la résonance transverse entre 400 et 600 nm. Par rapport à la FIGURE 6.19, le RSB est réduit ici à cause de l'utilisation d'une plus faible constante de temps d'intégration (100 ms au lieu de 300 ms). Le bruit devient

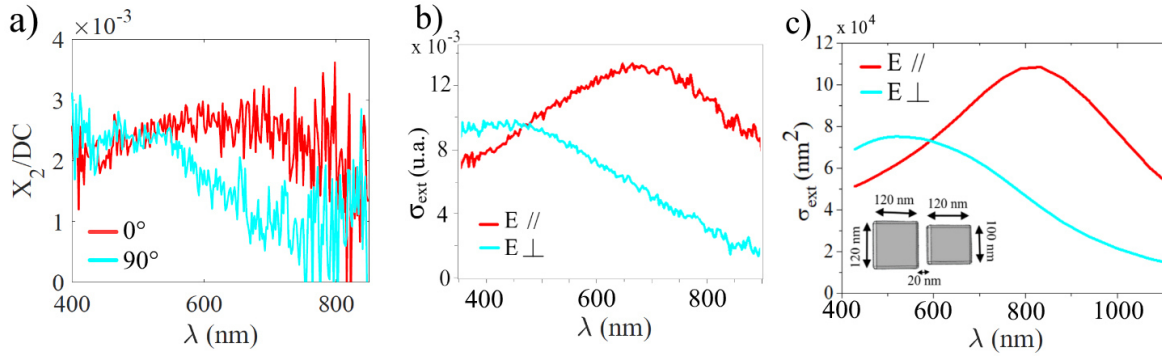


FIGURE 6.20 – Étude en polarisation de l'objet *ii*. Champs transverse (■) et longitudinal (■). a) Spectre d'extinction acquis à Optolyse. b) Section efficace d'extinction mesurée en 2011 sur le montage précédent. c) Simulation numérique COMSOL réalisée durant cette thèse.

plus conséquent aux alentours de 750 nm car la lampe est moins intense dans cette gamme de longueurs d'onde. Le signal DC est donc plus faible, si bien que la grandeur  $X_2/DC$  devient plus sensible aux petites fluctuations du DC. Il pourrait être intéressant de mener une étude en polarisation plus poussée sur des objets présentant des résonances plus fines et plus intenses que ces dimères de Pd (NP en or ou en argent par exemple). Toutefois, forts de ces résultats encourageants, nous avons procédé à l'hydruration de l'échantillon.

### C) Hydruration

Nous avons suivi optiquement l'effet de l'hydruration sur un dimère de Pd. Cette série d'expériences a été réalisée sur l'objet *cat*, situé sur la case 38 sur la 3<sup>e</sup> colonne et 4<sup>e</sup> ligne. Une image MEB de cet objet, observé à posteriori, est visible en insert de la FIGURE 6.21. Comme nous pouvons le voir, cet objet présente une géométrie un peu moins régulière que le dimère de la FIGURE 6.18, bien qu'ils soient situés sur la même case. Sur la FIGURE 6.21 sont représentés en a) les spectres d'extinction expérimentaux de l'objet *cat* mesurés sous vide ( $10^{-8}$  mbar, ■) et sous 52 mbar de  $H_2$  (■). En b) sont tracées les sections efficaces d'extinction calculées sur un dimère dont la morphologie est proche de celle de l'objet *cat*, dans le cas où celui-ci possède la fonction diélectrique du palladium, [193] ou bien la fonction diélectrique de l'hydrure de palladium. [194] Il est possible que le processus d'hydruration ait déformé le dimère. Les paramètres géométriques choisis pour les simulations (longueurs, largeurs, distance inter-dimère) sont basés sur les observations MEB post-hydruration (insert de la FIGURE 6.21), et l'épaisseur du dimère a été calculée en considérant qu'il n'y a pas eu de perte de matière durant l'hydruration (conservation du volume de Pd).

Les spectres expérimentaux de la figure a) ont été obtenus en effectuant une moyenne sur 6 spectres acquis sous vide et sous  $H_2$  (sans polariseur) afin de diminuer le niveau de bruit qui demeurerait élevé malgré la constante de temps de 1 s. La valeur de la pression en  $H_2$  a été choisie empiriquement, compte-tenu des valeurs

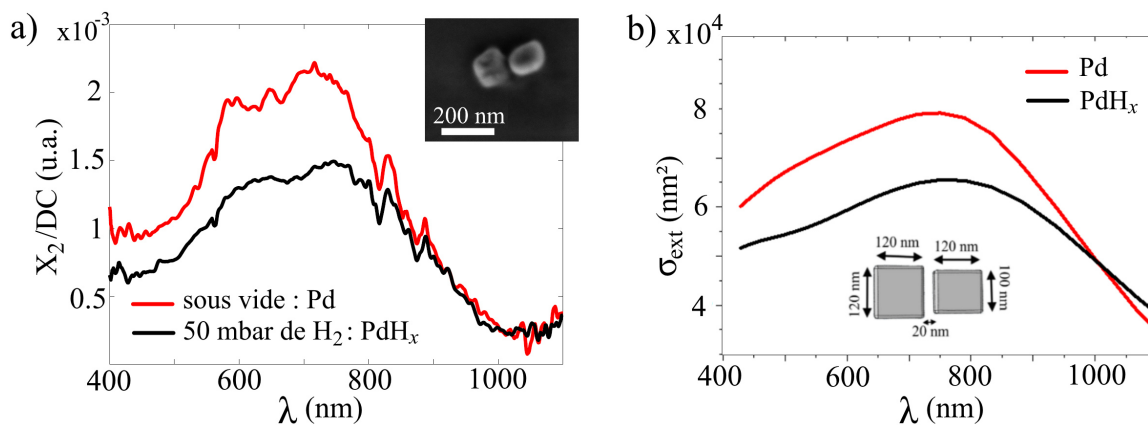


FIGURE 6.21 – a) Moyenne sur 6 spectres de l’extinction du dimère de Pd *cat* sous vide ( $10^{-8}$  mbar) et sous 52 mbar de  $H_2$ . b) Sections efficaces d’extinction calculées pour un dimère de morphologie similaire à l’objet *cat*, avec la fonction diélectrique du Pd et celle de l’hydrure de palladium.

provenant de la bibliographie précédemment mentionnée.

Nous observons une différence significative entre les spectres réalisés sous vide pour lesquels le palladium est sous forme métallique, et les spectres acquis sous 50 mbar de  $H_2$  pour lesquels nous supposons que le palladium est sous forme hydrurée. En particulier, l’intensité du signal est plus importante (+  $\sim 20\%$ ) pour la forme métallique que pour la forme hydrurée dans la gamme 400-800 nm. Nous retrouvons qualitativement ce résultat dans les simulations de la figure b). Ces résultats confortent l’idée selon laquelle nous avons bien dépassé la pression seuil qui permet d’opérer l’hydruration du palladium, et que le nouveau montage permet bien de suivre l’évolution de l’extinction *in situ* d’un nano-objet unique métallique (taille  $\gtrsim 100$  nm) sous atmosphère gazeuse réactive en temps réel.

## 6.6 Conclusions et perspectives

À travers ces quatre séries d’expériences, nous avons pu illustrer le bon fonctionnement de ce nouveau dispositif de spectroscopie construit durant la thèse. Nous sommes ainsi capables de mesurer l’extinction de nano-objets uniques métalliques de taille  $\gtrsim 100$  nm, de chauffer l’échantillon jusqu’à environ  $450^\circ\text{C}$  sous vide, et d’injecter des gaz réactifs avec une pression contrôlée. Lors des expériences environnementales, nous avons vu qu’il nous était possible de suivre une particule individuelle grâce au programme de tracking, malgré les fluctuations mécaniques de sa position lors des modifications de pression ou de température. Cela permettra dans le futur d’automatiser les expériences.

Dans un premier temps, plusieurs autres expérimentations peuvent être faites afin d’approfondir les résultats obtenus sur ces premiers échantillons. Sur un échantillon récent et propre de NP de palladium, il serait intéressant d’étudier la valeur de la



pression seuil d'hydruration en fonction de la température. Pour cela, on pourrait suivre l'évolution de la valeur de  $X_2/DC$  à longueur d'onde fixée entre 400 et 800 nm et relever la température à laquelle on observe une diminution significative du signal, signe que le palladium est hydruré. L'expérience pourrait être faite en sens inverse afin de mettre en évidence un éventuel phénomène d'hystérésis. De plus, il pourrait être intéressant de procéder à une dizaine de cycles afin d'étudier la reproductibilité des mesures. Cela nous permettrait de profiter simultanément de toutes les fonctionnalités proposées par le dispositif : gaz, chauffage et mesure sur particule unique.

Dans un second temps, il serait possible d'étudier la réponse optique de dimères (d'Au ou d'Ag) soumis à une augmentation de température. Cela permettrait de mettre en évidence des modifications fines des spectres suite aux variations du couplage plasmonique entre les particules induites par le chauffage. Le couplage plasmonique est en effet très sensible à la géométrie de la zone de proximité entre les objets. Des phénomènes de fusion ou de déformation consécutifs à une élévation de température peuvent résulter en une diminution du gap (distance entre les surfaces des particules), voire en un début d'attachement et de coalescence entre les particules.

Plusieurs enjeux restent par ailleurs à relever concernant le chauffage. Pour le moment, la thermalisation permet de chauffer jusqu'à 450 °C sous vide, mais bien moins dès qu'il y a du gaz dans l'enceinte car les platines voient leur température trop augmenter. En outre, ce que nous mesurons actuellement est la température du porte-échantillon. Nous ne savons pas en combien de temps s'établit l'équilibre thermique entre le porte-échantillon et l'échantillon ni ne connaissons la température exacte atteinte par l'échantillon. Pour résoudre simultanément ces deux problèmes, nous avons très récemment élaboré un nouveau porte-échantillon basé sur ce qui existe pour les porte-échantillons présents dans les microscopes électroniques environnementaux. Ces chips contiennent quatre fils conducteurs électriques très fins gravés à leur surface en serpent, et seulement quelques trous de taille micrométrique sur lesquels se trouvent une membrane de carbone amorphe ou de SiN. Lors de l'application d'un courant électrique, les fils chauffent leur environnement local uniquement (dont les zones trouées avec la membrane et les NP). Le dégagement de chaleur demeure très contenu spatialement et peut être particulièrement intense et rapide (jusqu'à 1100 °C en quelques secondes). Ce type de système présente l'avantage d'un chauffage très localisé qui ne se propage pas vers les autres composants mécaniques et des effets de dilatation thermique très réduits grâce à la faible épaisseur des membranes.

Un autre axe d'amélioration possible concerne la bande passante en longueur d'onde du dispositif. Actuellement, l'objectif réfractif coupe en deçà de 400 nm à cause des matériaux qui composent ses lentilles. Sans cela, grâce aux hublots (en silice fondue qui coupe vers 280 nm) et à la photodiode large spectre, il serait possible de mesurer l'extinction des objets dans l'UV. C'est pourquoi nous envisageons de mettre en place un objectif réflectif (qui ne comporte pas de lentilles). C'est ce type d'objectif qui est

utilisé sur les autres montages de spectroscopie de l'équipe, pour lesquels c'est l'échantillon qui est mobile. Pour cause, ces objectifs sont moins adaptés au cas où c'est le faisceau lumineux qui oscille. La fiabilité de cette configuration mériterait donc d'être testée prochainement.

À terme, l'objectif est de faire de la plasmonique indirecte sur particule unique sous atmosphère gazeuse réactive grâce à ce dispositif. D'un point de vue appliqué, un des buts est d'étudier la cinétique de réactions chimiques (notamment catalytiques) pour différents types d'agrégats (composition, taille, forme...) afin de caractériser et donc ensuite d'élaborer les catalyseurs de demain, présentant un rapport performance - coût - nocivité le plus favorable possible pour la société. En outre, nous prévoyons des applications dans le domaine des capteurs, de la même manière que la mesure de l'extinction de NP de Pd peut servir de détecteur de H<sub>2</sub>. Dans ce sens, des expériences de détection d'ions lourds par des bipyramides d'or fonctionnalisées vont être menées prochainement (collaboration avec F. Lerouge).



# Conclusion générale

Le travail présenté dans ce manuscrit a permis l'étude de la structure et de la réponse optique de petits agrégats associant un métal noble (Au, Ag) et un métal trivalent (Al, In), pour différentes compositions atomiques. A l'échelle macroscopique, ces systèmes bi-métalliques sont connus pour présenter des phases alliées. L'un des objectifs est de voir dans quelle mesure de telles phases peuvent également exister et se manifester à l'échelle nanométrique, ce qui laisserait espérer la formation de nano-alliages stables vis-à-vis de l'oxydation et bénéficiant d'une RPSL dans le proche UV.

Nous avons montré l'existence de certains de ces composés inter-métalliques définis dans les agrégats Ag-In. En ce qui concerne les agrégats Ag-Al, nous parvenons également à former un alliage riche en Ag, contenant un peu d'aluminium métallique allié à l'échelle atomique dans des cœurs entourés d'une coque d'alumine. Pour ces deux systèmes, nous avons trouvé des RPSL dans l'UV. Les systèmes à base d'or semblent être plus sujets à la ségrégation, notamment lors du vieillissement, même si la présence à l'état initial de phases alliées ne peut être exclue, notamment pour Au-In. L'ensemble de ces agrégats demeure ainsi globalement sensible à l'oxydation, exceptées les NP  $\text{Ag}_{50}\text{Al}_{50}$  diluées dans la silice pour lesquelles nous sommes parvenus à stabiliser le plasmon dans l'UV après plusieurs recuits. La nouvelle source d'agrégats (non triés en taille) rendra plus rapide l'élaboration d'échantillons pour l'optique, ce qui nous permettra de réaliser plus de mesures d'absorption et d'étudier la reproductibilité de ce résultat ainsi que son origine.

Ces différents travaux ont conduit à la rédaction de deux articles : *Structural and Optical Properties of Silver-Indium and Silver-Aluminium Nanoalloys : Stability against Oxidation*, accepté et très prochainement publié dans le journal EPJ-AP, [152] ainsi qu'un article intitulé *Structural and Optical Characterization of Nanoalloys Mixing Gold or Silver with Aluminium or Indium : Evolution Under Various Reactive Environments*, également accepté et très prochainement publié dans le journal Faraday Discussions. [156]

Pour parfaire nos connaissances sur les systèmes métal noble / métal trivalent,

nous pourrions envisager d'étudier les systèmes contenant du gallium : Au-Ga et Ag-Ga. Leurs diagrammes de phase sont proches de ceux mentionnés dans cette thèse. De nouveau, il existe des composés intermétalliques ( $\text{AuGa}_2$ ,  $\text{Au}_7\text{Ga}_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{Ga}$ , ...) dont les températures de fusion (comprises entre 270 et 450 °C) sont plus élevées que celle du gallium pur (30 °C) et rend envisageable leur étude. Le gallium possède une enthalpie libre de réaction de formation de son oxyde  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  intermédiaire entre celle de l'aluminium et celle de l'indium ; il demeure donc un métal très sensible à l'oxydation.

L'enjeu principal dans ces systèmes est en effet leur protection vis-à-vis de l'oxydation. Après synthèse, lors de la mise à l'air des échantillons, le métal trivalent s'oxyde rapidement ce qui peut induire des restructurations. Pour résoudre ce problème, nous pouvons soit envisager l'utilisation de nouvelles matrices assurant une meilleure protection des agrégats, soit réaliser des mesures *in situ*. L'intégration à la nouvelle source d'un détecteur XPS va dans ce sens, de même que la construction du dispositif de spectroscopie sur particule unique développé au cours de la thèse. Un spectrophotomètre permettant de réaliser des mesures d'ensemble sous vide avec la possibilité de transférer les échantillons via une valise sous ultra-vide est également en cours de développement.

Le dispositif Optolyse est aujourd'hui opérationnel, les diverses fonctionnalités ayant été testées. Sa mise à niveau avec le porte-échantillon chauffant dérivé des chips de microscopie environnementale, devrait palier la limitation en température en présence de gaz. Ainsi, l'étude de la réactivité des petits agrégats (mono ou bi-métalliques) pourra être étudiée *in situ* par plasmonique indirecte.

En outre, nous envisageons à l'avenir de fabriquer et d'étudier la structure et les propriétés optiques de nano-particules bi-métalliques de taille plus grande (plusieurs dizaines de nanomètres). Sur les nano-alliages à base d'aluminium, nous espérons qu'il se forme en surface une coquille d'alumine de quelques nanomètres d'épaisseur qui pourrait protéger le reste du volume de la particule de l'oxydation, comme c'est le cas à l'échelle macroscopique. Dans ces gros objets, la quantité d'aluminium métallique (allié ou ségrégué) pourrait donc être plus importante, ce qui pourrait décaler significativement la RPSL vers les hautes énergies. L'autre avantage est que sur de telles particules, il sera possible de faire une étude *in situ*, avec notamment la possibilité de faire des recuits sous atmosphère réductrice, à l'échelle de la particule unique sur le dispositif Optolyse par plasmonique directe.

Les sources d'agrégats dont nous disposons ne permettent pas de fabriquer des agrégats plus gros qu'une dizaine de nanomètres. Néanmoins, quelques tests ont été réalisés afin de synthétiser astucieusement des NP de cette taille sur nos sources. Nous avons par exemple déposé des NP Ag-Al (de l'ordre de quelques nanomètres), à chaud, sur un substrat de HOPG (*Highly Ordered Pyrolytic Graphite*). Les agrégats interagissant très peu avec ce substrat, ils peuvent diffuser et coalescer. Les premières

observations ont montré la formation de structures 2D dendritiques (fractales). Bien que le regroupement des agrégats soit favorisé, leur coalescence n'est pas pour l'instant pas significative et devra être améliorée grâce à des traitements thermiques additionnels par exemple.



# Annexes

## 1) Fonctions diélectriques de Ag<sub>2</sub>Al : aspects bibliographiques

Nous avons vu dans le CHAPITRE 2 que la réponse optique des nano-alliages étaient intimement liée à leurs fonctions diélectriques. Malheureusement, les propriétés optiques des alliages Ag<sub>2</sub>Al et Ag<sub>3</sub>Al sont très peu documentées. Deux articles mentionnent des mesures expérimentales d'ellipsométrie qui permettent de calculer les fonctions diélectriques de ce que les auteurs affirment être Ag<sub>2</sub>Al.

★ Les premiers travaux sont ceux de Yang *et al.* dans lesquels sont étudiées les propriétés diélectriques dans le domaine des fréquences optiques de films minces AgAl fabriqués par pulvérisation magnétron. [153] À partir de mesures expérimentales d'ellipsométrie, ils ont pu simuler les fonctions diélectriques de films de diverses compositions, dont Ag<sub>2</sub>Al (composition massique 0,89 sur la FIGURE 6.22, a). J'ai extrait de

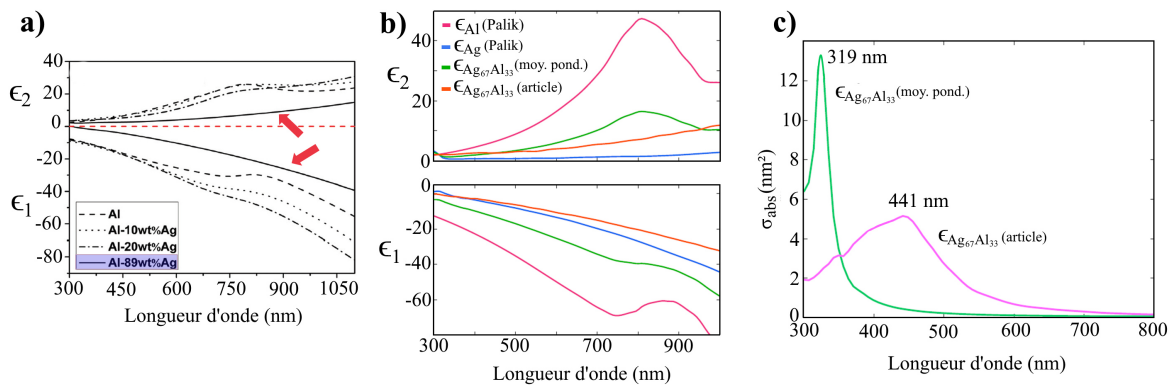


FIGURE 6.22 – a) Fonctions diélectriques calculées à partir de mesures expérimentales d'ellipsométrie sur un film d'Ag<sub>67</sub>Al<sub>33</sub> de 640 nm d'épaisseur. [153] b) Fonctions diélectriques précédentes extraites et comparées à celle de Ag, Al et Ag<sub>67</sub>Al<sub>33</sub> (moyenne pondérée). c) Sections efficaces d'absorption calculées pour une NP sphérique homogène de rayon 3 nm et de fonctions diélectriques provenant de l'article [153] ou d'une moyenne pondérée.

ce graphe les valeurs de  $\epsilon_1$  et  $\epsilon_2$  pour cette composition d'intérêt puis ai interpolé les



données. Celles-ci sont tracées sur la FIGURE 6.22, b) avec, pour comparaison, les fonctions diélectriques de l'argent pur (Palik), de l'aluminium pur (Palik) et une moyenne pondérée volumique des fonctions diélectriques de Ag et Al (formule 2.10). Enfin, j'ai tracé en FIGURE 6.22, c) la section efficace d'absorption d'une NP sphérique de rayon  $R = 3$  nm de composition  $\text{Ag}_{67}\text{Al}_{33}$  ayant comme fonction diélectrique celle provenant de l'article, et celle issue de la moyenne pondérée.

Un écart conséquent est visible entre les positions des RPSL des deux courbes. Étonnamment, dans le cas de la fonction diélectrique extraite de l'article, la RPSL est même décalée vers le rouge par rapport à celle de l'Ag pur (410 nm, FIGURE 2.9). Dans ce même article, les auteurs mentionnent que les fonctions diélectriques obtenues dépendent de l'épaisseur des films élaborés et de la température à laquelle ils opèrent les recuits. Par ailleurs, ils ont observé par diffraction de rayons X sur un film d'une autre composition que l'alliage  $\text{Ag}_2\text{Al}$  n'apparaît qu'après recuit. Enfin, obtenir les fonctions diélectriques à partir de mesures d'ellipsométrie requiert de se baser sur des modèles faisant intervenir un grand nombre de variables d'ajustement. Pour ces diverses raisons, il est probable que cette fonction diélectrique ne soit pas rigoureusement celle du composé inter-métallique massif  $\text{Ag}_2\text{Al}$ .

★ Le second article est celui de Parashar *et al.* dans lequel les auteurs étudient les propriétés optiques de NP Ag-Al incrustées dans une matrice de SiON en vue d'applications pour des cellules solaires. [14] À nouveau par ellipsométrie, ils ont déterminé la fonction diélectrique de NP Ag-Al déposées sur un substrat de silicium (FIGURE 6.23, a). Les NP, d'une stœchiométrie proche de  $\text{Ag}_2\text{Al}$  sont fabriquées en co-déposant par pulvérisation magnétron de l'aluminium et de l'argent (épaisseur du film :  $12,0 \pm 0,2$  nm). S'en suit un recuit d'une heure à  $350$  °C sous  $\text{N}_2$  qui permet la synthèse des NP par démouillage ( $40 \text{ nm} \lesssim \phi \lesssim 200 \text{ nm}$ ).

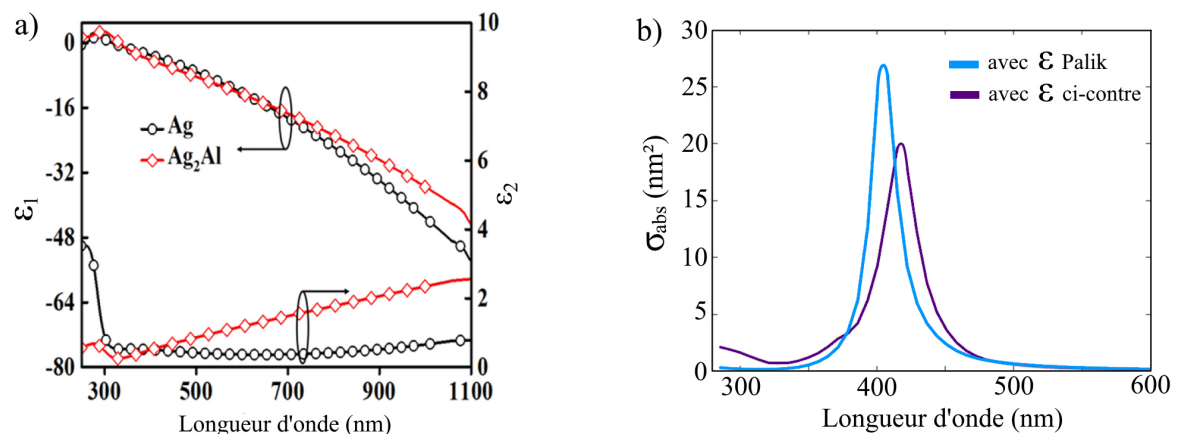


FIGURE 6.23 – a) Fonctions diélectriques calculées à partir de mesures expérimentales d'ellipsométrie sur des NP Ag-Al de stœchiométrie proche de  $\text{Ag}_2\text{Al}$  déposées sur un substrat de Si. [14] b) Sections efficaces d'absorption calculées pour une NP sphérique homogène d'argent ou ayant la fonction diélectrique provenant de l'article [14].

Les auteurs de l'article ont établi par diffraction de rayons X qu'avant le recuit, il n'a pas de trace cristallographique du composé  $\text{Ag}_2\text{Al}$  (seulement Ag / Al purs). Par ailleurs, si le recuit permet vraisemblablement de faire apparaître les pics associés à l'alliage  $\text{Ag}_2\text{Al}$ , il demeure des pics d'Ag (ou d'Al) dans les spectres de diffraction. En outre, ils ont trouvé par XPS qu'à la fois l'argent et l'aluminium étaient partiellement oxydés dans les NP. À nouveau, la fonction diélectrique présentée n'est donc pas rigoureusement celle du matériau  $\text{Ag}_2\text{Al}$ . Toutefois, la structure des NP élaborées (Ag et Al partiellement alliés et oxydés) pourraient finalement s'approcher de celle des NP que nous parvenons à synthétiser. D'ailleurs, le spectre d'absorption d'optique simulé sur la FIGURE 6.23, b) avec leur fonction diélectrique pour  $\text{Ag}_2\text{Al}$  présente une RPSL vers 400 nm, intermédiaire entre la RPSL post-synthèse de nos agrégats  $\text{Ag}_{50}\text{Al}_{50}$  (396 nm) et  $\text{Ag}_{75}\text{Al}_{25}$  (414 nm).

## 2) Fonctions diélectriques de AuAl<sub>2</sub> : aspects bibliographiques

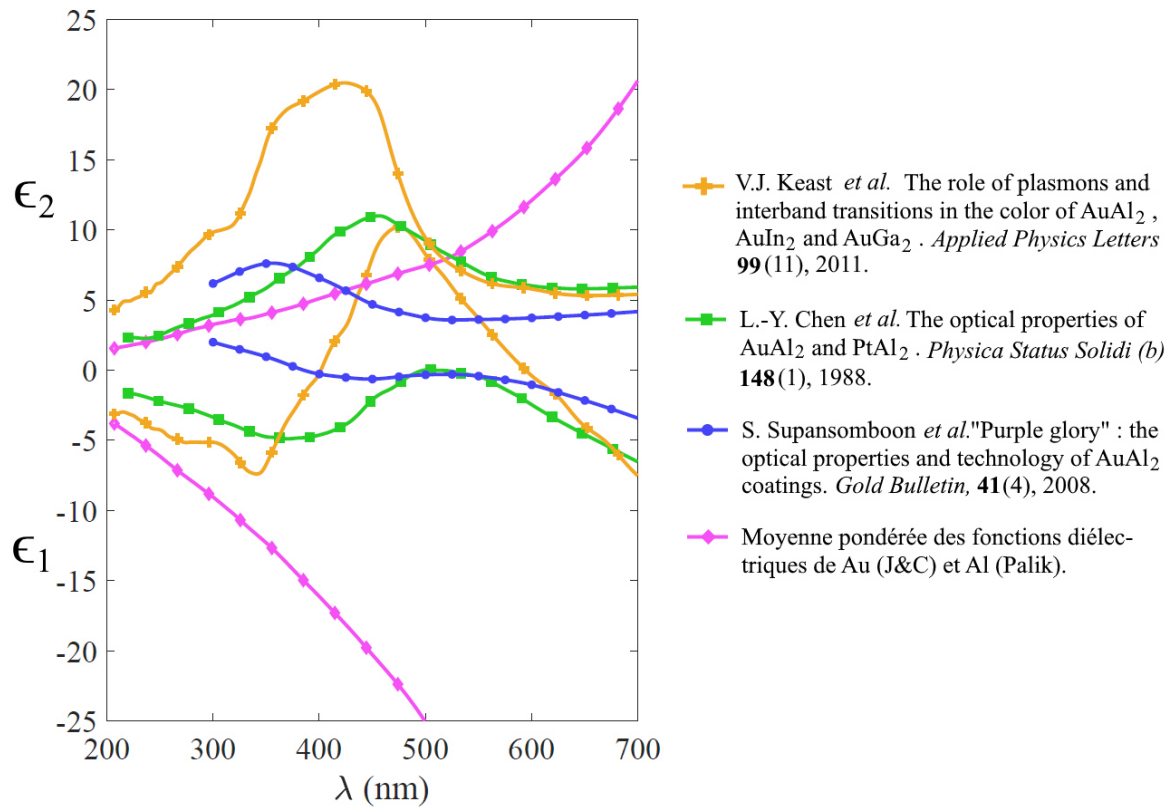


FIGURE 6.24 – Comparaison de fonctions diélectriques de AuAl<sub>2</sub> provenant de la littérature [173, 174, 176] ou issues d'une moyenne pondérée des fonctions diélectriques de Au et Al.

La FIGURE 6.24 présentent trois fonctions diélectriques de AuAl<sub>2</sub> mentionnées dans la littérature, et les compare à la fonction diélectrique obtenue par moyenne pondérée (courbe rose) de la fonction diélectrique de l'or ( $\epsilon_{Au}$  J&C) et de l'aluminium ( $\epsilon_{Al}$  Palik).

Les fonctions diélectriques de V.J. Keast (courbe jaune) proviennent de calculs théoriques réalisés par DFT et utilisant l'approximation de la phase aléatoire. [174, 175]

Les fonctions diélectriques de de L.-Y. Chen (courbe verte) et S. Supansomboon (courbe bleue) sont calculées à partir de mesures expérimentales de réflexion et de transmission réalisées par ellipsométrie, soit sur le matériau massif poli (Chen, [173]), soit un film mince de AuAl<sub>2</sub> fabriqué par PVD à 400 °C. (Supansomboon, [176])

### 3) Fonction diélectrique AuIn<sub>2</sub> issue de la littérature

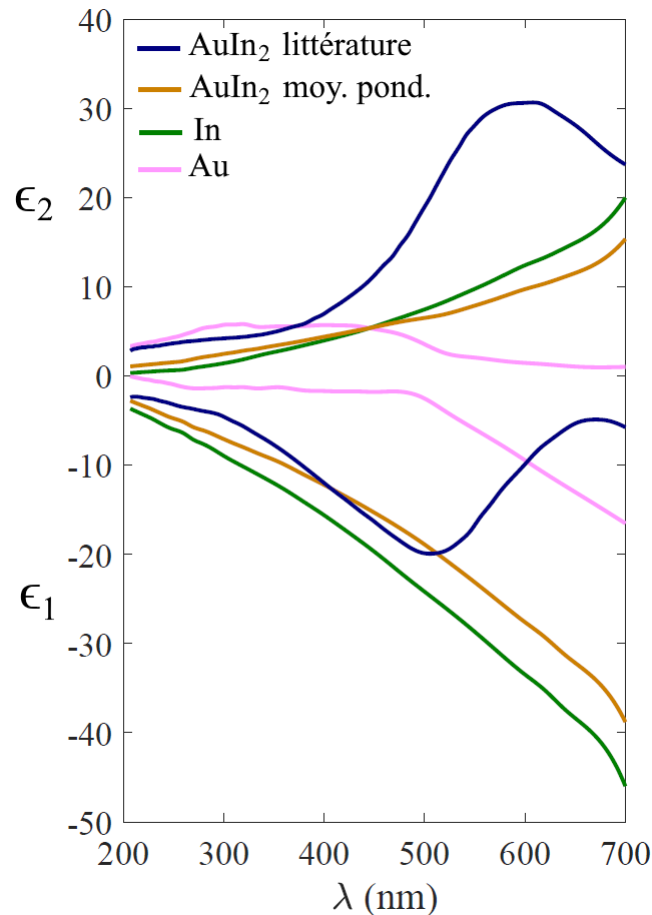


FIGURE 6.25 – Fonctions diélectriques de AuIn<sub>2</sub> provenant de la littérature [174] ou obtenues par une moyenne pondérée. Comparaison avec les fonctions diélectriques de Au et In purs.

La FIGURE 6.25 présente les fonctions diélectriques de AuIn<sub>2</sub> issue soit de la littérature (courbe bleue), soit obtenue par moyenne pondérée volumique (courbe orange) des fonctions diélectriques de l'or ( $\epsilon_{\text{Au}}$  J&C) et de l'indium ( $\epsilon_{\text{Al}}$  Lemmonier). Pour comparaison, les fonctions diélectriques de l'or pur (courbe rose) et de l'indium pur (courbe verte) sont également représentées.

La courbe bleue provient de calculs théoriques réalisés par V.J. Keast par DFT et utilisant l'approximation de la phase aléatoire. [174]



# Bibliographie

- [1] M. Combe. les deux tiers des dentifrices contiennent du dioxyde de titane. *Techniques de l'ingénieur*, Avril 2019. Consulté le 10/11/2021.
- [2] Y. Zhu, F. Zhou, J. Hu, L. Yang, D.-Q. Yang, and E. Sacher. A facile route to prepare colorless Ag-Cu nanoparticle dispersions with elevated antibacterial effects. *Colloids and surface A : Physicochemical and engineering aspects*, 626, Octobre 2021. DOI : 10.1016/j.colsurfa.2021.127116.
- [3] J-P. Salvetat and P. Poulin. Renfort mécanique des composites par les nanotubes de carbone. *Techniques de l'ingénieur*, Avril 2007. Réf : NM3100v1.
- [4] H. Chen, X. Kou, Z. Yang, W. Ni, and J. Wang. Shape- and size-dependent refractive index sensitivity of gold nanoparticles. *Langmuir*, 24(10) :5233 – 5237, Avril 2008. DOI : 10.1021/la800305j.
- [5] F. Perrier. *Etude expérimentale de la réponse optique de nanostructures métalliques par modulation de polarisation - application à la chiro-plasmonique*. PhD thesis, Université de Lyon, 2021.
- [6] M. Tsuji, S. Gomi, Y. Maeda, M. Matsunaga, S. Hikino, K. Uto, T. Tsuji, and H. Kawazumi. Rapid transformation from spherical nanoparticles, nanorods, subes or bipyramids to triangular prims of silver with PVP, citrate and H2O2. *Langmuir*, 28(24) :8845 – 8861, Avril 2012. DOI : 10.1021/la3001027.
- [7] N. Zhu et al. A novel coronavirus from patients with pneumonia in China, 2019. *The New England Journal of Medicine*, 382(8) :727 – 733, Février 2020. DOI : 10.1056/NEJMoa2001017.
- [8] L. Mao, Y. Chen, Z. anbd Wang, and C. Chen. Design and application of nanoparticles as vaccine adjuvants against human corona virus infection. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 219, Juin 2021. DOI : 10.1016/j.jinorgbio.2021.111454.
- [9] T.S. Santra and L. Mohan, editors. *Nanomaterials and their biomedical applications*. Springer, 2021.
- [10] D. Pissuwan, S.M. Valenzuela, and M.B. Cortie. Therapeutic possibilities of plasmonically heated gold nanoparticles. *Trends in Biotechnology*, 24(2) :62–67, February 2006. DOI:10.1016/j.tibtech.2005.12.004.

- [11] D.P. O’Neal, L.R. Hirsch, N.J. Halas, J.D. Payne, and J.L. West. Photo-thermal tumor ablation in mice using near-infrared-absorbing nanoparticles. *Cancer Letters*, 209(2) :171–176, June 2004. DOI:10.1016/j.canlet.2004.02.004.
- [12] P. Costa. Nanomatériaux – propriétés et applications. *Techniques de l’ingénieur*, Décembre 2001. Réf: NM3011V1.
- [13] A. Denizli, editor. *Plasmonic sensors and their applications*. Wiley, 2021.
- [14] P.K. Parashar and V.K. Komarala. Engineered optical properties of silver-aluminum alloy nanoparticles embedded in SiON matrix for maximizing light confinement in plasmonic silicon solar cells. *Scientific Reports*, 7, 2017. DOI:10.1038/s41598-017-12826-1.
- [15] R.W. Armstrong, B. Baschung, D.W. Booth, and M. Samirant. Enhanced propellant combustion with nanoparticles. *Nano Letters*, 3(2) :253–255, Janvier 2003. DOI : 10.1021/nl025905k.
- [16] J.S. Duhan, R. Kumar, N. Kumar, p. Kaur, K. Nehra, and S. Duhan. Nanotechnology : the new perspective in precision agriculture. *Biotechnology reports*, 15 :11–23, Septembre 2017. DOI:10.1016/j.btre.2017.03.002.
- [17] S. Antoniotti. Catalyse par des nanoparticules métalliques. *Techniques de l’ingénieur*, Juillet 2016. Réf: AF6508v1.
- [18] L. Zhou, Y. Tan, J. Wang, W. Xu, Y. Yuan, W. Cai, S. Zhu, and J. Zhu. 3D self-assembly of aluminium nanoparticles for plasmon-enhanced solar desalination. *Nature Photonics*, 10 :393–399, June 2016. DOI:10.1038/nphoton.2016.75.
- [19] U. Aslam, V. Govind Rao, S. Chavez, and S. Linic. Catalytic conversion of solar to chemical energy on plasmonic metal nanostructures. *Nature Catalysis*, 1 :656–665, September 2018. DOI: 10.1038/s41929-018-0138-x.
- [20] G. Rossi, A. Rapallo, C. Mottet, A. Fortunelli, F. Baletto, and R. Ferrando. Magic polyicosahedral core-shell clusters. *Physical Review Letters*, 93(10) :105503 – 105507, September 2004. DOI : 10.1103/PhysRevLett.93.105503.
- [21] S. Giorgio and C.R. Henry. Core-shell bimetallic particles, prepared by sequential impregnations. *The European Physical Journal of Applied Physics*, 20(1) :23 – 27, Octobre 2002. DOI : 10.1051/epjap:2002072 .
- [22] O. Pluchery and M. Carriere. Nanoparticules d’or. *Techniques de l’ingénieur*, 2011. Réf: NM900 V1.
- [23] N. Ashcroft and D. Mermin. *Solid State Physics*. Brooks/Cole, south melbourne, xxi, 826 s edition, 1976. ISBN : 0-03-083993-9.
- [24] M. Aslam, G. Gopakumar, T.L. Shoba, I.S. Mulla, K. Vijayamohanan, S.K. Kulkarni, J. Urban, and W. Vogel. Formation of Cu and CuO<sub>2</sub> nanoparticles by variation of the surface ligand : preparation, structure and insulating-to-metallic transition. *Journal of Colloid and interface science*, 255(1) :79 – 90, Novembre 2002. DOI : 10.1006/jcis.2002.8558.

- [25] C. Caucheteur. Plasmons de surface : principes physiques et applications. *Techniques de l'ingénieur*, 2014. Réf: AF3565V1.
- [26] Nanocomposix. en ligne. consulté le 08/09/2021.
- [27] J-M. Rye. *Spatial Modulation Spectroscopy of single nano-objets in a liquid environment for biosensing applications*. PhD thesis, Université Claude Bernard Lyon 1, 2017.
- [28] E. Hutter and J.H. Fendler. Exploitation of localized surface plasmon resonance. *Advanced materials*, 16(19) :1685–1706, October 2004. DOI:10.1002/adma.200400271.
- [29] K. Shrivastava, N. Nirmalkar, S. S. Thakur, M. K. Deb, S. S. Shinde, and R. Shankar. Sucrose capped gold nanoparticles as a plasmonic chemical sensor based on non-covalent interactions : Application for selective detection of vitamins b1 and b6 in brown and white rice food samples. *Food Chemistry*, 250 :14–21, June 2018. DOI : 10.1016/j.foodchem.2018.01.002.
- [30] S.N. Syed Nor, N.S. Rasanang, S. Karman, W.S.W.K. Zaman, S. W. Harun, and H. Arof. A review : Surface plasmon resonance-based biosensor for early screening of sars-cov2 infection. *IEEE Access*, 10 :1228–1244, December 2022. DOI : 10.1109/ACCESS.2021.3138981.
- [31] S.-W. Kim, S.-H. Cha, B.-H. Kang, S.-W. Lee, J.-S. Lee, J.-S. Kim, G. Sai-Anand, and S.-W. Kang. Optical gas sensor based on LSPR using ZnO nanoparticles and AAO nanostructure. *IEEE SENSORS*, pages 1–3, 2015. DOI : 10.1109/ICSENS.2015.7370399.
- [32] J.A. Anker, W. Paige Hall, O. Lyandres, N.C. Shah, J. Zhao, and R.P. Van Duyne. Biosensing with plasmonic nanosensors. *Nature Materials*, 7 :442–453, June 2008. DOI:10.1038/nmat2162.
- [33] M. Gaudry, E. Cottancin, M. Pellarin, J. Lermé, L. Arnaud, J.R. Huntzinger, J.L. Vialle, M. Broyer, J-L. Rousset, M. Treilleux, and P. Mélinon. Size and composition dependence in the optical properties of mixed (transition metal/noble metal) embedded clusters. *Physical Review B*, 67, April 2003. DOI:10.1103/PhysRevB.67.155409.
- [34] S. Sun, C.B. Murray, D. Weller, L. Folks, and A. Moser. Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices. *Science*, 287(5460) :1989 – 1992, Mars 2000. DOI : 10.1126/science.287.5460.1989.
- [35] J. Ramade, N. Troc, O. Boisron, M. Pellarin, M-A. Lebault, E. Cottancin, V.T.A. Oiko, R.C. Gomes, V. Rodrigez, and M. Hillenkamp. Nano-fried-eggs : Structural, optical, and magnetic characterization of physically prepared iron-silver nanoparticles. *Nano Research*, pages 1–12, 2018. DOI:10.1007/s12274-018-2125-6.
- [36] F. Calvo, editor. *Nanoalloys : from fundamentals to emergent applications*. Elsevier, 2013.



- [37] M. Broyer, E. Cottancin, J. Lermé, M. Pellarin, N. Del Fatti, F. Vallée, J. Burgin, C. Guillon, and P. Langot. Optical properties and relaxation processes at femtosecond scale of bimetallic clusters. *Faraday Discuss*, 138 :137 – 145, 2008. DOI:10.1039/B711282N.
- [38] K.A. Willets and R.P. Van Duyne. Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing. *Annual Review of Physical Chemistry*, 58 :267–297, May 2007. DOI : 10.1146/annurev.physchem.58.032806.104607.
- [39] J.M. McMahon, G.C. Schatz, and S.K. Gray. Plasmonics in the ultraviolet with the poor metals Al, Ga, In, Sn, Tl, Pb and Bi. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15 :5415–5423, February 2013. DOI :10.1039/C3CP43856B.
- [40] E. Cottancin, C. Langlois, J. Lermé, M. Broyer, M-A. Lebeault, and M. Pellarin. Plasmon spectroscopy of small indium-silver clusters : monitoring the indium shell oxidation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16 :5763–5773, 2014. DOI:10.1039/c3cp55135k.
- [41] J. Ramade. *Spectroscopie optique et microscopie électronique environnementale de nanoparticules Ag-In et Ag-Fe en présence de gaz réactifs*. PhD thesis, Université Claude Bernard Lyon 1, 2016.
- [42] J. Ramade, C. Langlois, M. Pellarin, L. Piccolo, M-A. Lebeault, T. Epicier, M. Aouine, and E. Cottancin. Tracking the restructuring of oxidized silver–indium nanoparticles under a reducing atmosphere by environmental HR-TEM. *Nanoscale*, 9 :13563–13574, 2017. DOI:10.1039/c7nr02986a.
- [43] F. Cheng, P-H. Su, J. Choi, S. Gwo, X. Li, and C-K. Shih. Epitaxial growth of atomically smooth aluminium on silicon and its intrinsic optical properties. *ACS Nano*, 10 :9852–9860, September 2016. DOI:10.1021/acsnano.6b05556.
- [44] G.H. Chan, J. Zhao, G.C. Schatz, and R.P. Van Duyne. Localized surface plasmon resonance spectroscopy of triangular aluminium nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C*, 112(36) :13958–13963, August 2008. DOI:10.1021/jp804088z.
- [45] F. Zhang, J. Proust, D. Gérard, J. Plain, and J. Martin. Reduction of plasmon damping in aluminium nanoparticles with rapid thermal annealing. *Journal of Physical Chemistry C*, 121(13) :7429–7434, March 2017. DOI:10.1021/acs.jpcc.7b00909.
- [46] M. Schade, B. Fuhrmann, C. Bohley, S. Schlenker, N. Sardana, J. Schilling, and H.S. Leipner. Regular arrays of Al nanoparticles for plasmonic applications. *Journal of Applied Physics*, 115, 2014. DOI:10.1063/1.4867369.
- [47] H. Yu, P. Zhang, S. Lu, S. Yang, F. Peng, W-S. Chang, and K. Liu. Synthesis and multipole plasmon resonances of spherical aluminium nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C*, 11(15) :5836–5843, July 2020. DOI: 10.1021/acs.jpcelett.0c01754.

- [48] M.G. Blaber, M.D. Arnold, N. Harris, M.J. Ford, and M.B. Cortie. Plasmon absorption in nanospheres : a comparison of sodium, potassium, aluminium, silver and gold. *Physica B*, 394(2) :184–187, May 2007. DOI:j.physb.2006.12.011.
- [49] S. Kim, J-M. Kim, J-E. Park, and J-M. Nam. Nonnoble-metal-based plasmonic nanomaterials : recent advances and future perspectives. *Advanced Materials*, 30(42), October 2018. DOI : 10.1002/adma.201704528.
- [50] P. Billaud, S. Marhaba, N. Grillet, E. Cottancin, C. Bonnet, J. Lermé, J-L. Vialle, M. Broyer, and M. Pellarin. Absolute optical extinction measurements of single nano-objects by spatial modulation spectroscopy using a white lamp. *Review of scientific instruments*, 81, 2010. DOI:10.1063/1.3340875.
- [51] P. Mélinon and M. Broyer. *les agrégats : introduction au nanomonde*. EDP Sciences, cnrs editions edition, 2020.
- [52] M. Jamet, W. Wernsdorfer, C. Thirion, D. Maily, V. Dupuis, P. Mélinon, and A. Pérez. Magnetic anisotropy of a single cobalt nanocluster. *Physical Review Letters*, 86(20) :4676–4679, May 2001. DOI : 10.1103/PhysRevLett.86.4676 .
- [53] F. Baletto and R. Ferrando. Structural properties of nanoclusters : energetic, thermodynamic and kinetic effets. *Reviews of Modern Physics*, 77(1) :371–423, January 2005. DOI : 10.1103/RevModPhys.77.371.
- [54] C. Langlois, D. Alloyeau, Y. Le Bouar, T. Loiseau, A. Oikawa, C. Mottet, and C. Ricolleau. Growth and structural properties of CuAg and CoPt bimetallic nanoparticles. *Faraday Discussions*, 138 :375–391, 2008. DOI : 10.1039/b705912b.
- [55] H.M. Lu and Q. Jiang. Size-dependent surface energies of nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(18) :5617–5619, May 2004. DOI : 10.1021/jp0366264.
- [56] R. Vallée, M. Wautelet, J.P. Dauchot, and M. Hecq. Size and segregation effects on the phase diagrams of nanoparticles of binary systems. *Nanotechnology*, 12(1) :68–74, February 2001. DOI : 10.1088/0957-4484/12/1/312.
- [57] R. Ferrando, J. Jellinek, and R.L. Johnston. Nanoalloys : from theory to applications of alloy clusters and nanoparticles. *Chemical Reviews*, 108(3) :845–910, March 2008. DOI : 10.1021/cr040090g.
- [58] M. Pellarin, I. Issa, C. Langlois, M.-A. Lebeault, J. Ramade, J. Lermé, M. Broyer, and E. Cottancin. Plasmon spectroscopy and chemical structure of small bimetallic CuAg clusters. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(9) :5002—5012, February 2015. DOI : 10.1021/jp511671m.
- [59] D. Alloyeau, C. Mottet, and C. Ricolleau, editors. *Nanoalloys : synthesis, structure and properties*. Springer, 2012. ISBN : 978-1-4471-4013-9.
- [60] G. Krishnan, M.A. Verheijen, G.H. ten Brink, G. Palasantzas, and B.J. Kooi. Tuning structural motifs and alloying of bulk immiscible Mo–Cu bimetallic nanoparticles by gas-phase synthesis. *Nanoscale*, 5(12) :5375–5383, 2013. DOI : 10.1039/c3nr00565h.

- [61] Y. Oumellal, J.M. Joubert, C. M. Ghimbeu, J.M. Le Meins, J. Bourgon, and C. Zlotea. Synthesis and stability of Pd–Rh nanoalloys with fully tunable particle size and composition. *Nano-Structures and Nano-Objects*, 7 :92–100, July 2016. DOI : 10.1016/j.nanoso.2016.06.005.
- [62] J.P.K. Doye and F. Calvo. Entropic effects on the size dependence of cluster structure. *Physical Review Letters*, 86(16) :3570–3573, April 2001. DOI : 10.1103/PhysRevLett.86.3570.
- [63] J. Pohl, C. Stahl, and K. Albe. Size-dependent phase diagrams of metallic alloys : A Monte Carlo simulation study on order–disorder transitions in Pt–Rh nanoparticles. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 3 :1–11, January 2012. DOI : 10.3762/bjnano.3.1.
- [64] F. Calvo. Thermodynamics of nanoalloys. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(42) :27922–27939, February 2015. DOI : 10.1039/c5cp002.
- [65] G. Celep, E. Cottancin, J. Lermé, M. Pellarin, L. Arnaud, J.R. Huntzinger, J.L. Vialle, M. Broyer, B. Palpant, O. Boisron, and P. Mélinon. Optical properties of copper clusters embedded in alumina : an experimental and theoretical study of size dependence. *Physical review B*, 70(16) :165409–165419, October 2004. DOI : 10.1103/PhysRevB.70.165409.
- [66] R Kaischew. Arbeitstagung festkörper physik. *Verlag, Dresden*, page 81, 1952.
- [67] F.R. Negreiros, G. Barcaro, Z. Kuntova, G. Rossi, R. Ferrando, and A. Fortunelli. Structures of agpd nanoclusters adsorbed on mgo(100) : A computational study. *Surface Science*, 605(5) :483–488, March 2011. DOI : 10.1016/j.susc.2010.12.002.
- [68] F.F. Tao and M. Salmeron. In situ studies of chemistry and structure of materials in reactive environments. *Science*, 331(6014) :171–174, January 2011. DOI : 10.1126/science.1197461.
- [69] P.L. Hansen, J.B. Wagner, S. Helveg, J.R. Rostrup-Nielsen, B.S. Clausen, and H. Topsoe. Atom-resolved imaging of dynamic shape changes in supported copper nanocrystals. *Science*, 295(5562) :2053–2055, March 2002. DOI : 10.1126/science.1069325.
- [70] F. Tao, M.E. Grass, Y. Zhang, D.R. Butcher, J.R. Renzas, Z. Liu, J.Y. Chung, B.S. Mun, M. Salmeron, and G.A. Somorjai. Reaction-driven restructuring of Rh-Pd and Pt-Pd core-shell nanoparticles. *Science*, 322(5903) :932–934, November 2008. DOI : 10.1126/science.1164170.
- [71] G. Carchini, N. Almora-Barrios, G. Revilla-Lopez, L. Bellarosa, R. Garcia-Muelas, M. Garcia-Melchor, S. Pogodin, P. Blonski, and N. Lopez. How theoretical simulations can address the structure and activity of nanoparticles. *Topics in Catalysis*, 56(13) :1262–1272, June 2013. DOI : 10.1007/s11244-013-0093-3.
- [72] D.L. Mills and J.A.C. Bland, editors. *Nanomagnetism, Ultrathin films, multilayers and nanostructures*. Elsevier, 2006.
- [73] M. Fox. *Optical Properties of Solids*. Oxford University Press, 2001.

- [74] C. Dupas, P. Houidy, and M. Lahmani, editors. *Nanoscience*, chapter Clusters and colloids. Springer, 2007.
- [75] K.D. Sattler, editor. *Handbook of nanophysics*. CRC Press, 2011. ISBN : 978-1-4200-7550-2.
- [76] E.D. Palik, editor. *Handbook of Optical Constants of Solids*. Academic Press New-York, 1997. ISBN : 978-0-12-544415-6.
- [77] J.C. Lemonnier, G. Jezequel, and J. Thomas. Optical properties in the far UV and electronic structure of indium films. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 8(17) :2812–2818, September 1975. DOI:10.1088/0022-3719/8/17/021.
- [78] R.Y. Koyama, N.V. Smith, and W.E. Spicer. Optical properties of indium. *Physical Review B*, 8(6) :2426–2432, September 1973. DOI:10.1103/PhysRevB.8.2426.
- [79] P.B. Johnson and R.W. Christy, editors. *Optical constants of the noble metals*, volume 6. PRB, 1972.
- [80] W.F. Brown. Solid mixture permittivities. *The Journal of Chemical Physics*, 23(8) :1514–1517, Augsut 1955. DOI : 10.1063/1.1742339.
- [81] V.A. Markel. Introduction to the Maxwell-Garnett approximation : tutorial. *Journal of the Optical Society of America A*, 33(7) :1244–1256, July 2016. DOI:10.1364/JOSAA.33.001244.
- [82] P.O. Nilsson. Electronic structure of disordered alloys : optical and photoemission measurements on Ag-Au and Cu-Au alloys. *Physik der kondensierten Materie*, 11(1) :1–18, April 1970. DOI:10.1007/BF02422633.
- [83] M. Gaudry, J. Lermé, E. Cottancin, M. Pellarin, J.-L. Vialle, M. Broyer, B. Prével, M. Treilleux, and P. Mélinon. Optical properties of Au-Ag clusters embedded in alumina : evolution with size and stoichiometry. *Physical review B*, 64(8) :85407–85414, August 2001. DOI:10.1103/PhysRevB.64.085407.
- [84] C.F. Bohren and D.R. Huffman. *Absorption and scattering of light by small particles*. Wiley, 1998. ISBN :978-0-471-29340-8.
- [85] M. Lahmani, C. Bréchnignac, and P. Houidy, editors. *Les nanosciences : nanomatériaux et nanochimie*. Belin, 2006.
- [86] P.K. Jain, I.H. El-Sayed, and M.A. El-Sayed. Au nanoparticles target cancer. *Nanotoday*, 2(1) :18–29, February 2007. DOI:10.1016/S1748-0132(07)70016-6.
- [87] S. De Marchi, S. Núñez-Sánchez, G. Bodelón, J. Pérez-Juste, and I. Pastoriza-Santos. Pd nanoparticles as a plasmonic material : synthesis, optical properties and applications. *Nanoscale*, 12(46) :23424–23443, October 2020. DOI: 10.1039/d0nr06270g.
- [88] C. Langhammer, I. Zoric, and B. Kasemo. Hydrogen storage in pd nanodisks characterized with a novel nanoplasmoni sensing scheme. *Nano Letters*, 7(10) :3122–3127, September 2007. DOI:10.1021/nl071664a.

- [89] C. Wadell, S. Syrenova, and C. Langhammer. Plasmonic hydrogen sensing with nanostructured metal hydrides. *ACS Nano*, 8(12) :11925–11940, November 2014. DOI:10.1021/nn505804f.
- [90] I. Zoric, E.M. Larsson, B. Kasemo, and C. Langhammer. Localized surface plasmons shed light on nanoscale metal hydrides. *Advanced Materials*, 22(41) :4628–4633, November 2010. DOI:10.1002/adma.201000973.
- [91] C. Langhammer, V.P. Zhdanov, I. Zoric, and B. Kasemo. Size-dependent kinetics of hydriding and dehydriding of pd nanoparticles. *Physical Review Letters*, 104(13), March 2010. DOI: 10.1103/PhysRevLett.104.135502.
- [92] D.L. Andrews, editor. *Photonics technology and instrumentation*, chapter 9 : Nanoplasmonic sensing for nanomaterials science, pages 249–266. Wiley, 2015. ISBN : 978-1-118-22554-7.
- [93] M.W. Knight, N.S. King, L. Lifei, H.O. Everitt, P. Nordlander, and N.J. Halas. Aluminum for plasmonics. *ACS Nano*, 8(1) :834 – 840, 2013. DOI:10.1021/nn405495q.
- [94] H. Hövel, S. Fritz, A. Hilger, U. Kreibig, and M. Vollmer. Width of cluster plasmon resonances : bulk dielectric functions and chemical interface damping. *Physical Review B*, 48(24) :18178–18188, Decembre 1993. DOI: 10.1103/PhysRevB.48.18178.
- [95] A. Coronado and G.C. Schatz. Surface plasmon broadening for arbitrary shape nanoparticles : a geometrical probability approach. *Journal of chemical physics*, 119(7) :3926–3934, August 2003.
- [96] E. Cottancin, G. Celep, J. Lermé, M. Pellarin, J.R. Huntzinger, J.L. Vialle, and M. Broyer. Optical properties of noble metal clusters as a function of the size : Comparison between experiments and a semi-quantal theory. *Theoretical Chemistry Accounts*, 116(4) :514–523, September 2006. DOI:10.1007/s00214-006-0089-1.
- [97] J. Lermé, H. Baida, C. Bonnet, M. Broyer, E. Cottancin, A. Crut, P. Maioli, N. Del Fatti, F. Vallée, and M. Pellarin. Size dependance of the surface plasmon resonance damping in metal nanospheres. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(19) :2922–2928, September 2010. DOI:10.1021/jz1009136.
- [98] M. Brack. The physics of simple metal clusters : self-consistent jellium model and semiclassical approaches. *Reviews of Modern Physics*, 65(3) :677–732, July 1993. DOI:10.1103/RevModPhys.65.677.
- [99] C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, J. Leygnier, and A. Sarfati. Optical response of large lithium clusters : evolution toward the bulk. *Physical Review Letters*, 70(13) :2036–2039, March 1993. DOI:10.1103/PhysRevLett.70.2036.
- [100] C. Dupas, P. Houdy, and M. Lahmani, editors. *Nanoscience, Nanotechnologies and Nanophysics*. Springer, 2007.

- [101] A. Campos, N. Troc, E. Cottancin, M. Pellarin, H.-C. Weissker, J. Lermé, M. Kociak, and M. Hillenkamp. Plasmonic quantum size effects in silver nanoparticles are dominated by interfaces and local environments. *Nature Physics*, 15(3) :275–280, March 2019. DOI:10.1038/s41567-018-0345-z.
- [102] J. Lermé, B. Palpant, B. Prével, M. Pellarin, M. Treilleux, J.-L. Vialle, A. Perez, and M. Broyer. Quenching of the size effects in free and matrix-embedded silver clusters. *Physical Review Letters*, 80(23) :5105–5108, June 1998. DOI:10.1103/PhysRevLett.80.5105.
- [103] P.K. Jain and M.A. El-Sayed. Plasmonic coupling in noble metal nanostructures. *Chemical Physics Letters*, 487(4-6) :153–164, March 2010. DOI:10.1016/j.cplett.2010.01.062.
- [104] D; Manchon, J. Lermé, T. Zhang, A. Mosset, C. Jamois, C. Bonnet, J.-M. Rye, A. Belarouci, M. Broyer, M. Pellarin, and E. Cottancin. Plasmonic coupling with most of the transition metals : a new family of broad band and near infrared nanoantennas. *Nanoscale*, 3(7) :1181–1192, November 2015. DOI:10.1039/C4NR05383D.
- [105] D. Rioux, S. Vallières, S. Besner, E. Munoz, P. Mazur, and M. Meunier. An analytic model for the dielectric function of Au, Ag and their alloys. *Advanced Optical Materials*, 2(2) :176–182, December 2013. DOI:10.1002/adom.201300457.
- [106] I. Hamberg, C.G. Granqvist, K.-F. Berggren, B.E. Sernelius, and L. Engstrom. Optical properties of transparent and infra-red reflecting ITO films in the 0.2-50  $\mu\text{m}$  range. *Vacuum*, 35(6) :207–209, June 1985. DOI:10.1016/0042-207X(85)90391-4.
- [107] J.L. Rousset, A.M. Cadrot, F. Santos Aires, A. Renouprez, P. Mélinon, A. Perez, M. Pellarin, J.L. Vialle, and M. Broyer. Preparation of bimetallic PtPd supported clusters with well-defined stoichiometry. *Surface Review and Letters*, 3(1) :1171 – 1176, 1996. DOI : 10.1142/S0218625X96002102.
- [108] B. Prevel, J. Lermé, M. Gaudry, E. Cottancin, M. Pellarin, M. Treilleux, P. Mélinon, A. Perez, J.L. Vialle, and M. Broyer. Optical properties of nanostructured thin films containing noble metal clusters : Au, Au-Ag and Ag. *Scripta Materialia*, 44 :1235–1238, 2001. DOI : 10.1016/S1359-6462(01)00852-1.
- [109] J. L. Rousset, F. J. Cadete Santos Aires, B. R. Sekhar, P. Mélinon, B. Prével, and M. Pellarin. Comparative X-ray photoemission spectroscopy study of Au, Ni and Au-Ni clusters produced by laser vaporization of bulk metals. *Journal of physical chemistry B*, 104(23) :5430 – 5435, 2000. DOI : 10.1021/jp994391j.
- [110] M. Negrier, J. Tuillon-Combes, V. Dupuis, A. Perez, M. Pellarin, and M. Broyer. Magnetic nanostructures of mixed cobalt-samarium clusters. *European physical journal D*, 9 :475 – 478, Décembre 1999. DOI : 10.1007/s100530050481.
- [111] A. Perez, P. Mélinon, V. Dupuis, B. Prével, L. Bardotti, J. Tuillon-Combes, B. Masenelli, M. Treilleux, M. Pellarin, J. Lermé, E. Cottancin, M. Broyer,

- M. Jamet, M. Négrier, F. Tournus, and M. Gaudry. Nanostructured materials from clusters : synthesis and properties. *Materials Transactions*, 42(8) :1460–1470, 2001. doi:10.2320/matertrans.42.1460.
- [112] R. Alayan, L. Arnaud, A. Bourgey, M. Broyer, E. Cottancin, J. R. Huntzinger, J. Lermé, J. L. Vialle, and M. Pellarin. Application of a static quadrupole deviator to the deposition of size-selected cluster ions from a laser vaporization source. *Review of Scientific Instruments*, 75(7) :2461–2470, July 2004. DOI: 10.1063/1.1764607.
- [113] M. Gaudry. *Propriétés optiques d'agrégats mixtes de métaux de transition en matrice d'alumine : effets de taille et de composition*. PhD thesis, Université Claude Bernard Lyon 1, 1992.
- [114] M. Karlik and B. Jouffrey. Etude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET) - formation des images. *Techniques de l'Ingénieur*, 2008. Réf:M4135V1.
- [115] M. Karlik and B. Jouffrey. Etude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET) - analyse chimique locale. *Techniques de l'Ingénieur*, 2008. Réf:M4136V1.
- [116] J.I. Goldstein, D.E. Newbury, J.R. Michael, N.W.M. Ritchie, J.H.J. Scott, and D.C. Joy. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Springer, 2018.
- [117] R. Kilaas. Optimal and near-optimal filters in high-resolution electron microscopy. *The Journal of Microscopy*, 190(1) :45–51, July 2002. DOI:10.1046/j.1365-2818.1998.3070861.x.
- [118] Dave Mitchell. Dmscripting [en ligne]. Disponible sur [www.dmscripting.com](http://www.dmscripting.com) (Consulté le 05/03/2019).
- [119] K. Momma and F. Izumi. *VESTA3* for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, 44(6) :1272–1276, December 2011. DOI:10.1107/S0021889811038970.
- [120] T.C. Isabell, P.E. Fischione, C. O'Keefe, M.U. Guruz, and V.P. Dravid. Plasma cleaning and its applications for electron microscopy. *Microscopy and Microanalysis*, 5(2) :126–135, March 1999. DOI:10.1017/S1431927699000094.
- [121] D.R.G. Mitchell. Contamination mitigation strategies for scanning transmission electron microscopy. *Micron*, 73 :36–46, June 2015. DOI:.micron.2015.03.013.
- [122] C. Esnouf. *Caractérisation microstructurale des matériaux*. EPFL Press, 2011.
- [123] P. Van Der Heide. *X-ray photoelectron spectroscopy : an introduction to principles and practices*. Wiley, 2011.
- [124] J. Chastain and R.C. King, editors. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. Physical Electronics, Inc, 1992.
- [125] J. Pirart. *Nanoalliages à base de platine et d'argent : transitions de phases, effets cinétiques et réactivité*. PhD thesis, Université d'Orléans, 2018.

- [126] P. Andreazza, A. Lemoine, A. Coati, D. Nelli, R. Ferrando, Y. Garreau, J. Creuze, and C. Andreazza-Vignolle. From metastability to equilibrium during the sequential growth of Co-Ag supported clusters : a real-time investigation. *Nanoscale*, 13(12) :6096–6104, March 2021. DOI:10.1039/D0NR08862E.
- [127] S. Garcia, L. Zhang, G.W. Piburn, G. Henkelman, and S.M. Humphrey. Microwave synthesis of classically immiscible rhodium-silver and rhodium-gold alloy nanoparticles : highly active hydrogenation catalysts. *ACS Nano*, 8(11) :11512–11521, October 2014. DOI:10.1021/nn504746u.
- [128] C. Rossy, J. Majimel, E. Fouquet, C. Delacôte, M. Boujtita, C. Labrugère, M. Tréguer-Delapierre, and F.-X. Felpin. Stabilisation of carbon-supported palladium nanoparticles through the formation of an alloy with gold : application to the sonogashira reaction. *Chemistry – A European Journal*, 19(42) :14024–14029, 2013. DOI:10.1002/chem.201300347.
- [129] S. Guo, X. Zhang, W. Zhu, K. He, D. Su, A. Mendoza-Garcia, S.F. Ho, G. Lu, and S. Sun. Nanocatalyst superior to Pt for oxygen reduction reactions : The case of core/shell Ag(Au)/CuPd nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 136(42) :15026–15033, October 2014. DOI:10.1021/ja508256g.
- [130] K. Sytwu, M. Vadai, and J.A. Dionne. Bimetallic nanostructures : combining plasmonic and catalytic metals for photocatalysis. *Advances in Physics : X*, 4(1) :398–422, May 2019. DOI:10.1080/23746149.2019.1619480.
- [131] Z. Liu, Y. Liu, S. Shen, and D. Wu. Progress of recyclable magnetic particles for biomedical applications. *Journal of Materials Chemistry B*, 6(3) :366–380, 2018. DOI:10.1039/C7TB02941A.
- [132] H. Taz, R. Ruther, A. Malasi, S. Yadavali, C. Carr, J. Nanda, and R. Kalyanaraman. In situ localized surface plasmon resonance (LSPR) spectroscopy to investigate kinetics of chemical bath deposition of CdS thin films. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(9) :5033–5039, February 2015. DOI:10.1021/jp512738b.
- [133] M.D. Susman, Y. Feldman, T.A. Bendikov, A. Vaskevich, and I. Rubinstein. Real-time plasmon spectroscopy study of the solid-state oxidation and kirkendall void formation in copper nanoparticles. *Nanoscale*, 9(34) :12573–12589, August 2017. DOI:10.1039/C7NR04256F.
- [134] J. Ramade, E. Cottancin, M-A. Lebeault, C. Langlois, L. Piccolo, M. Broyer, M. Hillenkamp, J. Lermé, F. Calvo, and M. Pellarin. Environmental plasmonic spectroscopy of silver-iron nanoparticles : chemical ordering under oxidizing and reducing conditions. *Journal of Physical Chemistry C*, 123(25) :15693–15706, May 2019. DOI:10.1021/acs.jpcc.9b02422.
- [135] S.K. Jha, Z. Ahmed, M. Agio, Y. Ekinici, and J.F. Löffler. Deep-UV surface-enhanced resonance Raman scattering of adenine on aluminium nanoparticles arrays. *Journal of the American Chemical Society*, 134(4) :1966–1969, January 2012. DOI:10.1021/ja210446w.



- [136] U. Aslam, V.G. Rao, S. Chavez, and S. Linic. Catalytic conversion of solar to chemical energy on plasmonic metal nanostructures. *Nature Catalysis*, 1(9) :656–665, September 2018. DOI:10.1038/s41929-018-0138-x.
- [137] A. Polman and H.A. Atwater. Photonic design principles for ultrahigh-efficiency photovoltaics. *Nature Materials*, 11(3) :174–177, March 2012. DOI:10.1038/nmat3263.
- [138] G. Davy and K.G. Stephen. Aluminium plasmonics. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 48(18), 2015. doi:10.1088/0022-3727/48/18/184001.
- [139] F. Predel, editor. *Phase Equilibria, crystallographic and thermodynamic data of binary alloys*. Springer, 2016.
- [140] W.R. Tyson and W.A. Miller. Surface free energies of solid metals, estimation from liquid surface tension measurements. *Surface Science*, 62(1) :267–276, January 1977. DOI:10.1016/0039-6028(77)90442-3.
- [141] W.B. Pearson. *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, volume 4. Elsevier, 1958. ISBN : 978-1-4832-1318-7.
- [142] P.J. Spencer and O. Kubaschewski. Thermodynamic evaluation of the Ag–Al system. *Monatshefte für Chemie*, 118 :155–167, 1987.
- [143] F. Predel, editor. *Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys*, chapter Ag – X binary systems. Springer, 2016. ISBN : 978-3-642-24976-1.
- [144] H. Okamoto. Ag–In (silver-indium). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 27(5) :535–537, October 2006. DOI:10.1007/BF02736467.
- [145] A.J. McAlister. The Ag–Al (silver-aluminum) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 8(6) :526–533, 1987.
- [146] E. Hellner. Das zweistoffsystem silber-indium. *Zeitschrift Fur Metallkunde*, 42(1) :17–19, 1951.
- [147] A. N. Campbell, R. Wagemann, and R. B. Ferguson. The silver–indium system : thermal analysis, photomicrography, electron microprobe, and x-ray powder diffraction results. *Canadian Journal of Chemistry*, 48(11) :1703–1715, June 1970. DOI:10.1139/v70-281.
- [148] J. K. Brandon, R. Y. Brizard, W. B. Pearson, and D. J. N. Tozer.  $\gamma$ -brasses with I and P cells. *Acta Crystallographica Section B*, 33(2) :527–537, February 1977. DOI:10.1107/S0567740877003987.
- [149] N. Grillet. *Réponse optique de nano-objets uniques d’argent : couplage plasmonique et photo-oxydation*. PhD thesis, Université Lyon 1, 2011.
- [150] C. Langhammer, M. Schwind, B. Kasemo, and I. Zoric. Localized surface plasmon resonances in aluminum nanodisks. *Nano Letters*, 8(5) :1461 – 1471, 2008. DOI:10.1021/nl080453i.

- [151] I. Levin and D. Brandon. Metastable alumina polymorphs : crystal structures and transition sequences. *Journal of the American Ceramic Society*, 81(8) :1995–2012, January 2005. DOI:10.1111/j.1151-2916.1998.tb02581.x.
- [152] É. Camus, J. Ramade, M. Pellarin, N. Blanchard, M. Hillenkamp, C. Langlois, L. Roiban, and E. Cottancin. Structural and optical properties of silver-indium and silver-aluminium nanoalloys : Stability against oxidation. *The European Physical Journal Applied Physics*, 2022. DOI :10.1051/epjap/2022210298. Accepted, to be published.
- [153] G. Yang, J. Sun, and J. Zhou. Dielectric properties of aluminium silver alloy thin films in optical frequency range. *Journal of Applied Physics*, 109(12), 2011. DOI:10.1063/1.3592971.
- [154] C. Langlois, P. Benzo, R. Arenal, M. Benoit, J. Nicolai, N. Combe, A. Ponchet, and M. J. Casanove. Fully crystalline faceted Fe–Au core–shell nanoparticles. *Nano Letters*, 15(8) :5075–5080, July 2015. DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b02273.
- [155] M. Pellarin, M. Broyer, J. Lermé, M.-A. Lebeault, J. Ramade, and E. Cottancin. Plasmon resonances tailored by Fano profiles in silver-based core-shell nanoparticles. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(5) :4121–4133, January 2016. DOI:10.1039/C5CP07113E.
- [156] É. Camus, M. Pellarin, N. Blanchard, O. Boisron, M. Hillenkamp, L. Roiban, P. Andreazza, and E. Cottancin. Structural and optical characterization of nanoalloys mixing gold or silver with aluminium or indium : Evolution under various reactive environments. *Faraday Discussions*, 2022. DOI :10.1039/D2FD00109H. Accepted, to be published.
- [157] D.R. Lide, editor. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press Inc, 90 edition, 2009. ISBN : 978-1-420-09084-0.
- [158] L. Vitos, A.V. Ruban, H.L. Skriver, and J. Kollar. The surface energy of metals. *Surface Science*, 411 :186–202, 1998. DOI: 10.1016/S0039-6028(98)00363-X.
- [159] F.R. De Boer, W.C.M. Mattens, R. Boom, A.R. Miedema, and A.K. Niessen. *Cohesion in metals*. Elsevier, 1988.
- [160] W.F. Gale and T.C. Totemeier, editors. *Smithells metals reference book*. Elsevier, 8 edition, 2003.
- [161] H. Okamoto. Au-In (gold-indium). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 25 :197–198, April 2004. DOI:10.1007/s11669-004-0029-5.
- [162] S.E.R. Hiscocks and F.S.R. Hume-Rothery. The equilibrium diagram of the system gold-indium. *Proceedings of the Royal Society A*, 282(1390) :318–330, November 1964. DOI:10.1098/rspa.1964.0235.
- [163] E. Cretu, C. Van Der Lingen. Coloured gold alloys. *Gold Bulletin*, 32(4) :115–126, 1999. DOI:10.1007/BF03214796.

- [164] U.E. Klotz. Metallurgy and processing of coloured gold intermetallics — part i : Properties and surface processing. *Gold Bulletin*, 43(1) :4–10, March 2010. DOI:10.1007/BF03214961.
- [165] J.A. Jones. Gold aluminium intermetallics current and future considerations. In *Electronic Component Conference*. Paris : European Space Agency, 1997.
- [166] N. Gazit, G. Richter, A. Sharma, L. Klinger, and E. Rabkin. Engineering of hollow AuAl<sub>2</sub> nanoparticles on sapphire by solid state dewetting and oxidation of Al. *Materials and design*, 165(5), March 2019. DOI:10.1016/j.matdes.2018.107557.
- [167] R.W.G. Wyckoff. *Crystal structures*. Wiley, 1963.
- [168] M. Puselj and K. Schubert. Kristallstrukturen von Au<sub>9</sub>In<sub>4</sub> (h) und Au<sub>7</sub>In<sub>3</sub>. *Journal of the Less common metals*, 41(1) :33–44, June 1975. DOI:10.1016/0022-5088(75)90091-0.
- [169] H. Buchler and K.-J. Range. Zur kenntnis des beta-mangan-typs : Hochdruck-synthese und strukturverfeinerung von AlAu<sub>4</sub>. *Journal of the Less Common Metals*, 161(2) :347–354, July 1990. DOI:10.1016/0022-5088(90)90047-N.
- [170] C.D. West and A.W. Peterson. The crystal structure of AuAl<sub>2</sub>. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, 88 :93–94, November 1934. DOI:10.1524/zkri.1934.88.1.93.
- [171] H.-G. Boyen, A. Ethirajan, G. Kastle, F. Weigl, P. Ziemann, G. Schmid, M.G. Garnier, M. Buttner, and P. Oelhafen. Alloy formation of supported gold nanoparticles at their transition from clusters to solids : does size matter? *Physical Review Letters*, 94(1) :16804–16808, January 2005. DOI:10.1103/PhysRevLett.94.016804.
- [172] E.A. Sutter, X. Tong, K. Jungjohann, and P.W. Sutter. Oxidation of nanoscale au-in alloy particles as a possible route toward stable au-based catalysts. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110(26) :10519–10524, June 2013. DOI:10.1073/pnas.1305388110.
- [173] L.-Y. Chen and D.W. Lynch. The optical properties of AuAl<sub>2</sub> and PtAl<sub>2</sub>. *Physica status solidi (b)*, 148(1) :387–394, July 1988. DOI:10.1002/pssb.2221480136.
- [174] V.J. Keast, K. Birt, C.T. Koch, S. Supansomboon, and M.B. Cortie. The role of plasmons and interband transitions in the color of AuAl<sub>2</sub>, AuIn<sub>2</sub> and AuGa<sub>2</sub>. *Applied Physics Letters*, 99(11), 2011. DOI:10.1063/1.3638061.
- [175] V.J. Keast, B. Zwan, S. Supansomboon, M.B. Cortie, and P.O.A. Persson. AuAl<sub>2</sub> and PtAl<sub>2</sub> as potential plasmonic materials. *Journal of alloys and compounds*, 577(15) :581–586, November 2013. DOI:10.1016/j.jallcom.2013.06.161.
- [176] S. Supansomboon, A. Maarroof, and M.B. Cortie. "purple glory" : the optical properties and technology of AuAl<sub>2</sub> coatings. *Gold Bulletin*, 41(4) :296–304, December 2008. DOI:10.1007/BF03214887.

- [177] T.R. Gordon and R.E. Schaak. Synthesis of hybrid Au-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles exhibiting dual plasmonic resonance. *Chemistry of Materials*, 26(20) :5900–5904, October 2014. DOI:10.1021/cm502396d.
- [178] M. Gaudry, E. Cottancin, M. Pellarin, J. Lermé, L. Arnaud, J.R. Huntzinger, J.L. Vialle, and M. Broyer. Size and composition dependence in the optical properties of mixed (transition metal/noble metal) embedded clusters. *Physical Review B*, 67 :15, April 2003. DOI:10.1103/PhysRevB.67.155409.
- [179] N. Grillet, D. Manchon, F. Bertorelle, C. Bonnet, M. Broyer, E. Cottancin, J. Lermé, M. Hillenkamp, and M. Pellarin. Plasmon coupling in silver nanocube dimers : resonance splitting induced by edge rounding. *ACS Nano*, 5(12) :9450–9462, November 2011. DOI:10.1021/nn2041329.
- [180] N. Grillet, D. Manchon, E. Cottancin, F. Bertorelle, C. Bonnet, M. Broyer, J. Lermé, and M. Pellarin. Photo-oxidation of individual silver nanoparticles : a real-time tracking of optical and morphological changes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(5) :2274–2282, January 2013. DOI:10.1021/jp311502h.
- [181] P. Billaud, E. Marhaba, S. ad Cottancin, L. Arnaud, G. Bachelier, C. Bonnet, N. Del Fatti, J. Lermé, F. Vallée, J.-L. Vialle, M. Broyer, and M. Pellarin. Correlation between the extinction spectrum of a single metal nanoparticle and its electron microscopy image. *The Journal of physical chemistry C*, 112(4) :978–982, January 2008. DOI:10.1021/jp076955m.
- [182] C. Langhammer, E.M. Larsson, B. Kasemo, and I. Zoric. Indirect nanoplasmonic sensing : ultrasensitive experimental platform for nanomaterials science and optical nanocalorimetry. *Nano Letters*, 10(9) :3529–3538, August 2010. DOI: 10.1021/nl101727b.
- [183] E.M. Larsson, C. Langhammer, I. Zoric, and B. Kasemo. Nanoplasmonic probes of catalytic reactions. *Science*, 326(5956) :1091–1094, November 2009. DOI: 10.1126/science.1176593.
- [184] N. Liu, M.L. Tang, M. Hentschel, H. Giessen, and A.P. Alivisatos. Nanoantenna-enhanced gas sensing in a single tailored nanofocus. *Nature Materials*, 10(8) :631–636, May 2011. DOI:10.1038/nmat3029.
- [185] P.T.Z. Adibi, F. Mazzotta, T.J. Antosiewicz, M. Skoglundh, H. Gronbeck, and C. Langhammer. In situ plasmonic sensing of platinum model catalyst sintering on different oxide supports and in O<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> atmospheres with different concentrations. *ACS Catalysis*, 5(1) :426–432, January 2014. DOI:10.1021/cs5015173.
- [186] J.-M. Rye, C. Bonnet, F. Lerouge, M. Pellarin, J. Lermé, S. Parola, and E. Cottancin. Single gold bipyramids on a silanized substrate as robust plasmonic sensors for liquid environments. *Nanoscale*, 10(34) :16094–16101, 2018. DOI:10.1039/C8NR03400A.
- [187] J. Lermé, C. Bonnet, M. Broyer, E. Cottancin, S. Marhaba, and M. Pellarin. Optical response of metal or dielectric nano-objets in strongly

- convergent light beams. *Physical Review B*, 77(24) :245406–245419, June 2008. DOI:10.1103/PhysRevB.77.245406.
- [188] A. Arbouet, D. Christofilos, N. Del Fatti, F. Vallée, J.R. Huntzinger, L. Arnaud, P. Billaud, and M. Broyer. Direct measurement of the single-metal-cluster optical absorption. *Physical Review Letters*, 93(12) :127401–127405, September 2004. DOI:10.1103/PhysRevLett.93.127401.
- [189] K.M. Koczkur, S. Mourdikoudis, L. Polavarapu, and S.E. Skrabalak. Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis. *Dalton Transactions*, 44(41) :17883–17905, 2015. DOI:10.1039/C5DT02964C.
- [190] F.D. Manchester, A. San-Martin, and J.M. Pitre. The H-Pd system. *Journal of phase equilibria*, 15(1) :62–83, February 1994. DOI:10.1007/BF02667685.
- [191] C. Langhammer, E.M. Larsson, V.P. Zhdanov, and I. Zorić. Asymmetric hysteresis in nanoscopic single-metal hydrides : Palladium nanorings. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(40) :21201–21207, September 2012. DOI: 10.1021/jp3059273.
- [192] D. Manchon. *Réponse optique de nano-objets uniques anisotropes : de l’or aux métaux de transition*. PhD thesis, Université Claude Bernard Lyon 1, 2012.
- [193] P.B. Johnson and R.W. Christy. Optical constants of transition metals : Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni and Pd. *Physical review B*, 9(12) :5056–5070, June 1974. DOI:10.1103/PhysRevB.9.5056.
- [194] K.J. Palm, J.B. Murray, T.C. Narayan, and J.N. Munday. Dynamic optical properties of metal hydrides. *ACS Photonics*, 5(11) :4677–4686, October 2018. DOI:10.1021/acsp Photonics.8b01243.