Transport électronique et plasmo-électronique dans des assemblées de nanoparticules auto-organisées : étude expérimentale et modélisation multi-échelle

Louis Merle

▶ **To cite this version:**

Louis Merle. Transport électronique et plasmo-électronique dans des assemblées de nanoparticules auto-organisées : étude expérimentale et modélisation multi-échelle. Physique [physics]. INSA de Toulouse, 2022. Français. NNT : 2022ISAT0048 . tel-04163810

HAL Id: tel-04163810
https://theses.hal.science/tel-04163810

Submitted on 17 Jul 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.

Université Fédérale
Toulouse Midi-Pyrénées

THÈSE

En vue de l'obtention du
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse

---

Présentée et soutenue par

Louis MERLE

Le 15 décembre 2022

Transport électronique et plasmo-électronique dans des assemblées de nanoparticules auto-organisées : étude expérimentale et modélisation multi-échelle

---

Ecole doctorale : **GEETS - Génie Electrique Electronique,Télécommunications et Santé : du système au nanosystème**

Spécialité : **Photonique et Systèmes Optoélectroniques**

Unité de recherche :
LPCNO-IRSAMC - Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets

Thèse dirigée par
Jérémie GRISOLIA et Adnane MLAYAH

Jury

M. Nicolas LARGE, Rapporteur
M. Jean-François DAYEN, Rapporteur
M. Thomas MAURER, Examinateur
M. Anthony N. PAPATHANASSIOU, Examinateur
M. Jérémie GRISOLIA, Directeur de thèse
M. Adnane MLAYAH, Co-directeur de thèse
Mme Séverine LE ROY, Présidente

Remerciements

Je tiens à exprimer ma plus sincère gratitude aux membres de mon jury de thèse : Nicolas Large et Jean-François Dayen d'avoir accepté d'être les rapporteurs de mon manuscrit de thèse, ainsi que les examinateurs Séverine Le Roy, Anthony N. Papathanassiou, Thomas Maurer et Simon Tricard d'avoir été présents à ma soutenance de thèse.

Je remercie vivement mes directeurs de thèse Jérémie et Adnen avec lesquels j'ai adoré travaillé. J'ai grandement apprécié nos discussions scientifiques tout au long de la thèse. Vous m'avez fait confiance dans cette aventure, mes idées, pertinentes ou non, ont toujours été discutées. Vos conseils avisés, votre exigence de rigueur, m'ont fait évoluer durant ces trois années. Je vous remercie également pour vos qualités humaines, votre humour, vous aimez travaillez ensemble, et cela crée un environnement de travail très agréable. Jérémie, ta passion pour la physique et la science en général m'ont inspiré. Adnen, merci pour tout le soin que tu as apporté à la relecture de mon manuscrit. J'ai passé trois bonnes années avec vous deux. Je remercie aussi Benoît Viallet, décédé peu après mon arrivée en stage, et dont j'ai repris une partie de ses travaux de recherche.

Je souhaite également remercier mes collègues de l'équipe Nanotech :

— Simon, je te remercie pour les conseils que tu m'as donnés tout au long de la thèse, spécifiquement en programmation. Outre les discussions scientifiques, c'est nos échanges sur l'histoire que j'ai particulièrement appréciés. Ça va me manquer de ne plus entendre : "Tu veux voir un truc cool ?"
— François, merci pour toutes les parties de Pédantix, même si tu étais devant pour la majorité d'entre elles. J'ai adoré discuter avec toi, sur des sujets divers et variés, notamment sur la politique.
— Gaétan, un grand merci ! Tu m'as initié à la musique classique, et cela m'a motivé pour apprendre à jouer du piano. On devrait revoir un concert ensemble. J'ai aussi apprécié nos échanges et parties d'échec du midi. Bon courage pour la fin !
— Mathieu, tu nous a rejoins en 2021, et à défaut d'apporter un drapeau breton, tu m'as appris le Pédantix. Merci pour ces moments passés ensemble, je suis très content de ta nouvelle passion pour les échecs !
— Clyde, je te remercie pour ton aide en Python, un langage dont je ne peux plus me passer. Merci aussi pour nos nombreuses parties de tennis, même si je ne t'ai pas battu très souvent (au moins une fois quand même).
— Adrien, membre Nanotech de cœur. C'était très enrichissant de discuter avec toi, j'ai particulièrement apprécié ta compagnie et ton humour !
— Calvin, durant ton bref séjour de stage de 5e année, j'ai adoré nos échanges sur la science, la politique et la société. Je suis convaincu que tu feras une excellente thèse !
— Merci Aïssatou, tu étais la seule avec qui je pouvais parler de la coupe du monde, même si on ne soutenait pas les mêmes équipes. Je te souhaite plein de réussite !
— Un grand merci à Inès Abid, Emre, Mélodie, Romain Hernandez et Rémi pour les déjeuners à l'Astronef, les sorties le soir, ou juste le temps passé ensemble.
— Et merci à Romain Platel, tu étais le doctorant le plus ancien quand je suis arrivé. Pour moi le jeune doctorant, tes conseils sur la thèse, et tes explications sur ta propre expérience m'ont beaucoup apporté.

Je tiens également à remercier Vincent et Kilian, mes deux amis de Master avec qui j'ai commencé cette thèse. Même si nous étions dans trois laboratoires différents, nous nous voyions régulièrement et c'est ensemble que nous avons fait ce chemin. Kilian, je me rappelle lorsque l'on préparait les TP à l'INSA, et Vincent les nombreux repas au restaurant CNRS à discuter physique et autre. Et bien sûr, je n'oublie pas les nombreuses sorties dans Toulouse. J'ai toujours senti que je pouvais compter sur vous que ce soit

dans les bons moments ou les périodes plus difficiles, j'ai beaucoup de chance de vous connaître, merci beaucoup ! Je vous souhaite bonne chance pour la fin de votre doctorat !

Je remercie aussi mes amis d'enfance et d'école préparatoire, vous avez été nombreux à venir voir ma soutenance de thèse. Bastien, je sais que tu prenais cette thèse particulièrement à cœur. Un grand merci pour ton soutien dans la dure période de rédaction, ces séjours à Narbonne m'ont fait beaucoup de bien. Et enfin, à Titouan qui a fait un très long chemin pour venir me voir. Je te remercie pour ton amitié inconditionnelle, depuis 26 ans nous avons partagé d'excellents moments, et je sais que je peux m'appuyer sur toi durant les moments compliqués et les périodes de doute. Merci à vous tous les copains.

Pour finir, je remercie toute ma famille disséminée du Lot à la Bretagne, qui m'ont éduqué, m'ont vu grandir et me construire. En particulier, mes parents Cécile et Pascal ainsi que mon frère Hugo, qui m'ont soutenu durant toute ma vie jusqu'à l'achèvement de cette thèse. Hugo, je te souhaite de t'épanouir dans le domaine de la cybersécurité que tu viens d'intégrer. C'est absolument certain que je ne serais pas arrivé là sans vous, merci beaucoup.

Résumé

Les nano-matériaux hybrides composés de nanoparticules métalliques auto-organisées et séparées de polymères possèdent des propriétés électriques et optiques intéressantes. Dans ces matériaux, le couplage entre transport électronique et résonances plasmoniques est à la base de la plasmo-électronique.

Dans ce travail de thèse, j'ai étudié le transport électronique en régime dynamique de deux matériaux composites polymère/nanoparticules (NPs) : PBLG-PtNPs et C12-AuNPs. Des mesures de spectroscopie d'impédance m'ont permis de déterminer les modèles électriques équivalents (RC parallèle) rendant compte des mesures électriques macroscopiques. Ces mesures m'ont permis d'extraire les valeurs R et C des phases conductrices et isolantes, respectivement, et ainsi déterminer les temps de relaxation diélectrique caractéristiques des systèmes étudiés. J'ai également pu mettre en évidence l'impact de l'organisation spatiale sur la conductivité.

Les mesures de spectroscopie d'impédance sur le système C12-AuNPs sous excitation optique ont fait émerger deux types de réponses : une photo-conductance positive une photo-conductance négative. Ces deux contributions à la photo-conductance ont pu être intégrées dans le circuit électrique équivalent macroscopique.

Un objectif important de mon travail de thèse est de faire le lien entre les caractéristiques électriques des assemblées de nanoparticules à l'échelle macroscopique et les propriétés de transfert et de transport de charges à l'échelle nanoscopique. Ces propriétés nous ont permis de construire un modèle électrique équivalent nanoscopique associé à chaque jonction inter-particules. Les caractéristiques électriques de ces assemblées de nanoparticules sont obtenues par résolution numérique des lois de Kirchhoff à partir des paramètres électriques des jonctions inter-particules.

Les résultats des simulations numériques ont été comparés avec les résultats issus de modèles analytiques proposés dans la littérature. Au centre des modèles analytiques se trouve la notion de chemin de percolation pour le transport de charges et leurs caractéristiques aussi bien en termes de comportement en fréquence, en longueur ainsi qu'en terme de leur distribution statistique.

La dernière partie de ma thèse porte sur l'implémentation dans les simulations numériques des phénomènes de transport, de l'interaction lumière/matière et de la résonance plasmonique des nanoparticules d'or. J'ai mis en œuvre, une résolution numérique des équations de Maxwell qui m'a permis de déterminer le champ électrique local dans le réseau de nanoparticules soumis à une excitation optique. Grâce à cette approche j'ai pu introduire une photoconductance locale qui complète le circuit électrique équivalent d'une nano-jonction, désormais de nature plasmo-électronique.

La résolution numérique des lois de Kirchhoff à partir de nano-jonctions permet de décrire à l'échelle macroscopique les propriétés de transport et leurs caractéristiques électriques observées expérimentalement. J'ai étudié l'influence de la distance inter-particules, la longueur d'onde et l'intensité de l'excitation optique, la température. Les simulations ont été comparées avec les mesures de spectroscopie d'impédance macroscopique et montre la même dépendance avec la température et l'excitation optique. Cela nous permet d'extraire les paramètres plasmo-électroniques tel que le facteur de conversion électron-photon lié au plasmon.

Expérimentalement et par simulation numérique, nous avons montré que ces systèmes hybrides présentent des propriétés optiques et électriques uniques qui émergent des interactions nanoscopiques entre nanoparticules. Les méthodes de simulation numérique mises au point durant cette thèse ont ainsi permis de construire un pont entre le monde macroscopique de l'expérience et le monde nanoscopique exploré par simulation. Elles offrent la possibilité d'être agrémenté de termes supplémentaires pour tenir compte de nouveaux phénomènes.

Cette approche multi-échelle est donc très prometteuse pour l'étude des futurs dispositifs hybrides opto-électronique.

Table des matières

Introduction générale . . . 1

1 Propriétés de transport électronique et plasmo-électronique de nanoparticules auto-assemblées **5**

I Propriétés de transport électronique de nanoparticules auto-assemblées . . . 6
I.1 Matériaux granulaires . . . 6
I.2 Jauge de contrainte résistive . . . 7
I.3 Jauge de contrainte capacitive . . . 10
I.4 Étude dynamique dans le régime isolant . . . 11
II Propriétés plasmoniques des nanoparticules . . . 13
III Plasmo-électronique . . . 15
III.1 Couplage plasmon électron . . . 15
III.2 Le plasmon de surface modifie la réponse électrique . . . 15
III.3 La charge électrique des nanoparticules modifie le plasmon de surface . . . 17
III.4 Thermo-plasmo-électronique . . . 19
III.5 Approche thermodynamique . . . 21
III.6 Simulation de jauges plasmo-électroniques . . . 23

2 Spectroscopie d'impédance de nanomatériaux granulaires **28**

I PBLG-PtNPs . . . 29
I.1 Synthèse chimique . . . 29
I.2 Une organisation lamellaire . . . 30
I.3 Propriétés électriques du PBLG . . . 31
I.4 Spectroscopie d'impédance : Diagramme de Nyquist . . . 31
I.4.1 Dispositif expérimental . . . 31
I.4.2 Comparaison du système PBLG sans PtNPs et PBLG-PtNPs . . . 32
I.4.3 Influence du degré de polymérisation . . . 33
I.4.4 Modélisation électrique de la réponse fréquentielle . . . 34
I.4.5 Influence de la température . . . 35
I.4.6 Application d'une tension continue (DC) . . . 37
I.5 Conductivité DC/AC . . . 39
I.5.1 Conductivité en fonction de la température . . . 40
I.5.2 Conductivité en fonction de la tension DC appliquée : . . . 44
II C12-AuNPs . . . 48
II.1 Synthèse chimique des NPs d'or . . . 48
II.2 Fabrication d'une jauge de contrainte à NPs d'or . . . 48
II.3 Dispositif expérimental . . . 49
II.4 Spectroscopie d'impédance, effet de la température . . . 50
II.4.1 Apparition de diagrammes de Nyquist "depressed" . . . 50
II.4.2 Apparition d'une impédance de Warburg sur C12-AuNPs (14nm) . . . 51

II.5 Excitation optique . . . 53
II.5.1 Photoconductance positive . . . 53
II.5.2 Photoconductance négative . . . 54

3 Simulations numériques du transport électronique sur C12-AuNPs 58
I Modèle électrique d'une nano-jonction . . . 59
I.1 Hypothèses . . . 59
I.2 Implémentation numérique . . . 60
I.3 Résistance R_{ij} de transport tunnel . . . 61
I.4 Capacité C_{ij} . . . 63
I.5 Admittance de la nano-jonction . . . 64
I.6 Résultats de simulations numériques . . . 64
II Étude des effets du désordre . . . 66
II.1 Différents types de désordre . . . 66
II.2 Influence du désordre sur l'impédance . . . 67
II.3 Taux de désordre . . . 69
II.4 Désordre et taille de réseau . . . 71
III Modèle analytique et chemin de conduction . . . 73
III.1 Loi de puissance de Jonscher . . . 73
III.2 Modèle analytique de Papathanassiou et al. . . . 74
III.3 Confrontation du modèle analytique avec les simulations numériques . . . 75
III.4 Histogramme des chemins de conduction . . . 78
III.5 Représentation des chemins de conduction . . . 81
IV Vers l'échelle macroscopique . . . 82
IV.1 De l'échelle mésoscopique à l'échelle macroscopique . . . 82
IV.2 Variation de la taille du réseau . . . 83
IV.3 Étude en température . . . 84

4 Simulations numériques plasmo-électroniques sur C12-AuNPs 89
I Résolution des équations de Maxwell par la méthode DDA . . . 90
I.1 Programme DDSCAT . . . 90
I.2 Description de l'objet . . . 91
I.3 Réponse à une onde électromagnétique . . . 91
I.4 Indice optique . . . 92
II Simulation optique sur nanoparticules d'or . . . 94
II.1 Réponse optique d'un dimère d'or . . . 94
II.2 Réponse plasmonique d'une assemblée de nanoparticules d'or . . . 96
III Modèle plasmo-électronique à l'échelle nanoscopique . . . 100
III.1 Modèle de la photoconductance positive . . . 101
III.2 Modèle de la photoconductance négative . . . 102
IV Transport plasmo-électronique à l'échelle mésoscopique . . . 104
IV.1 Diagrammes de Nyquist, photoconductance positive . . . 104
IV.2 Chemins de conduction plasmo-électroniques . . . 105
V Comparaison avec l'expérience sur C12-AuNPs (7nm) . . . 107
V.1 Photoconductance positive . . . 107
V.2 Photoconductance négative . . . 108
VI Simulation d'une jauge de contrainte plasmo-électronique . . . 109
VI.1 Étude fréquentielle . . . 109
VI.2 Étude en fonction de l'intensité laser . . . 110

Conclusion générale et perspectives 114

Introduction générale

Les matériaux hybrides composés de nanoparticules métalliques auto-organisées et séparées de polymères possèdent des propriétés électriques et optiques uniques. D'une part, des colloïdes composés de nanoparticules métalliques (NPs) recouverts de ligands organiques ont été utilisés pour fabriquer des réseaux moléculaires hybrides en contact avec des nano-électrodes afin d'exploiter leurs propriétés de transport électronique, notamment pour des applications de type jauge de contraintes [1-5]. D'autre part, les mêmes nanoparticules métalliques présentent des propriétés optiques qui peuvent être accordées spectralement dans le visible et le proche infrarouge en ajustant la forme, la taille, la composition et l'environnement diélectrique des nanoparticules [6-9]. Parmi les diverses nanoparticules de métaux nobles produites aujourd'hui, les nanoparticules d'or (AuNPs), avec leurs résonances plasmoniques de surface localisées (LSPR) accordables, ont suscité un intérêt considérable en raison de leurs applications potentielles en catalyse, en biodétection et en nanomédecine [10-14].

Le couplage entre transport électronique et résonances plasmoniques est à la base de la plasmo-électronique, domaine en émergence et qui permettra certainement le développement de nouveaux types de dispositifs opto-électroniques. Les travaux de recherche en plasmo-électronique visent à exploiter la transduction de la lumière en courant électrique, via des excitations plasmoniques de surface et leur désintégration en paires électron-trou. Elles s'appuient, en conséquence, sur le principe que les excitations plasmoniques peuvent influencer les flux macroscopiques de charges et, inversement, que la charge des nanoparticules métalliques peut avoir un impact sur leur réponse plasmonique. En effet, les électrons chauds générés par des plasmons de surface peuvent franchir par effet tunnel des distances plus grandes que celles attendues pour des électrons thermalisés. De plus, le fort champ proche plasmonique localisé dans les régions d'espace entre les nanoparticules métalliques peut faciliter l'effet tunnel des électrons, augmentant ainsi le courant à travers les assemblages de nanoparticules.

Plusieurs défis de compréhension restent cependant à relever dans ce domaine de la plasmo-électronique. En premier lieu, l'excitation optique d'une assemblée de nanoparticule d'or fait émerger une photo-conductance due au plasmon de surface, et bien que celle-ci soit ordinairement positive (i.e. augmente le courant photogénéré), certaines études ont mis en évidence l'existence d'une photo-conductance négative, qui a tout d'abord était attribuée à des charges piégées dans le polymère qui augmenteraient la barrière énergétique à franchir et qui diminueraient ainsi le flux d'électrons. Cette interprétation est cependant sujette à fort débat dans la communauté scientifique du domaine. En second lieu, la plupart des articles scientifiques sur les applications des assemblées hybrides nanoparticules-polymères se sont focalisées sur la variation de la résistance et ont permis de dégager des applications dans des jauges de contrainte résistives. Or, par nature, ces systèmes hybrides comportent des phases conductrices (NPs métalliques) et des phases isolantes (l'environnement organique des NPs) et donc des éléments capacitifs. Seules quelques études ont pu montrer que cette propriété pouvait être exploitée dans des jauges de contraintes capacitives [15, 16] ; la capacitance dépendant fortement de la nature du polymère (permittivité diélectrique). Il faut noter que la prise en compte de la capacitance est importante car elle influence fortement la dynamique de transport de charge dans ces systèmes hybrides.

Afin d'étudier les propriétés plasmo-électroniques du photo-courant et sa dépendance fréquentielle, il est primordial de trouver une méthode de caractérisation qui permette de déterminer le circuit électrique

équivalent global (tenant compte des deux aspects résistif et capacitif) à ce système hybride. J'ai donc proposé d'utiliser des mesures de spectroscopie d'impédance.

La spectroscopie d'impédance est une technique de caractérisation de la conductivité dynamique couramment utilisée dans les études des matériaux granulaires. Ces derniers peuvent présenter une alternance de phases métalliques conductrices et de phases isolantes. L'extraction d'un modèle électrique équivalent s'appuyant sur la confrontation avec les mesures de spectroscopie d'impédance permet de remonter aux caractéristiques électriques et structurales (résistance, capacité, tailles de grains, phénomènes de relaxation dipolaire et de diffusion de charges).

Dans ce travail de thèse, j'ai étudié le transport électronique en régime dynamique de deux matériaux composites polymère/nanoparticules (NPs) : PBLG-PtNPs et C12-AuNPs. Les mesures de spectroscopie d'impédance m'ont permis de mesurer simultanément la capacité, la résistance et la photoconductance du macro-circuit formé par l'assemblée de nanoparticules. Ces grandeurs physiques macroscopiques sont la résultante des interactions optiques et électriques à l'échelle nanoscopique, et qui font intervenir les phénomènes évoqués plus haut, à savoir les plasmons de surface, le transport tunnel entre les nanoparticules et la rétention de charge due à l'interface entre les nanoparticules métalliques et le polymère isolant. Le lien entre la description des interactions locales inter-particules à l'échelle nanoscopique et les mesures expérimentales sur systèmes macroscopiques restait à établir aussi bien d'un point de vue théorique qu'expérimental.

L'objectif de cette thèse est de relier les propriétés plasmo-électroniques des assemblages de nanoparticules métalliques à l'échelle macroscopique et nanométrique grâce à une méthodologie basée sur une modélisation multi-échelle nano/méso/macro et sur une confrontation non seulement qualitative mais aussi quantitative entre expériences et modèles. En effet, d'un point de vue de la modélisation, le passage de l'échelle nanoscopique à l'échelle macroscopique est réalisé grâce à une approche basée sur des simulations numériques DDA-Kirchhoff intégrant des propriétés électriques (résolution par les lois de Kirchhoff) et optiques (Discrete Dipole Approximation). Ainsi, mes travaux de thèse ont adressé plusieurs défis et soulevés des questionnements :

- Comment construire une approche théorique basée sur la modélisation des propriétés électriques à l'échelle nanoscopique des jonctions formées par le réseau de nano-particules/polymère auto-organisées et qui permette de remonter jusqu'aux propriétés plasmo-électroniques macroscopiques des assemblées. Dans cet objectif, il est important de bien définir les modèles physiques locaux qui permettent de rendre compte des interactions entre nanoparticules et de leur excitation optique.
- La taille du réseau modèle de nanoparticule/polymère est-elle représentative de l'assemblée de NPs ? Quel est l'impact du désordre structural (fluctuation de taille, de position des nanoparticules, dislocations et macles dans le réseau) ?
- Comment se comparent les résultats des simulations numériques des propriétés de transport dynamique à ceux des modèles analytiques proposés dans la littérature ?
- Comment introduire à l'échelle nanoscopique les mécanismes à l'origine des photoconductance positive et négative ?

Telles sont les problématiques auxquelles j'ai contribué à apporter des réponses dans ce travail de thèse. Celle-ci est articulée autour de quatre chapitres.

Le premier chapitre dresse l'état de l'art du domaine émergent de la plasmo-électronique ainsi que les méthodes de caractérisation optique et électrique utilisées pour ces dispositifs à nanoparticules qui s'inscrivent dans la catégorie des nanomatériaux granulaires.

Le chapitre 2 présente les mesures de spectroscopie d'impédance sur deux systèmes hybrides à nanoparticules : Poly-benzyl-L-glutamate/platine et Dodécanethiol/Or. Différents circuits électriques équivalents sont introduits et discutés (RC parallèle, distribution de circuits, diffusion de Warburg). Les réponses électriques fréquentielles sont comparées à des modèles analytiques : loi de puissance de Jonscher [17, 18] et modèle analytique de Papathanassiou et al. [19].

Le chapitre 3 introduit les mécanismes décrivant le transport électronique à l'échelle nanoscopique

(résistance et capacité inter-particule) et la mise en place d'un modèle électrique équivalent local. Ce modèle de nano-jonction électrique est la brique de base servant à la construction du réseau électrique formé par l'assemblée de nanoparticules. La résolution numérique des relations courant-tension par les lois de Kirchhoff est implémentée dans notre code Scilab et discutée dans ce chapitre. L'impact de la dispersion en position et taille des particules et l'effet de la taille du réseau de nanoparticules auto-assemblées y sont étudiés. Cette approche nous permet de modéliser des réseaux approchant l'échelle sub-micromètrique. Les résultats des simulations numériques sont confrontés dans ce chapitre à un modèle analytique décrivant la conductance et la capacitance des chemins de conduction. Enfin, je discute dans ce chapitre le passage de l'échelle nanoscopique à l'échelle macroscopique grâce à une procédure de réplication des réseaux simulés. L'impédance calculée numériquement est ensuite comparée aux mesures de spectroscopie d'impédance effectuées sur les dispositifs macroscopiques.

Le chapitre 4 se focalise sur l'implémentation des propriétés plasmoniques des assemblées de nanoparticules dans les simulations de transport de charges. Les effets de taille des nanoparticules, de distance entre nanoparticules et de longueur d'onde d'excitation sont pris en compte et étudiés. Les termes de photo-conductance positive et négative sont intégrés dans le simulateur Scilab et permettent de réaliser pour la première fois des simulations numériques DDA-Kirchhoff des propriétés plasmo-électroniques des assemblées. Les résultats obtenus sont confrontés aux mesures de spectroscopies d'impédance réalisées sous excitation optique mettant en évidence les photo-conductance positive et négative. Enfin, des simulations DDA-Kirchhoff sur les assemblées soumises à une contrainte uniaxiale sont présentées et permettent de comprendre les propriétés plasmo-électroniques des jauges de contraintes à nanoparticules métalliques.

Mon travail est issu d'une collaboration entre l'équipe Nanotech du LPCNO (Pr. J. Grisolia) et l'équipe NeO du CEMES (Pr. A. Mlayah). Les mesures de spectroscopie d'impédance et les simulations numériques ont été réalisées au LPCNO au sein du campus de l'INSA Toulouse et les simulations optiques ont été effectuées sur le calculateur Olympe de CALMIP.

Chapitre 1

Propriétés de transport électronique et plasmo-électronique de nanoparticules auto-assemblées

Sommaire

I Propriétés de transport électronique de nanoparticules auto-assemblées . 6

I.1 Matériaux granulaires . . . 6

I.2 Jauge de contrainte résistive . . . 7

I.3 Jauge de contrainte capacitive . . . 10

I.4 Étude dynamique dans le régime isolant . . . 11

II Propriétés plasmoniques des nanoparticules . . . 13

III Plasmo-électronique . . . 15

III.1 Couplage plasmon électron . . . 15

III.2 Le plasmon de surface modifie la réponse électrique . . . 15

III.3 La charge électrique des nanoparticules modifie le plasmon de surface . . . 17

III.4 Thermo-plasmo-électronique . . . 19

III.5 Approche thermodynamique . . . 21

III.6 Simulation de jauges plasmo-électroniques . . . 23

Introduction

Les propriétés électriques et optiques de matériaux hybrides composés de nanoparticules métalliques auto-organisées et séparées de polymères ont fait l'objet de nombreuses études et applications prometteuses durant les dernières décennies. Ces études avaient pour particularité de développer deux domaines distincts que sont la plasmonique et le transport électronique.

Dans ce chapitre, je vais m'attacher à décrire succinctement, d'une part, certaines propriétés et applications du transport électronique d'assemblées de nanoparticules et d'autre part, certaines propriétés et applications plasmoniques de nanoparticules.

Ensuite, je montrerai que le couplage entre la plasmonique et le transport électronique dans des assemblées de nanoparticules est intéressant pour concevoir des dispositifs opto-électroniques innovants. Ce couplage est à la base du domaine émergent de la plasmo-électronique que je vais développer dans cette thèse.

I Propriétés de transport électronique de nanoparticules auto-assemblées

I.1 Matériaux granulaires

Les matériaux hybrides étudiés dans cette thèse : poly-γ-benzyl-L-glutamate/nanoparticules de platine (PBLG-PtNPs) et dodécanethiol/nanoparticules d'or (C12-AuNPs) composés de nanoparticules métalliques séparées de molécules organiques peuvent être étudiés en tant que matériaux granulaires.

Un système granulaire est une classe de matériaux composés de grains conducteurs intégrés dans une matrice isolante (FIG. 1.1). La taille de ces grains peut varier de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres. Leurs dimensions sont suffisamment importantes pour que les électrons soient décrits par une structure de bande. Les grains sont également assez petits pour présenter des niveaux électroniques quantifiés d'électrons confinés. L'échelle mésoscopique des éléments constitutifs du matériau granulaire leur confère des propriétés de transport de charges nanoscopiques (transport tunnel par exemple) et macroscopiques simultanément (loi d'Ohm).

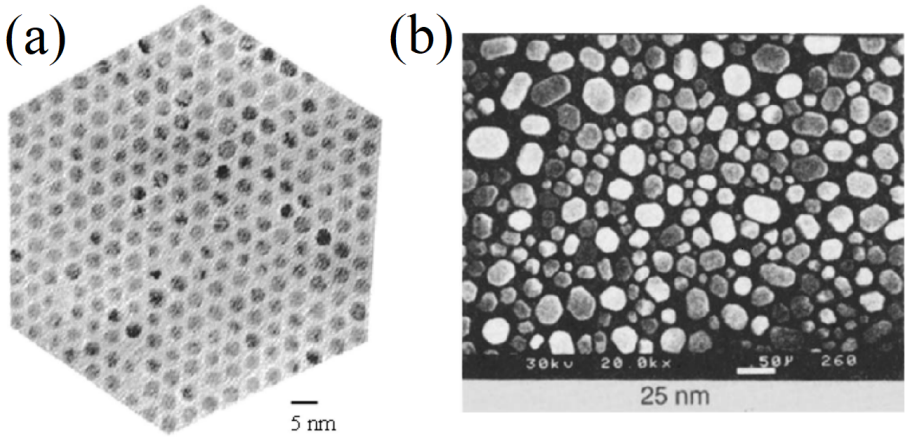

FIGURE 1.1 – (a) Image de microscopie électronique à transmission (MET) d'un matériau granulaire composé de nanoparticules d'Ag (zones sombres) et de dodecanethiol (zones claires), (b) Image de microscopie électronique à balayage (MEB) d'Indium dans du SiO_2. Extrait de [20, 21].

Les mécanismes de transport électronique de ces matériaux granulaires dépendent des propriétés des constituants que sont les phases métalliques et les phases isolantes. Celles-ci sont modulables, elles peuvent par exemple être figées lors de la fabrication du matériau ou modifiées durant son utilisation par le contrôle de certaines caractéristiques telles que :

— La fraction volumique des phases conductrices et isolantes. Privilégier l'une ou l'autre phase permet l'obtention de matériaux conducteurs ou isolants [20].
— La taille, la forme et la phase (cristal, vitreux) des grains [22].
— L'organisation structurale des phases conductrices et isolantes, leurs dispositions peuvent être ordonnées ou désordonnées. [23].

En fonction des fractions relatives des phases conductrices χ_c et isolantes χ_i du matériau granulaire, les mécanismes décrivant le transport des porteurs de charge sont très différents. Ils peuvent être catégorisés en trois régimes :

— $\chi_c << \chi_i$ Un régime isolant où les grains conducteurs sont séparées par des barrières tunnels. Le matériau granulaire est de nature diélectrique. Lorsque qu'une différence de potentiel est appliquée, les électrons circulent entre grains conducteurs par effet tunnel [20, 21].
— $\chi_c >> \chi_i$ Un régime conducteur dans lequel les électrons se déplacent uniquement dans les phases conductrices. Ces derniers peuvent être considérés comme un gaz électrons libres, le matériau agit comme le ferait un métal.
— Un régime intermédiaire défini par la transition de phase entre les deux précédents régimes. Cette transition apparaît lorsque le seuil de percolation est atteint (FIG. 1.2), c'est-à-dire lorsqu'il existe un chemin conducteur à travers la phase isolante. Le seuil de percolation dépend des dimensions du système [24].

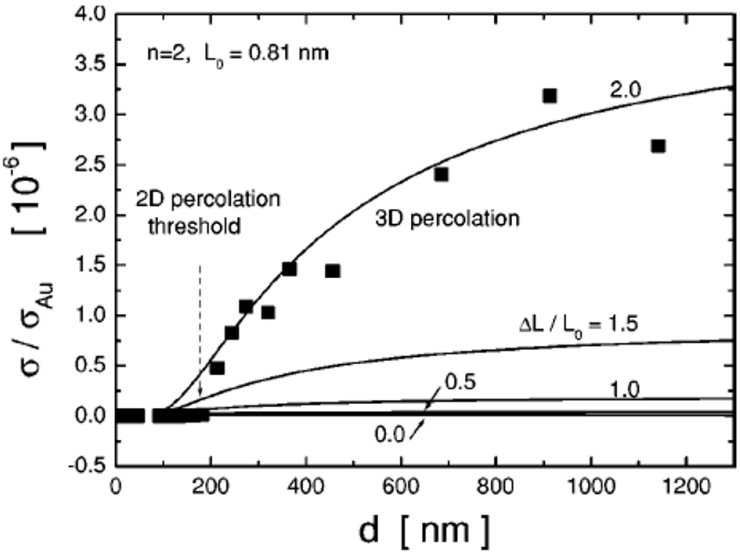

FIGURE 1.2 – Conductivité normalisée σ/σ_{Au} mesurée et calculée d'une couche de nanoparticule d'or d'épaisseur d. Adapté de [25].

Les matériaux granulaires trouvent de nombreuses applications dans l'électronique, ils sont notamment utilisés dans l'élaboration des mémoires à changement de phase [22, 26] ou les jauges de contrainte [1, 2, 4, 15] que nous allons voir maintenant.

I.2 Jauge de contrainte résistive

Un exemple d'application des matériaux granulaires en régime isolant sont les jauges de contrainte résistives. Herrmann et al. [1] ont justement étudié des couches minces de nanoparticules sphériques d'or (FIG. 1.3) entourées de 4-nitrothiophenol (4-NTP) isolant, un composite pouvant être vu comme un matériau granulaire diélectrique.

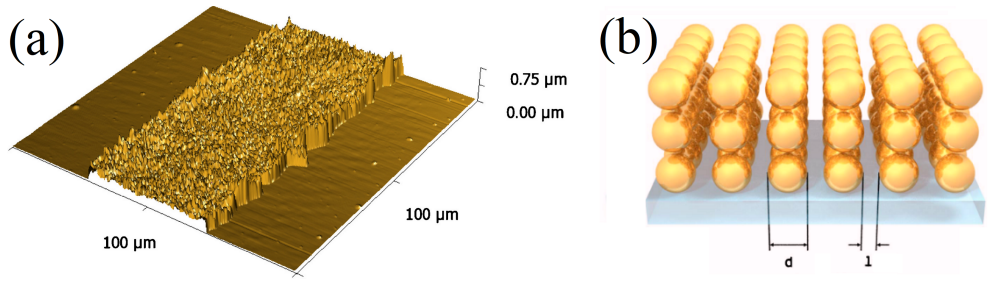

FIGURE 1.3 – (a) Image de microscopie à force atomique d'une jauge de contrainte résistive composée d'une couche mince de nanoparticules d'or de 220 nm d'épaisseur, (b) schéma de l'assemblage de nanoparticules de diamètre d et d'espacement l. Extrait de [1].

Lorsque le matériau granulaire est soumis à une sollicitation mécanique (traction, compression), il subit une déformation. Cette déformation modifie les distances inter-particules, ce qui induit une modification du courant traversant l'échantillon. L'analyse des variations des paramètres électriques, notamment la résistance électrique, permet ainsi de connaître de manière quantitative la déformation du matériau. La FIG. 1.4 montre justement la comparaison des variations de résistance $\Delta R/R$ entre la jauge de contrainte de Herrmann et al. [1] et une jauge de contrainte monolithique métallique, lorsqu'elles subissent une déformation ϵ.

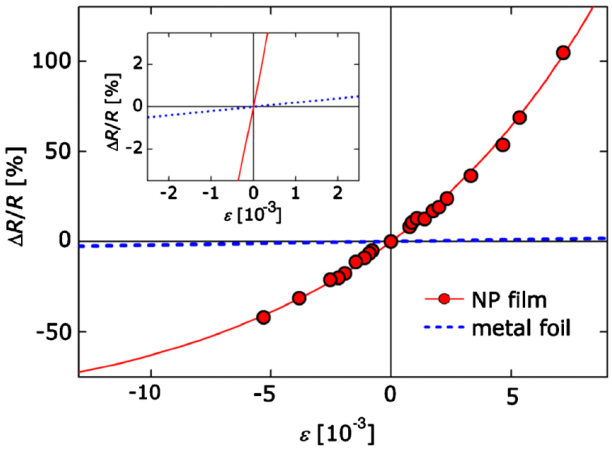

FIGURE 1.4 – Variation relative $\Delta R/R$ de résistance en fonction de la déformation ϵ d'une couche mince de nanoparticules d'or (traits rouges) et d'une jauge de contrainte métallique sans nanoparticule (traits discontinus). Extrait de [1].

La jauge sans nanoparticule présente une variation linéaire de résistance avec la déformation : sa sensibilité. La sensibilité g de la jauge de contrainte sans nanoparticule est estimée par :

$$g\epsilon = \Delta R/R \tag{1.1}$$

Où ϵ traduit la déformation en traction et compression du matériau. La sensibilité calculée sur la jauge sans nanoparticule est $g = 2$.

Cependant, comme le montre la FIG. 1.4, la loi qui régit la variation relative de résistance des jauges à nanoparticules n'est plus linéaire et doit maintenant être décrite par une exponentielle. Herrmann et al. expriment la sensibilité de la jauge à nanoparticules par [1, 2] :

$$e^{\epsilon G_R} - 1 = \Delta R/R \tag{1.2}$$

Où G_R est la sensibilité de la jauge à nanoparticules.

Dans la limite des faibles déformations, la courbe de la jauge à nanoparticules peut être linéarisée, et l'Eq. 1.1 utilisée pour comparer les deux jauges. Hermann et al. ont alors trouvé une sensibilité $g_{NP} = 99$.

Cette sensibilité est bien plus importante que celle mesurée sur la jauge sans nanoparticule où $g = 2$.

Herrmann et al. ont alors montré, pour expliquer la dépendance exponentielle de $\Delta R/R$, que la résistance totale R de l'assemblée est proportionnelle à la résistance tunnel R_T, qui est également proportionnelle à $e^{\beta L}$:

$$R \propto R_T \tag{1.3}$$

Où R_T est la résistance tunnel entre nanoparticules (*i.e.* grains conducteurs) adjacentes, elle dépend justement de la distance inter-particules L de façon exponentielle :

$$R_T(l) \propto e^{\beta L} \tag{1.4}$$

Où β est la constante de décroissance tunnel à travers le polymère.

La résistance totale R (Eq. 1.3 et Eq. 1.4) dépend donc exponentiellement de la distance L entre nanoparticules, et est ainsi très sensible aux variations de distance entre nanoparticules. Cela montre bien l'intérêt d'utiliser des matériaux granulaires à base de nanoparticules pour la conception de jauge de contrainte, particulièrement lorsque l'on souhaite mesurer de faibles déformations.

Sangeetha et al. [4] ont ensuite étudié la sensibilité à la déformation des jauges de contrainte en fonction du diamètre des nanoparticules (FIG. 1.5). Nous remarquons que les tailles des nanoparticules impactent fortement la sensibilité de la résistance à la déformation et que celle-ci augmente avec le diamètre des nanoparticules. En effet, l'utilisation de nanoparticules de 97 nm de diamètre permet d'obtenir des variations de résistance de 170% en traction et de -50% en compression, contre 20% pour des nanoparticules de 15 nm.

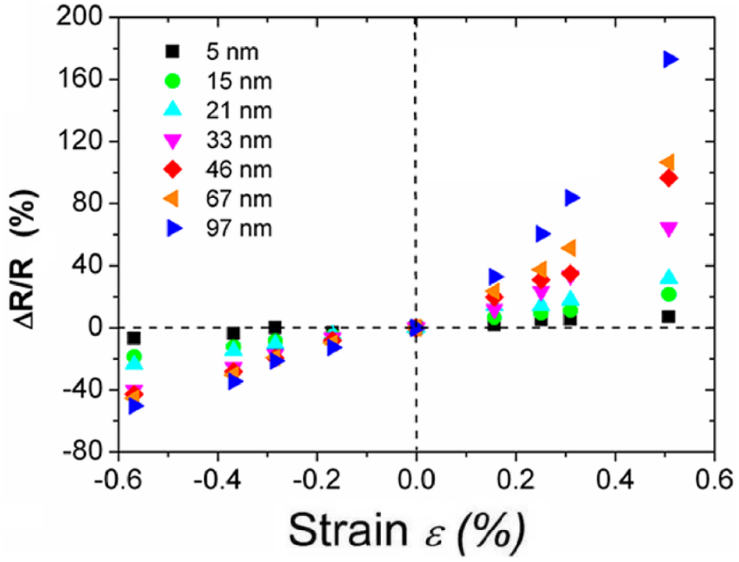

FIGURE 1.5 – Variation relative $\Delta R/R$ de résistance en fonction de la déformation d'une couche mince de nanoparticules d'or, et pour plusieurs tailles de nanoparticules. Extrait de [4].

Dans ces résultats, il est important de noter que le diamètre des nanoparticules entraîne précisément une diminution du nombre de jonctions inter-particules, car, pour une même surface d'assemblée, les nanoparticules sont moins nombreuses. Ceci implique donc que la contrainte mécanique par unité de jonction est plus grande. Par conséquent, la résistance est plus sensible à la déformation pour les nanoparticules à fort diamètre, car pour une distance inter-électrodes identique, le nombre de jonctions diminue (FIG. 1.5).

Dans ces applications, il ne faut pas oublier que ces jauges de contrainte résistives [1, 4] comportent des phases conductrices et isolantes, et donc une capacité électrique. Cette capacité est cependant très

faible, de l'ordre de l'aF au fF, et avait été complètement négligée par Herrmann et Sangeetha [1, 4]. L'équipe Nanotech a alors élaboré des dispositifs (peignes d'électrodes inter-digitées sur plusieurs mm^2) permettant d'obtenir des valeurs de capacités exploitables (de l'ordre du pF) dans l'optique de créer des jauges de contrainte capacitives que nous allons voir maintenant.

I.3 Jauge de contrainte capacitive

L'équipe Nanotech du laboratoire LPCNO a utilisé des matériaux hybrides composés de nanoparticules d'or séparées de ligands pour élaborer des jauges de contrainte capacitives [2, 4, 15]. Les nanoparticules d'or forment la phase conductrice et les ligands (TDSP [4] ou dodécanethiol C12 [15]) forment la phase isolante, ces matériaux hybrides appartiennent donc à la catégorie des matériaux granulaires. Le transport des charges électriques entre les nanoparticules d'or dépend des effets résistifs (résistance tunnel Eq. 1.4), mais également des effets capacitifs.

La FIG. 1.6 (a) montre un schéma des peignes d'électrodes inter-digitées. Sur la FIG. 1.6 (d), nous distinguons les nanoparticules d'or métalliques intégrées dans une matrice de polymère isolant, ce qui montre bien la nature granulaire du composite.

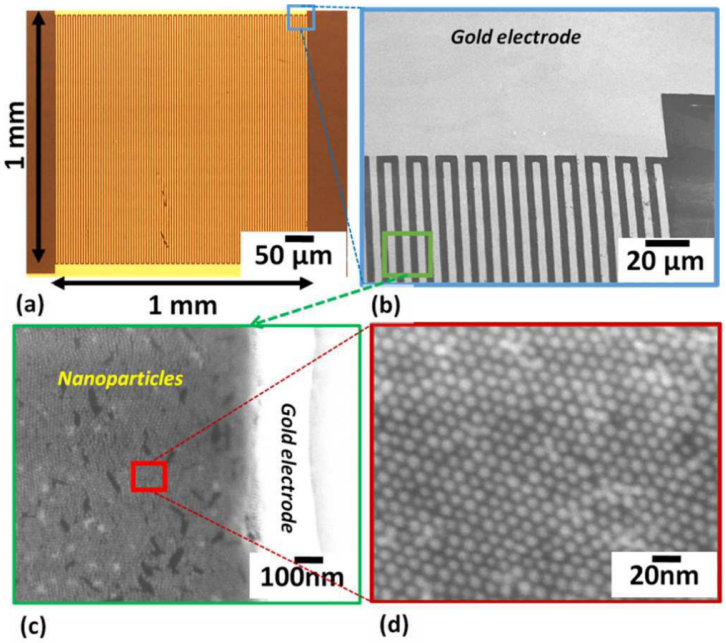

FIGURE 1.6 – (a) Schéma d'une jauge de contrainte à nanoparticules de $1mm \times 1mm$, (b) (c) (d) Images de microscopie électronique à balayage (MEB) à plusieurs grossissements. Extrait de [15].

La FIG. 1.7 montre les variations relatives $\Delta C/C$ de la capacité des jauges de Nesser et al. [15], induites par la déformation ϵ. Ces variations ont été mesurées expérimentalement (FIG. 1.7 (a)), et simulées (FIG. 1.7 (b)) suivant [15] :

$$\frac{\Delta C}{C} \simeq -\frac{d}{L \cdot ln(1+\frac{d}{L})}\epsilon \tag{1.5}$$

Où d est le diamètre des nanoparticules et l est la distance inter-particules.

Les variations de capacité en traction ($\epsilon > 0$) montrent une diminution de la capacité avec la déformation. Cette évolution n'est pas linéaire mais logarithmique (FIG. 1.7 (b)), en accord avec l'Eq. 1.5. Les mesures ont également été réalisées pour des nanoparticules de plusieurs diamètres. La taille des nanoparticules influence fortement les variations de capacité : plus les particules sont grandes et plus les variations de capacité sont importantes (FIG. 1.5). La sensibilité G_C de la jauge de contrainte capacitive se déduit de l'Eq. 1.5 :

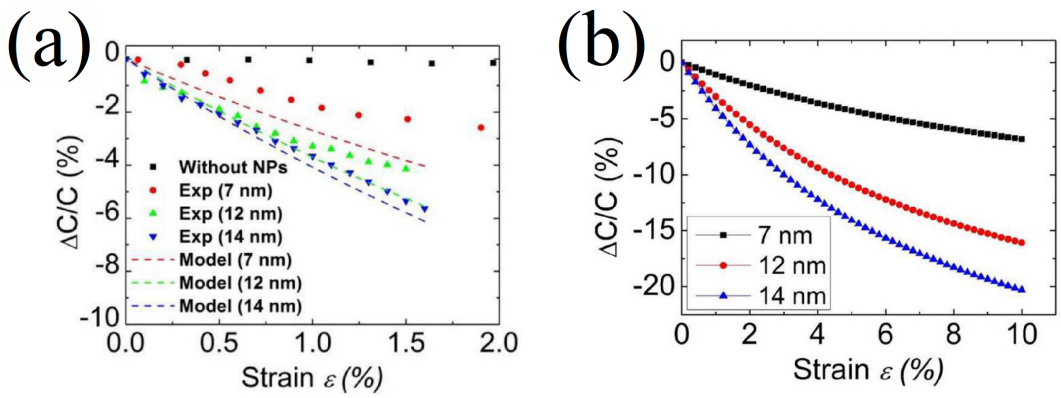

FIGURE 1.7 – Variation relative $\Delta C/C$ de la capacité mesurée (a) et calculée par l'Eq. 1.5 (b) en fonction de la déformation et pour plusieurs diamètres de nanoparticules. Extrait de [15].

$$G_C = -\frac{d}{L \cdot ln(1 + \frac{d}{L})} \tag{1.6}$$

Les deux paramètres électriques (R et C) discutés à travers les études sur les jauges de contrainte (résistive [1, 4] et capacitive [15]) montrent tous deux une dépendance au diamètre des nanoparticules. Leurs variations avec la déformation peuvent ainsi être modulées par la taille des nanoparticules.

Ainsi, les jauges de contraintes à base de nanoparticules peuvent donc fonctionner soit dans un mode de jauge résistive, soit dans un mode de jauge capacitive. Comme indiqué par Nesser et al., l'intérêt est de pouvoir adapter selon les usages sa sensibilité et/ou sa consommation. La maîtrise de ces modes de fonctionnement requiert, cependant, de comprendre parfaitement le comportement dynamique fréquentiel de ces dispositifs. Pour cela des études en spectroscopie d'impédance sont nécessaires [27]. Historiquement, des études fréquentielles sur des matériaux granulaires ont été développées par Jonscher et al. et sa loi universelle [17, 18] puis améliorées par Papathanassiou et al. [19]. Dans la suite, nous verrons un exemple du travail de Bakkali et al. [28] portant sur les mécanismes de transport des porteurs de charge en régime dynamique étudié par la technique de spectroscopie d'impédance [27] et qui montre l'importance de cette technique pour la compréhension des mécanismes de transport.

I.4 Étude dynamique dans le régime isolant

Bakkali et al. [28] ont caractérisé par spectroscopie d'impédance [27] les propriétés électriques d'une couche mince de $Pd-ZrO_2$. Les informations relatives aux effets capacitifs et résistifs dues à l'alternance des phases conductrices et isolantes sont contenues dans l'impédance $Z(\omega)$ mesurée. Ils se sont intéressés à la conductivité réelle σ', extraite des mesures d'impédance par [28] :

$$\sigma'(\omega) = \frac{D}{A}\frac{Z(\omega)'}{Z(\omega)'^2 + Z(\omega)''^2} \tag{1.7}$$

Où $Z'(\omega)$ et $Z''(\omega)$ sont les parties réelles et imaginaires de l'impédance. D est la distance inter-électrodes, et A la surface de contact électrode-échantillon. La FIG. 1.8 montre le spectre de la conductivité réelle σ' de leur échantillon en fonction de la température.

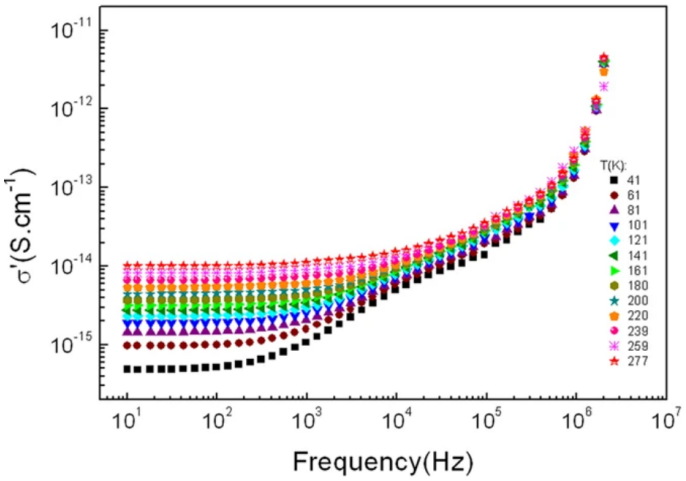

FIGURE 1.8 – Conductivité réelle σ' du $Pd - ZrO_2$ en fonction de la fréquence dans la gamme de température de 40-280 K. Adapté de [28].

Cette conductivité peut être séparée en deux parties fréquentielles :

— Aux basses fréquences ($f < 3$ kHz), la conductivité est statique, c'est le transport tunnel qui domine. Les effets capacitifs sont négligeables.

— Une augmentation de la conductivité à hautes fréquences ($f > 3$ kHz). Ce comportement dynamique a été étudié par Jonscher et al. [17, 18] qui décrit l'augmentation de la conductivité par une loi de puissance dite universelle, "Universal Power Law" : UPL. Elle a ensuite été étudiée par Papathanassiou et al. [19] qui a notamment trouvé théoriquement une saturation de la conductivité aux très hautes fréquences et l'a expliqué théoriquement, éliminant ainsi toute divergence de σ'. Nous aborderons dans la suite de ce manuscrit ces deux modèles.

Une interprétation physique de ces deux régimes de conductivité est proposée par Bakkali et al. [28]. La FIG. 1.9 montre un schéma des chemins de conduction empruntés par les porteurs de charge entre les électrodes. À basses fréquences, les porteurs empruntent des chemins dits résistifs (*i.e.* connectés aux électrodes), constitués des petites particules. Les plus grosses particules étant isolées, elle ne participent à la conduction que par des chemins dits capacitifs qui sont inutilisés à basses fréquences. En revanche, aux hautes fréquences, ces chemins capacitifs court-circuitent les chemins résistifs déjà existant et participent ainsi à la conduction, augmentant la conductivité.

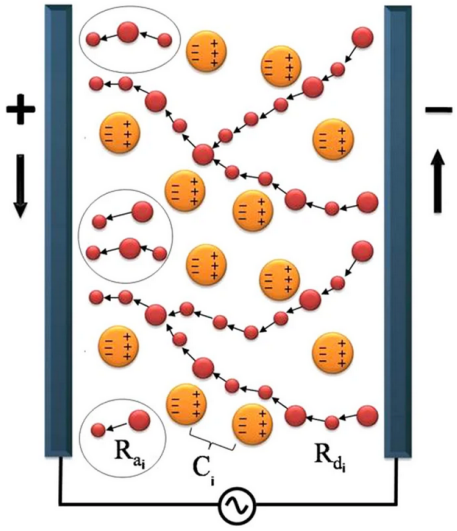

FIGURE 1.9 – Modèle de conductivité électrique en courant alternatif d'un film mince granulaire de $Pd - ZrO_2$ dans le régime diélectrique. Extrait de [28].

Même si Bakkali et al. [28] utilisent la loi de puissance de Jonscher pour décrire la conductivité dynamique, la divergence de la conductivité pour des fréquences tendant vers l'infini reste problématique. Nous reviendrons sur ce point en étudiant la proposition de Papathanassiou et al. [19] dans le chapitre 3.

Sous forme de nanoparticules, nous avons vu que l'or pouvait être utilisé dans la conception de jauges de contrainte très sensibles. Mais, les nanoparticules d'or possèdent également des propriétés optiques (diffusion et absorption) intéressantes permettant la conception de dispositifs opto-électroniques. Nous allons donc aborder les propriétés plasmoniques des nanoparticules.

II Propriétés plasmoniques des nanoparticules

Certains éléments chimiques (Au, Ag, Cu), lorsqu'ils sont sous forme de nanoparticules (quelques nm à plusieurs centaines de nm), présentent des propriétés optiques exclusives. Il existe différents mécanismes d'interaction lumière-matière tels que :

— le phénomène de diffusion d'une onde électromagnétique incidente. Ce processus peut être élastique (*i.e.* onde diffusée de même fréquence) telles que la diffusion de Rayleigh et la diffusion Thomson ou inélastique telle que la diffusion Raman.

— le phénomène d'absorption ou d'émission de lumière. En fonction de l'énergie des photons incidents, la lumière est absorbée par le nuage électronique (excitation, effet photo-électrique, fluorescence) ou dans le cas de photons de hautes énergies ($\hbar\omega > 10$ MeV) par le noyau atomique (réaction photo-nucléaire).

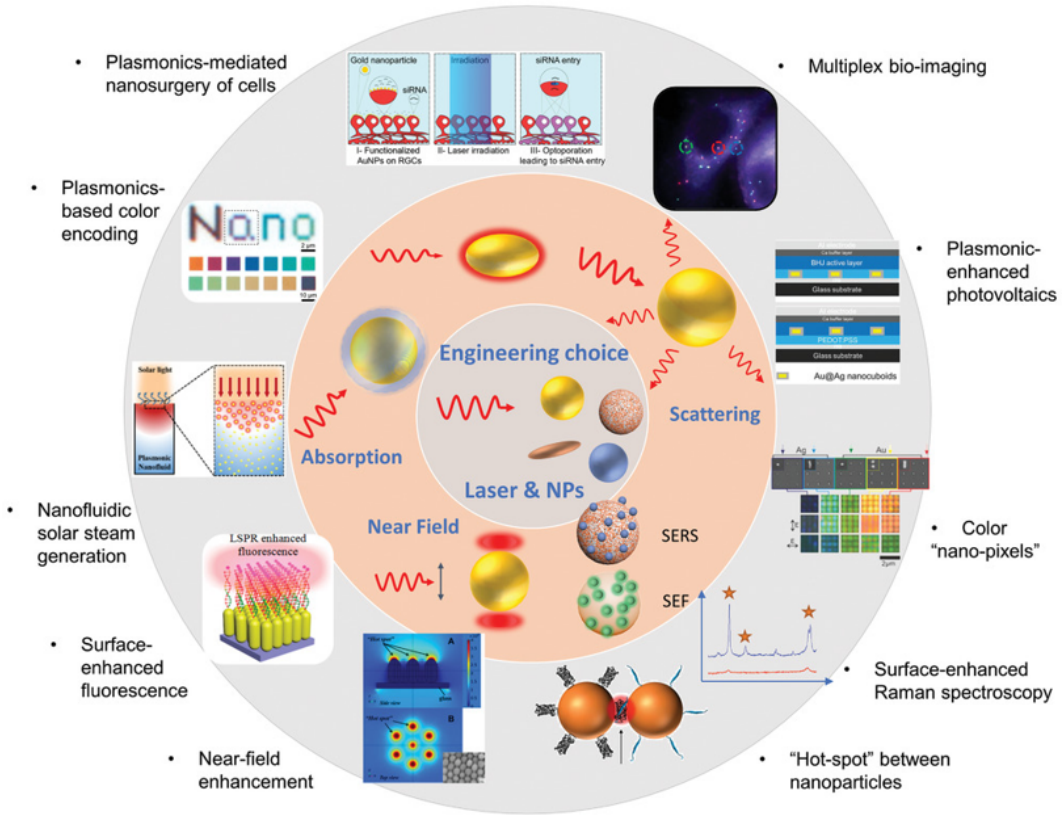

FIGURE 1.10 – Schéma de différentes applications à base de nanoparticules plasmoniques. Extrait de [29].

Un des mécanismes que nous souhaitons exploiter dans cette thèse est l'absorption du rayonnement électromagnétique par une assemblées de nanoparticules. Dans ces composés, l'absorption par le matériau d'une onde électromagnétique incidente entraîne l'oscillation collectives des électrons libres de la bande de conduction. Ces électrons forment un plasmon de surface, conséquence du comportement collectif des électrons. Cette réponse optique est localisée au voisinage de la surface du fait des charges de polarisation

générées par l'excitation. Le confinement du champ électromagnétique à l'échelle nanomètrique peut donc être exploité en vue d'applications (FIG. 1.10) [29-33].

Les nanoparticules d'or sont en particulier de très bonnes candidates pour développer une résonance plasmonique dans les longueurs d'onde visibles. La FIG. 1.11 montre la cartographie du champ électrique local de deux nanoparticules d'or soumises à une onde incidente de 532 nm et d'amplitude E_0. Le champ électrique entre les particules est 20 fois plus important que l'amplitude de l'onde incidente.

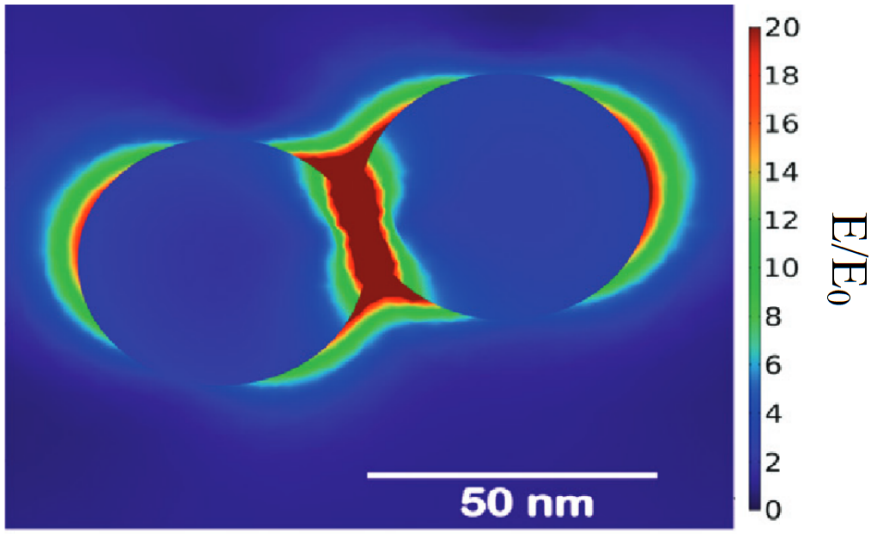

FIGURE 1.11 – Distribution du champ électrique local $|E/E_0|$ de deux nanoparticules d'or sous excitation optique $\lambda = 532$ nm. Extrait de [34].

Sous excitation optique, le confinement du champ électromagnétique est donc maximal entre les nanoparticules. Or, comme nous l'avons vu dans les matériaux granulaires, le transport de charge dépend également fortement de l'espacement entre les constituants métalliques. Les mécanismes de transport électrique et les propriétés plasmoniques sont donc fortement liées à cette distance inter-particules. Il est donc naturel de penser qu'il pourrait y avoir une synergie entre le transport électronique dans les assemblées de nanoparticules et les plasmons de ces nanoparticules. On pourrait ainsi tirer parti de ces propriétés pour développer le domaine de la plasmo-électronique et construire des dispositifs innovants.

Dans ce contexte, les précurseurs de la plasmo-élecronique et l'équipe Nanotech ont utilisé la résonance plasmonique de l'or pour assister le transport des porteurs de charge. Les jauges de contraintes résistives et capacitives à nanoparticules ont ainsi été étudiées sous excitation laser dans le spectre visible. Les mécanismes de transport de charge dans ces assemblées de nanoparticules deviennent donc de nature plasmo-électronique.

III Plasmo-électronique

III.1 Couplage plasmon électron

Des études sur des assemblées de nanoparticules plasmoniques ont mis en évidence un couplage entre la réponse optique et le transport électronique (FIG. 1.12) : les plasmons affectent le flux des porteurs de charge et, inversement, la charge accumulée dans une nanoparticule peut modifier la réponse plasmonique.

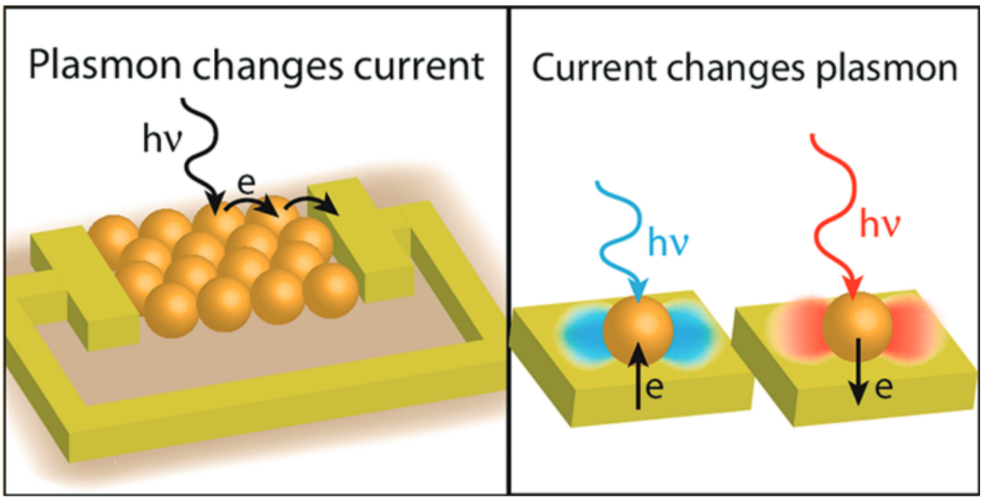

FIGURE 1.12 – Couplage plasmo-électronique. Extrait de [35].

Cette dépendance mutuelle entre la charge électrique et la réponse optique des nanoparticules est au cœur des études que j'ai menées.

III.2 Le plasmon de surface modifie la réponse électrique

Grzybowski et al. [35] ont étudié le courant électrique sur des couches minces (100-300 nm d'épaisseur) de nanoparticules d'or et d'argent sous excitation optique. Ces nanoparticules métalliques sont entourées de molécules organiques. Deux types de ligands ont été utilisés : des alcanes ou des thiols neutres et des ligands chargés (FIG. 1.13 (a)(b))

Grzybowski et al. [35] ont montré que la conductance des couches minces de nanoparticules change lorsqu'elles sont soumises à une onde électromagnétique. L'expérience a été réalisée sous excitation par une lumière blanche de quelques $\mu W/cm^2$. Les variations de courant électrique $\Delta j = (j - j_0)/j_0$ (FIG. 1.13 (c)(d)) montrent deux comportements opposés déterminés par la l'utilisation de ligands chargés ou neutres :

- avec des ligands neutres (Au/C_6OH) une augmentation de courant d'environ 6% sous éclairement est mise en évidence. C'est de la photoconductance positive.
- avec des ligands chargés, le courant décroît de 6% pour le ($Au/C_{11}NMe_4^+$) et de 28% pour le $Ag/C_{11}NMe_4^+$. C'est de la photoconductance négative.

C'est donc la charge du ligand qui semble déterminer le signe de la photoconductance. Néanmoins, l'intensité du phénomène de photoconductance provient uniquement des propriétés plasmoniques des nanoparticules métalliques et des caractéristiques de l'excitation optique (longueur d'onde, intensité). En effet, la fréquence de résonance plasmonique joue un rôle important et dépend fortement de la taille, nature et forme des nanoparticules [6, 36-39]. Le mécanisme décrivant le transport des charges photo-excitées met en jeu le phénomène de franchissement tunnel photo-assisté [40, 41].

Grzybowski et al. [35] ont réalisé des mesures sur des couches composées à la fois de ligands neutres et de ligands chargés. Sous éclairement, la variation du photo-courant Δj des deux types de photoconductance s'exprime par :

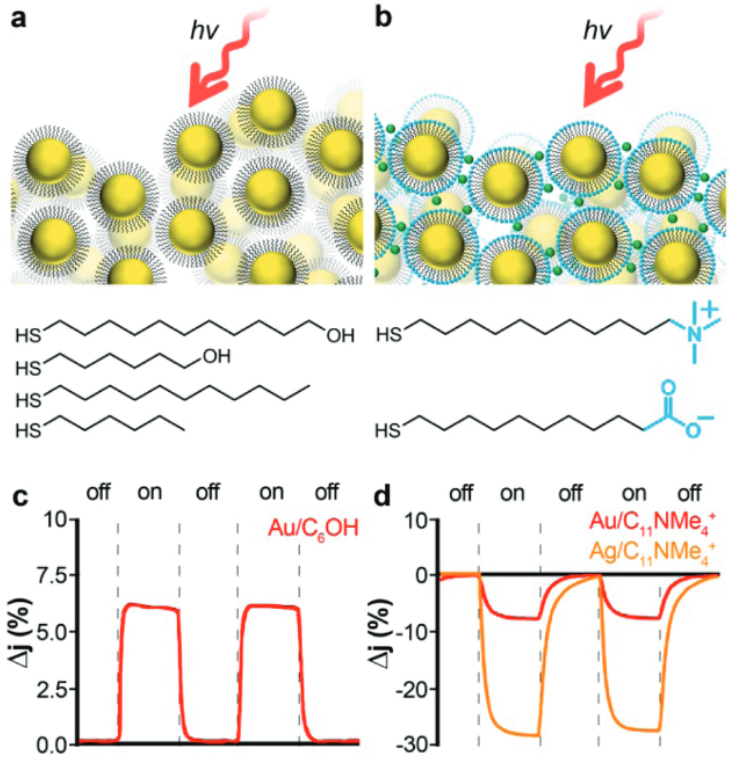

FIGURE 1.13 – Couches minces de nanoparticules d'or entourées de ligands neutres (a) ou chargés (b). L'excitation laser peut augmenter (c) ou diminuer (d) leur conductivité avec $\Delta j = j - j_0$ la variation relative de densité de courant où j_0 est la densité de courant sans excitation optique. Extrait de [35].

$$\Delta j_{tot} = \chi_{neutre} \cdot j_{neutre} + \chi_{charge} \cdot j_{charge} \tag{1.8}$$

Où χ_{neutre} et χ_{charge} sont les proportions en ligands neutres et chargés entourant les nanoparticules métalliques. Ces expériences sont très intéressantes car elles montrent que Δj_{tot} résulte de la combinaison des phénomènes de photoconductance positive et négative. Par conséquent, le choix du ligand et des nanoparticules permet un contrôle de la réponse optique et du photo-courant. Ceci est prometteur pour de futures applications.

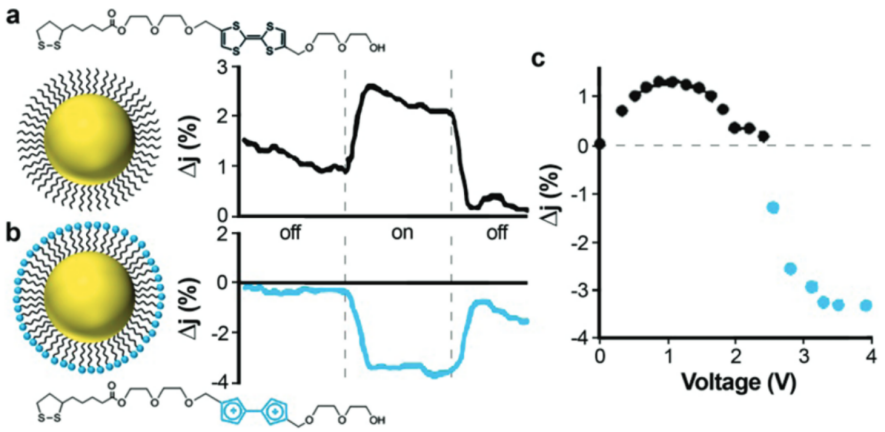

FIGURE 1.14 – Commutateur agissant sur le signe de la photoconductance. Les nanoparticules d'or sont entourées de tétrathiafulvalène (TTF) dans un état non chargé (a) ou chargé (b) dépendant l'état redox de la molécule. Et (c) la variation de la densité de courant en fonction de la tension appliquée. Extrait de [35].

Par exemple, il est possible de créer un commutateur optique en contrôlant les propriétés électriques

(neutre ou chargé) des ligands entourant les nanoparticules [35]. La FIG. 1.14 montre qu'autour d'une tension de commutation $U = 2V$, qui correspond au potentiel d'oxydation de la molécule organique $TTF \rightarrow TTF^{2+}$, s'opère une inversion du signe de la photoconductance. Un tel dispositif pourrait trouver des applications dans le développement de portes logiques et dans le stockage de l'information.

La photoconductance est également impactée par la géométrie des nanoparticules. Elle est amplifiée par l'utilisation de nanoparticules non sphériques. Ces nanoparticules présentent un fort confinement du champ électromagnétique et des points chauds électromagnétiques. La position de ces points chauds dépend des modes plasmons excités [6, 36, 42]. L'utilisation de nanoparticules tétraédriques (FIG. 1.15) [35] permet d'obtenir une photoconductance trois fois plus importante en comparaison avec les nanoparticules sphériques.

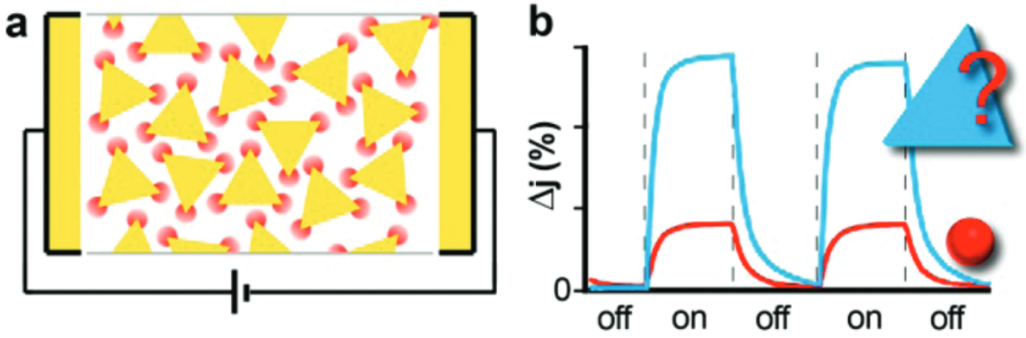

FIGURE 1.15 – (a) Schéma d'un dispositif plasmo-électronique composé de nanoparticules tétraédriques et (b) la comparaison de la photoconductance mesurée entre nanoparticules sphériques et tétraédriques. Extrait de [35].

L'ingénierie du photo-courant à l'échelle nanométrique a permis la conception de dispositifs opto-électroniques tels que les cellules solaires, les diodes électro-luminescentes et les photo-détecteurs ultra-sensibles [43].

III.3 La charge électrique des nanoparticules modifie le plasmon de surface

À partir de la théorie de Mie, Grzybowski et al. expriment la section efficace d'extinction C_{ext} d'une nanoparticule sphérique dans un milieu homogène non-dispersif [35] :

$$C_{ext} = \frac{24\pi R^3 \epsilon_m^{3/2}}{\lambda} \frac{\epsilon''}{(\epsilon' + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon''^2} \tag{1.9}$$

Où λ est la longueur d'onde incidente, ϵ_m est la permittivité diélectrique du milieu environnent , R est le rayon de la nanoparticule, ϵ' et ϵ'' sont les parties réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique du matériau. La section efficace d'extinction C_{ext} est liée aux sections efficaces d'absorption C_{abs} et de diffusion C_{diff} suivant :

$$C_{ext} = C_{abs} + C_{diff} \tag{1.10}$$

Selon le modèle de Drude, les composantes de la permittivité diélectrique s'écrivent dans la limite de faible amortissement [44] :

$$\epsilon'(\omega) \simeq 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \tag{1.11}$$

$$\epsilon''(\omega) \simeq 1 + \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega^3} \tag{1.12}$$

Où γ est le facteur d'amortissement et ω_p la pulsation plasma donnée par :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m\epsilon_0}} \tag{1.13}$$

Où e est la charge de l'électron, m sa masse effective et n la densité électronique. Nous remarquons que la section efficace d'extinction C_{ext} (Eq. 1.9) est maximale pour $\epsilon'(\omega) = -2\epsilon_m$, ce qui correspond à la fréquence de résonance plasmon. De plus, la présence de la densité électronique n dans l'Eq. 1.13 et donc dans l'Eq. 1.9 est un paramètre important pour comprendre la réponse optique des matériaux.

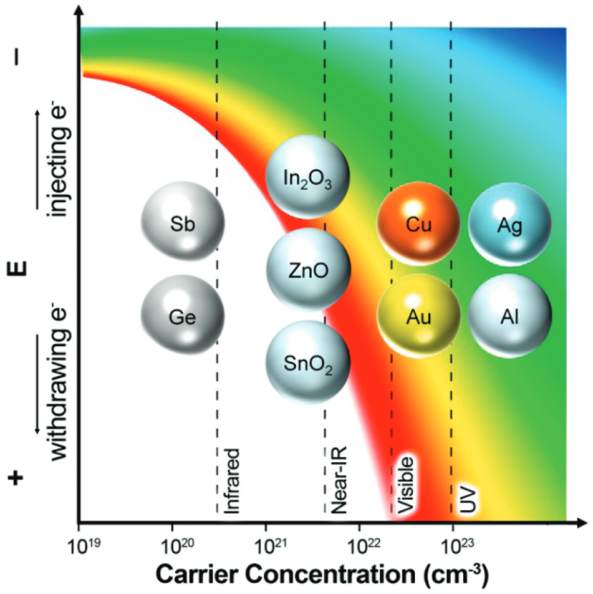

FIGURE 1.16 – Influence de la densité électronique sur la résonance plasmon. Injecter ou retirer des électrons dans le matériau modifie sa réponse optique. Extrait de [35].

La FIG. 1.16 [35] montre des nanoparticules de matériaux de différentes densités électroniques. La résonance plasmon va de l'infrarouge à l'ultraviolet, pour une densité électronique variant de 10^{20} cm^{-3} (Ge, Sb) à 10^{24} cm^{-3} (Ag, Al). En chargeant la nanoparticule, la réponse plasmonique est décalée vers les hautes fréquences [39, 45, 46]. Inversement, retirer des électrons entraîne un décalage de la réponse plasmonique vers les basses fréquences. La fréquence plasmon des métaux présentant une densité électronique élevée tels que l'Ag ou l'Au est moins sensible à la charge. La fréquence plasmon des semi-conducteurs Ge et Sb, naturellement dans l'infrarouge, est plus facilement modifiable par injection d'électrons et peut atteindre les fréquences visibles.

Modifier la densité électronique d'un matériau permet de coupler le courant à la réponse plasmonique. Henglein et al. [45] ont étudié des nanoparticules d'Ag de 3 nm en milieu aqueux. Ils ont exposé les nanoparticules à un agent oxydant et ont observé un décalage vers le rouge de la résonnance plasmon. Inversement, en présence d'un réducteur, un décalage vers le bleu est observé.

La FIG. 1.17 [45] montre la fréquence plasmon de la solution de nanoparticules d'Ag pour plusieurs taux d'oxydant. L'oxydant capture des électrons provenant des nanoparticules et génère bien un décalage vers le rouge de la résonance plasmon ainsi qu'une diminution de l'absorption.

Garcia et al. [47] ont mené en 2011 des recherches sur des nanoparticules composées d'oxyde d'indium-étain (ITO). Ces nanoparticules possèdent une densité électronique plus faible que l'or, soit environ 5×10^{20} cm^{-3}, et présentent une résonance plasmon située dans l'infrarouge. Ils ont mesuré la réponse optique à plusieurs tensions appliquées (FIG. 1.18 [47]). Un décalage vers le bleu est observé, ce qui s'explique par une augmentation de la densité électronique [48-50] dans les nanoparticules d'ITO atteignant 1.5×10^{20} cm^{-3}.

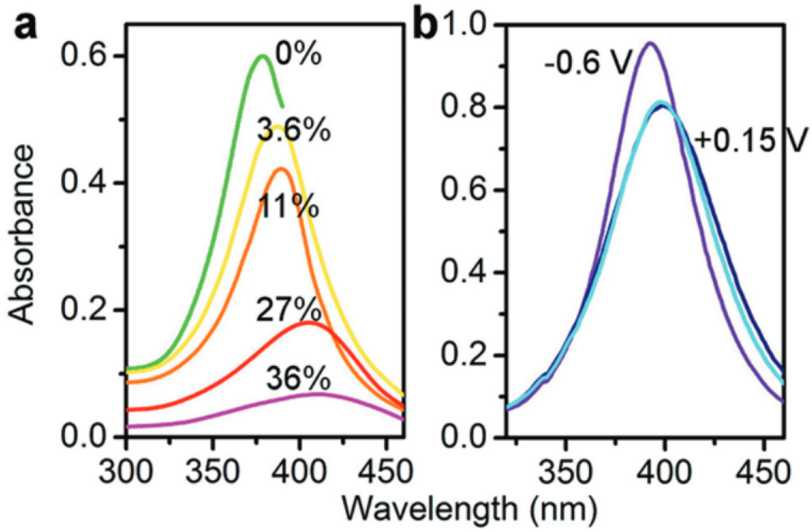

FIGURE 1.17 – Spectres d'absorption de nanoparticules d'Ag en milieu aqueux pour différents taux d'agent oxydant. Extrait de [45].

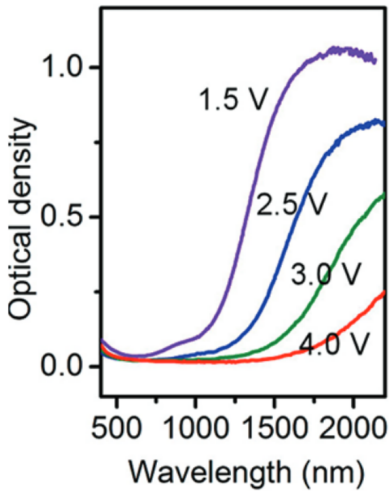

FIGURE 1.18 – Décalage vers le bleu de la résonance plasmon avec la tension appliquée sur un réseau de nanoparticules d'ITO. Extrait de [47].

L'interaction du plasmon et du transport électronique peut également mener à des effets bolométriques que l'on peut classer sous le terme de thermo-plasmo-électronique.

III.4 Thermo-plasmo-électronique

En 2016, Gauvin et al. [51] ont étudié le photo-courant généré dans des membranes autoportantes composées de nanoparticules d'or sur substrat de silicium (FIG. 1.19).

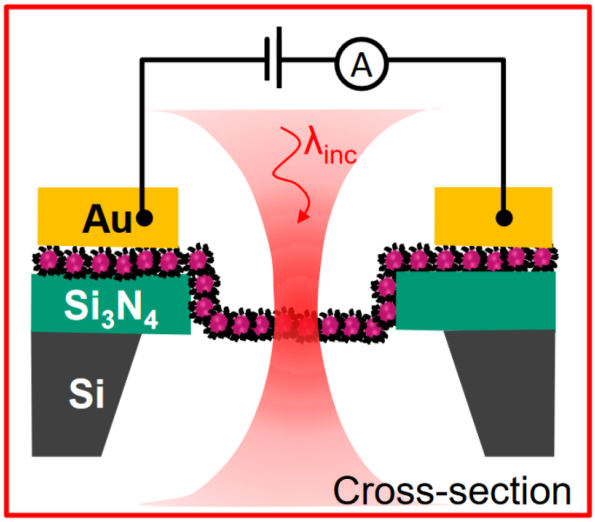

FIGURE 1.19 – Schéma de la coupe transversale d'une membrane de nanoparticules d'or sous excitation optique. Le système est relié à des électrodes d'or massif. Extrait de [51].

La membrane est connectée à des électrodes d'or massif et est soumise à une excitation laser dans les longueurs d'onde visibles. Les nanoparticules d'or sont entourées de chaînes de ligands dodecanethiol. Gauvin et al. [51] ont étudié la photoconductance de ces membranes excitées à plusieurs longueurs d'onde et intensités laser. La FIG. 1.20 (a) montre les mesures obtenues pour une intensité laser de 5.2 kW/cm^2. Le spectre d'extinction indique que la résonance plasmon de l'assemblée de nanoparticules se situe autour de 600 nm.

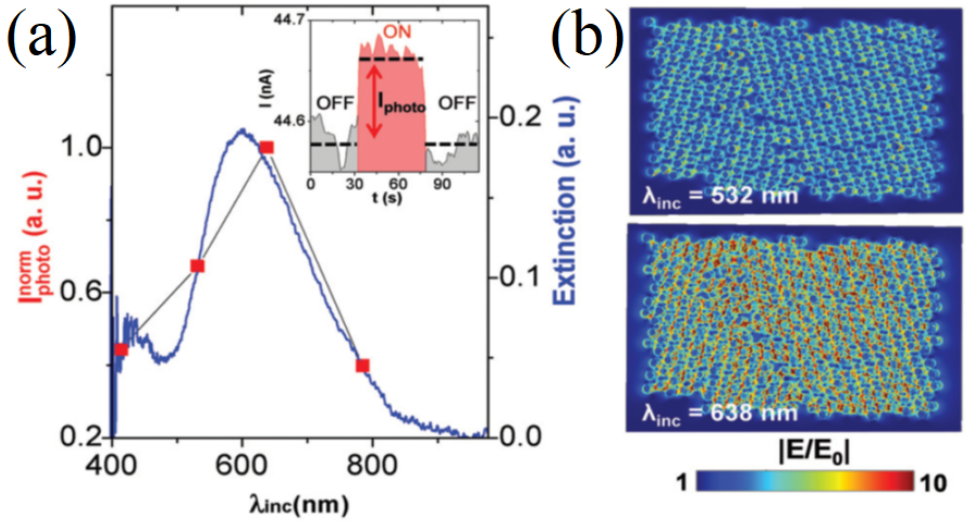

FIGURE 1.20 – (a) Spectre d'extinction (traits bleus) et intensité normalisée (symboles rouges) dans les longueurs d'onde visibles. La figure insérée montre l'intensité électrique sans lumière incidente (en gris) et sous une excitation laser (en rouge) de 638 nm à 5.2 kW/cm^2. (b) Champ proche optique simulé de l'assemblée de nanoparticules pour une onde incidente de 532 nm et 638 nm. Extrait de [51].

Gauvin et al. [51] montrent que l'augmentation de l'intensité électrique induite par éclairement laser dépend de l'absorption de l'onde incidente par le matériau, car les variations de I_{photo} présentent les mêmes variations avec la longueur d'onde que le spectre d'extinction. Des simulations numériques du champ proche optique ont également été réalisées pour une onde incidente de 638 nm (*i.e.* proche de la résonance plasmon et à 532nm (FIG. 1.20 (b)). La réponse plasmonique calculée numériquement est plus intense à 638 nm, en accord avec le spectre d'extinction mesuré. Sur leur assemblée de nanoparticules d'or auto-portantes, Gauvin et al. ont mesuré une photoconductance de 55 ± 3 pS pour une intensité laser

de 5.2 kW/cm^2.

De plus, un apport intéressant de Gauvin et al. [51] est l'estimation de la photoconductance G_{photo}. (FIG. 1.21 [51]).

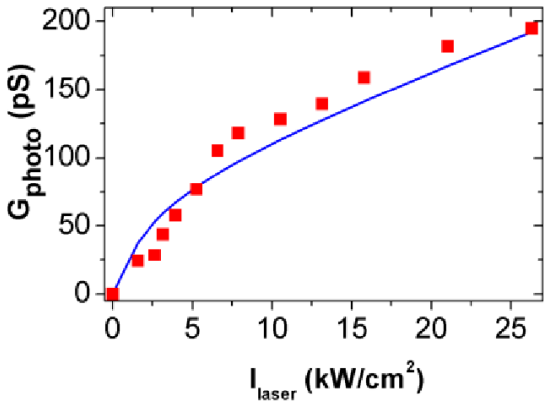

FIGURE 1.21 – Photoconductance en fonction de l'intensité laser. La longueur d'onde du laser est de 638 nm. Extrait de [51].

En effet, G_{photo} présente une évolution non linéaire [52] avec l'intensité laser I_{laser}. Deux mécanismes gouvernant la photoconductance sont ainsi invoqués :

- Transfert et piégeage des charges photo-générées à travers les ligands [53]. Ce mécanisme est dominant pour de faibles intensités laser $I_{laser} < 2$ kW/cm^2 (FIG. 1.21)
- Relaxation des porteurs de charge dans le réseau atomique générant des phonons et donc une augmentation de la température [46, 54, 55]. Pour 5.2 kW/cm^2, l'augmentation de température due à la génération de phonons est estimée à 40 K. Cette contribution bolométrique est visible à partir de 2 kW/cm^2, et devient dominante lorsque l'intensité laser augmente (FIG. 1.21).

La photoconductance résultant de ces deux phénomènes s'écrit [51] :

$$G_{photo} = A\frac{I_{laser}k_1}{I_{laser}k_1 + k_2} + B(T)I_{laser} \tag{1.14}$$

Où A est une constante liée à la proportion de porteurs de charge piégés, k_1 (respectivement k_2) est le taux de piégeage (respectivement taux d'échappement) des charges photo-générées et $B(T)$ est le facteur bolométrique traduisant l'augmentation de G_{photo} lorsque des porteurs interagissent avec des phonons.

Une compréhension fine des mécanismes de génération et de transport des charges est cruciale dans le développement de dispositifs thermo-plasmo-électroniques [56, 57].

III.5 Approche thermodynamique

Jorik van de Groep et al. [55] ont étudié les propriétés plasmo-électroniques de nanoparticules d'argent par une approche thermodynamique [39, 46, 55]. Le système qu'ils ont étudié (FIG. 1.22 (a) [55]) est une nanoparticule sphérique d'argent de 10 nm de rayon, et connectée électriquement à la terre. La nanoparticule absorbe l'onde incidente suivant sa section efficace d'absorption (FIG. 1.22 (b) [55]) et crée un plasmon de surface, ce qui chauffe la particule (*i.e.* génération de phonons). Les fluctuations en température modifient la densité électronique du système. Par conséquent nous retrouvons sur la FIG. 1.22 (b) un décalage de la résonance plasmon vers le bleu à $n_e > n_{Ag}$ et un décalage vers le rouge lorsque $n_e < n_{Ag}$ [48–50].

Jorik van de Groep et al. [55] s'intéressent particulièrement à l'influence des fluctuations thermiques sur les grandeurs thermodynamiques que sont le potentiel électrochimique et l'entropie. La FIG. 1.23 [55] montre la dépendance du potentiel électrochimique μ du gaz d'électrons libres, de l'entropie S et l'évolution de la température dT/dN (N nombre d'électrons dans la nanoparticule) avec la densité électrique normalisée n_e/n_{Ag} et la longueur d'onde, pour une nanoparticule sphérique d'argent. Le potentiel

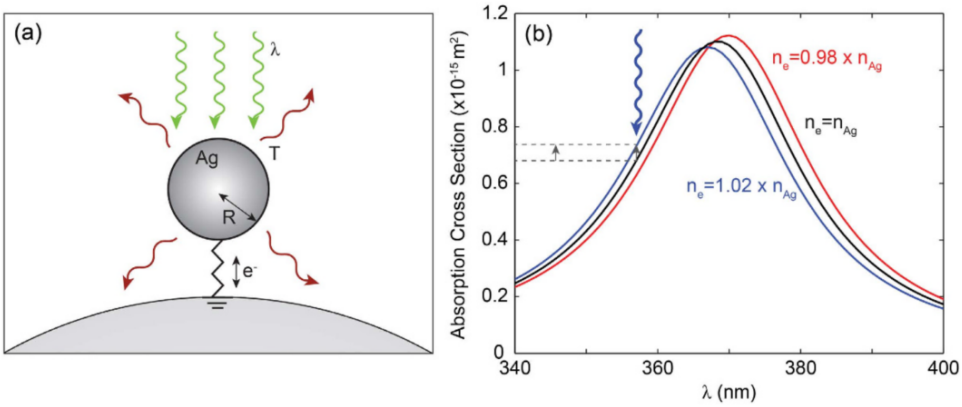

FIGURE 1.22 – (a) Schéma du modèle : une nanoparticule d'argent de rayon R dans le vide est connectée électriquement à la terre. Une onde électromagnétique monochromatique est absorbée et excite une résonance plasmonique. (b) Section efficace d'absorption calculée pour une nanoparticule d'Ag (10 nm de rayon) pour des densités électroniques n_e égales à $0.98 \times n_{Ag}$, n_{Ag}, et $1.02 \times n_{Ag}$. Extrait de [55].

électrochimique (FIG. 1.23 (a) [55]) augmente linéairement avec la densité électronique, par contre elle est indépendante de la longueur d'onde d'excitation. Ceci indique que la dépendance de μ avec la température est négligeable [55].

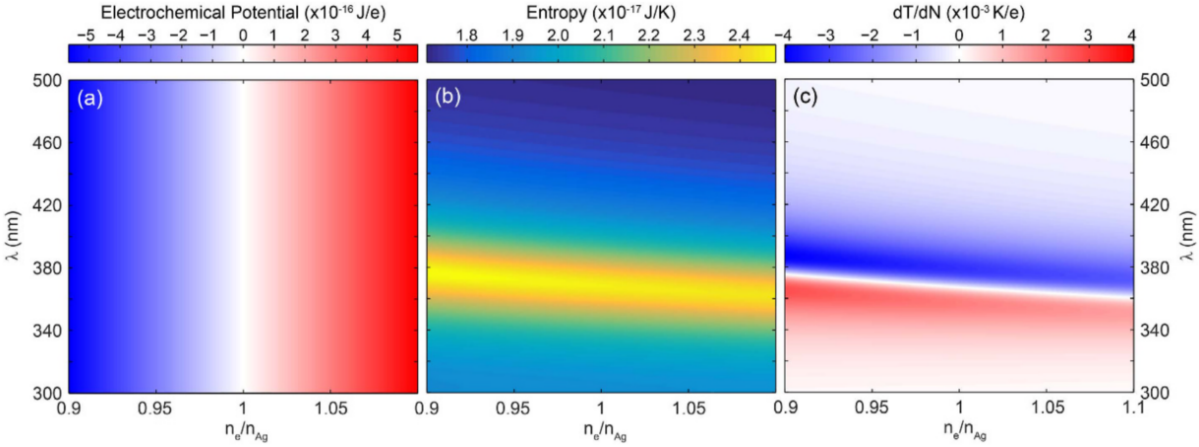

FIGURE 1.23 – (a) Potentiel électrochimique μ, (b) entropie S et (c) dépendance de la température induite par la réponse plasmonique dT/dN pour une particule d'Ag (10 nm de rayon) dans le vide sous une lumière monochromatique de 100 W/m^2 en fonction de la densité d'électrons et de la longueur d'onde. Extrait de [55].

La FIG. 1.23 (b) [55] montre une dépendance claire de l'entropie S avec la longueur d'onde. Le maximum de S se situe justement à la longueur d'onde de résonance plasmon. Les variations d'entropie sont corrélées avec l'évolution de température dT/dN (FIG. 1.23 (c) [55]), où l'évolution du nombre d'électrons N est linéaire avec la densité d'électronique n_e/n_{Ag}. Les longueurs d'onde supérieures à la résonance plasmon montrent une diminution de la température $T(N)$, inversement celle-ci augmente lorsque la longueur d'onde est décalée vers le bleu. Enfin, si l'on s'éloigne davantage de la résonance ($\lambda < 300$ nm et $\lambda > 500$ nm), aucune variation de dT/dN n'est observée car l'onde incidente n'est plus absorbée.

Le nombre moyen d'électrons transférés à la nanoparticule (FIG. 1.24 (b) [55]) a tendance à augmenter pour les longueurs d'onde inférieures à la résonance, et inversement diminuer lorsque la longueur d'onde tend vers le rouge. Ce comportement est observé pour toutes les tailles de particules. La ligne de croisement du point zéro (*i.e.* où $N - N_0 = 0$) suit clairement les résonances dipolaires et quadripolaires observées dans la FIG. 1.24 (a), ce qui indique que l'effet plasmoélectronique n'est pas limité aux résonances dipolaires. De plus, une augmentation significative $N - N_0$ est observée pour un diamètre de particule croissant, le

nombre de charges augmente fortement en raison de la réduction de la répulsion électrostatique sur les particules plus grandes.

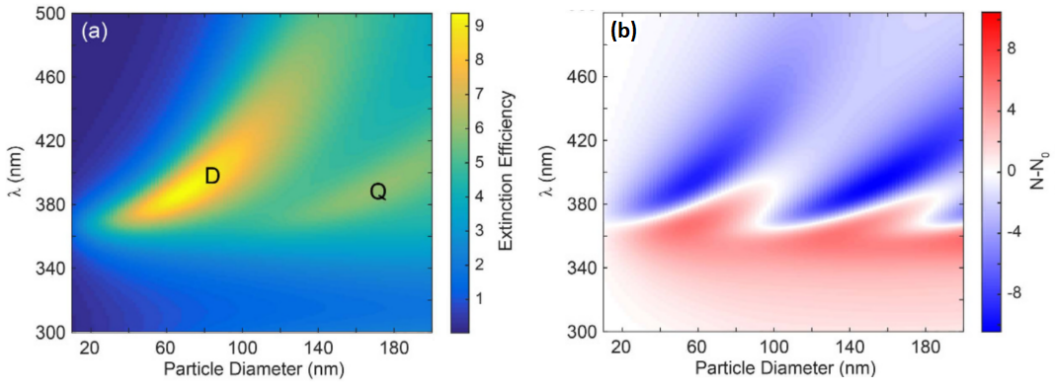

FIGURE 1.24 – Efficacité d'extinction calculée ($\sigma_{ext}/\sigma_{geo}$) pour une sphère d'Ag dans le vide en fonction du diamètre de la particule. Les modes résonants dipolaires (D) et quadripolaires (Q) sont étiquetés en conséquence et (b) le nombre moyen d'électrons transférés. Extrait de [55].

Cette étude thermodynamique permet de mieux comprendre le facteur bolométrique présent dans la photoconductance de Gauvin et al. [51]. En effet, la compréhension du phénomène de conversion de l'énergie du plasmon en phonon est intéressante pour de nombreuses applications. Par exemple, l'augmentation de température peut être recherchée en médecine pour détruire des cellules cancéreuses [56], ou au contraire être minimisée dans le domaine de l'électronique [58]. Nesser et al. (équipe Nanotech) [16] se placent ainsi dans un régime de photoconductance exempt (ou négligeable) de production de phonons. Nous verrons dans la suite les expériences et simulations numériques effectuées par Nesser et al. [16] sur des jauges de contrainte plasmo-électroniques dans le régime où la production de phonons est négligeable.

III.6 Simulation de jauges plasmo-électroniques

L'équipe Nanotech du LPCNO, en collaboration avec l'équipe NeO du CEMES, a mis a profit les propriétés plasmoniques de l'or dans la conception de jauge de contrainte à nanoparticules d'or sur substrat souple de polyimide [16]. Ces dispositifs amènent la composante de réponse optique à des jauges de contrainte à nanoparticules déjà existantes [2, 5, 15, 59].

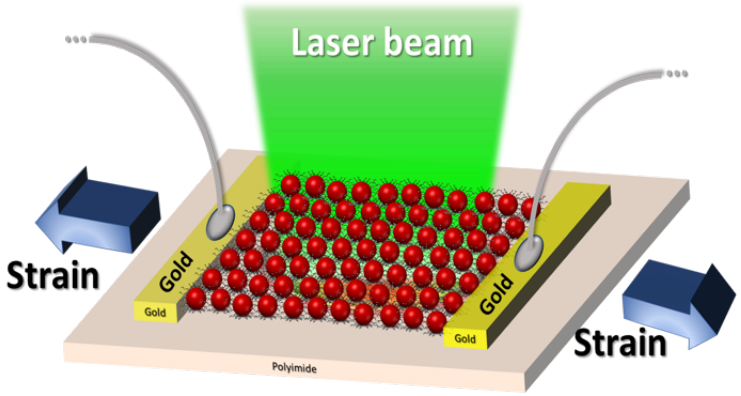

FIGURE 1.25 – Schéma d'une jauge de contrainte à nanoparticules d'or sur substrat souple. L'assemblée est excitée optiquement par laser. Extrait de [16].

La FIG. 1.25 [16] présente le schéma de jauge de contrainte. La surface active de ce dispositif est composée d'une monocouche de nanoparticules d'or entourées d'un alcanethiol (C12). Le composite est connecté à des électrodes d'or. Nesser et al. ont étudié la réponse plasmo-électronique de la jauge de contrainte soumise à une onde électromagnétique d'intensité de l'ordre du W/cm^2. Cette faible intensité

laser permet de s'affranchir des effets bolométriques induits par le laser [51].

Nesser et al. se sont intéressés à l'influence de l'excitation optique sur les propriétés de transport électronique en mesurant les variations de résistance et de capacité induites par le laser (FIG. 1.26) [16]. Ils ont ainsi remarqué une diminution de la résistance et une augmentation de la capacité lorsque l'intensité laser augmente. Les variations relatives ($\Delta R/R$ et $\Delta C/C$ des paramètres électriques sont maximales pour les longueurs d'onde (ici 532 nm) proches de la résonance plasmonique [16].

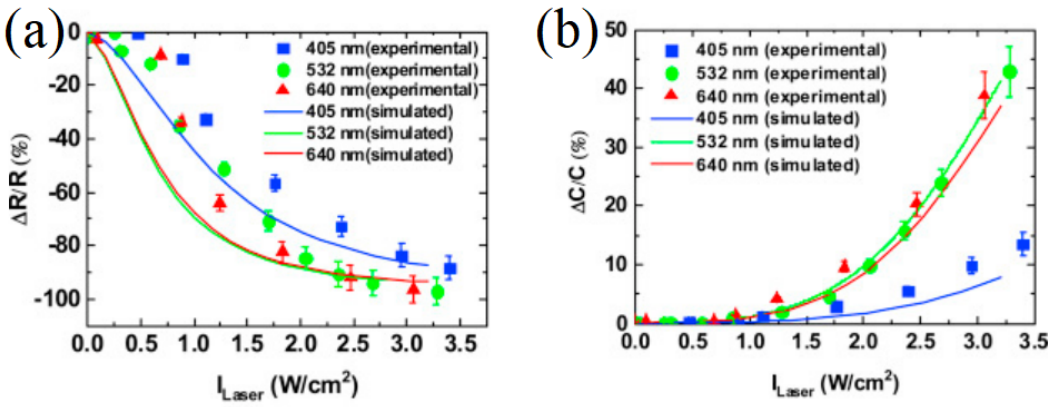

FIGURE 1.26 – Variation relative de résistance (a) et capacité (b) de la jauge de contrainte (FIG. 1.25) en fonction de l'intensité laser et pour plusieurs longueurs d'onde (405 nm, 532 nm, 640 nm). Extrait de [16].

Pour extraire les variations de résistance et capacité, ils ont modélisé le transport électrique dans leur assemblée de nanoparticules à l'aide d'un circuit électrique équivalent, celui-ci est composé d'une résistance R, d'une capacité C, et d'une photoconductance G_{photo} (FIG. 1.27). Ces paramètres électriques sont macroscopiques et rendent compte du transport électronique de tout le réseau. La résistance R qu'ils ont obtenue est de l'ordre de la centaine de MΩ, et la capacité de l'ordre du pF, cible qu'ils s'étaient fixées en dimensionnant les peignes inter-digitées.

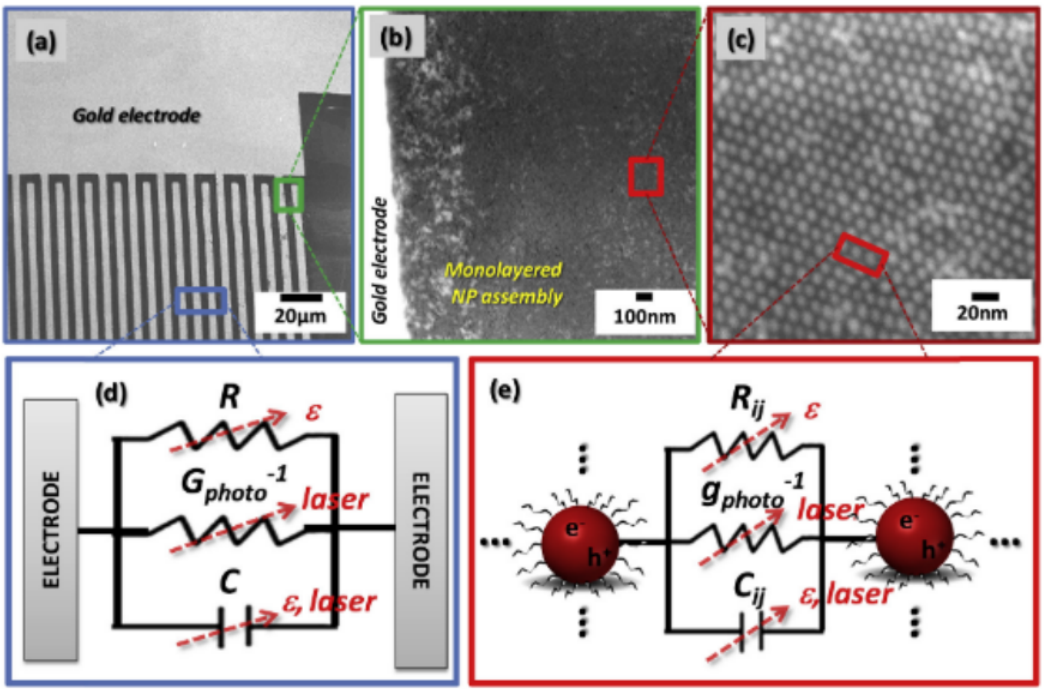

FIGURE 1.27 – (a) (b) (c) Images MEB à plusieurs grossissements de la jauge de contrainte à nanoparticule d'or et ligand C12. (d) Circuit équivalent macroscopique et (e) circuit équivalent microscopique. Extrait de [16].

Nesser et al. [16] ont également effectué des simulations numériques des propriétés électriques qui sont en accord avec l'expérience (FIG. 1.26). Le principe de cette résolution numérique est le suivant : le transport électronique est modélisé à l'échelle d'un jonction entre deux particules i et j. Le circuit électrique équivalent est décrit FIG. 1.27 (e), les paramètres électriques locaux utilisés pour décrire les interactions entre deux nanoparticules i et j sont :

— Une résistance tunnel locale R_{ij} qui s'exprime [3] :

$$R_{ij} = R_0 e^{\xi(V_{ij},T)\cdot L_{ij}(\epsilon)} \tag{1.15}$$

Où L_{ij} est la distance surface à surface qui dépend de la déformation ϵ et $\xi(V_{ij}, T)$ (en $\mathrm{W/cm^{-1}}$) le paramètre de décroissance tunnel.

— Une capacité locale C_{ij} qui s'écrit [15, 60] :

$$C_{ij} = \pi\epsilon_0\epsilon_r d \cdot \ln(1 + \frac{d}{L_{ij}(\epsilon)}) \tag{1.16}$$

Où d est le diamètre des nanoparticules et ϵ_r la permittivité diélectrique du ligand.

— Une photoconductance $g_{photo}(\lambda, I_0)$ qui dépend de l'intensité du laser incident et de sa longueur d'onde. Ce paramètre a seulement été conceptualisé par Nesser et al. mais non implémenté, la contribution optique dans les simulations n'avaient été prise en compte que grâce au paramètre macroscopique G_{photo}.

La sensibilité de la capacité du matériau à une déformation mécanique (expérience de traction) en fonction de la longueur d'onde est présentée FIG. 1.28 [16].

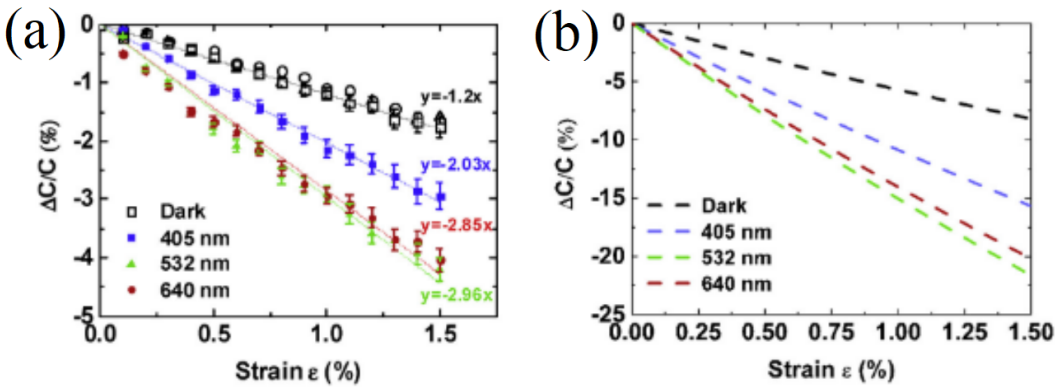

FIGURE 1.28 – Variation relative de capacité mesurée (a) et simulée (b) en fonction de la déformation et pour plusieurs longueurs d'onde (405 nm, 532 nm, 640 nm). Extrait de [16].

Les mesures et simulations numériques effectuées sur la jauge de contrainte montrent des variations de capacité plus importantes sous excitation optique, avec une sensibilité maximale à 532 nm, proche de la résonance plasmonique. Les variations de capacités induites par l'excitation optiques sont bien décrites par les simulations, néanmoins, les valeurs de capacité provenant des simulations optiques (FIG. 1.28) sont plus élevées (environ 15% à $\epsilon = 1\%$) que celles mesurées (environ 3% à $\epsilon = 1\%$). Cette différence peut être expliquée par le fait que la photoconductance était prise macroscopiquement. En effet, l'augmentation du courant est décrit par la photoconductance globale G_{photo}, qui n'est pas un paramètre local. Cela représentait, à cette époque, la limite de la précision des simulations numériques.

Ainsi, l'approche développée par Nesser et al. permet la comparaison entre l'échelle macroscopique, à laquelle les paramètres électriques sont extraits par l'expérience, et l'échelle nanoscopique à laquelle le transport électronique est décrit par des paramètres électriques locaux (jonction inter-particules). Néanmoins, la physique liée à la réponse plasmonique du composite est traitée à partir de la photoconductance macroscopique.

Mon travail de thèse s'inscrit justement dans la continuité de ces travaux [16, 51]. Nous étudierons des matériaux composites composés de nanoparticules métalliques entourées de polymères (ligands). Ils seront caractérisés par la technique de spectroscopie d'impédance [27] qui nécessite la mise en place d'un circuit électrique équivalent pour l'extraction des caractéristiques électriques. Ces mesures seront ensuite comparées à des simulations de transport plasmo-électronique, avec la prise en compte d'une photoconductance locale g_{ij}. Des simulations du champ proche optique seront ainsi effectuées pour construire cette photoconductance locale g_{ij}.

Chapitre 2

Spectroscopie d'impédance de nanomatériaux granulaires

Sommaire

I PBLG-PtNPs 29
I.1 Synthèse chimique 29
I.2 Une organisation lamellaire 30
I.3 Propriétés électriques du PBLG 31
I.4 Spectroscopie d'impédance : Diagramme de Nyquist 31
I.5 Conductivité DC/AC 39
II C12-AuNPs 48
II.1 Synthèse chimique des NPs d'or 48
II.2 Fabrication d'une jauge de contrainte à NPs d'or 48
II.3 Dispositif expérimental 49
II.4 Spectroscopie d'impédance, effet de la température 50
II.5 Excitation optique 53

Objectifs

Dans ce chapitre seront étudiés deux nanomatériaux granulaires qui nous permettrons d'illustrer tous les phénomènes intéressants accessibles par les expériences de spectroscopie d'impédance réalisées au niveau macroscopique. Les deux matériaux granulaires étudiés sont des systèmes hybrides nanoparticules métalliques/polymère élaborés au LPCNO : le Poly-γ-benzyl-L-glutamate (PBLG) PtNPs et le dodécanethiol (C12) AuNPs. Ce chapitre aborde brièvement la synthèse chimique de ces matériaux et explique les résultats de spectroscopie d'impédance. Elle traite des propriétés électriques du PBLG avec et sans nanoparticules de Platine (Pt). Un modèle électrique équivalent est introduit pour discuter et interpréter les paramètres électriques caractéristiques de la conductivité dynamique. Ce modèle est comparé aux prédictions du modèle empirique introduit par Jonscher et al. [18]. Le système C12 AuNPs, utilisé pour les jauges de contrainte, est présenté en deuxième partie de ce chapitre. Ce système est caractérisé par des plots de Nyquist "depressed", des phénomènes de diffusion des porteurs de charge, et des effets photo-induits impliquant les propriétés plasmoniques des nanoparticules d'or et les propriétés des ligands.

I PBLG-PtNPs

I.1 Synthèse chimique

La synthèse chimique du Poly(γ-benzyl-L-glutamate) (PBLG) et des nanoparticules de Platine (Pt) a été réalisée conjointement par Colin Bonduelle (IMS Bordeaux) du LCPO et Simon Tricard, équipe Nanostructures et Chimie Organométallique (NCO) du LPCNO. Le Poly(γ-benzyl-L-glutamate) (PBLG) est obtenu à partir de la polymérisation par ouverture de cycle de monomères γ-benzyl-L-glutamate N-carboxyanhydride (FIG. 2.1) [61]. L'amorceur utilisé pour la synthèse est le propargylamine. Lors de la synthèse, l'ajustement de la stœchiométrie de l'amorceur (I) comparé à celle du monomère (M) permet de contrôler le degré de polymérisation (DP) du produit final (PBLG) ; le rapport M/I détermine le DP théorique.

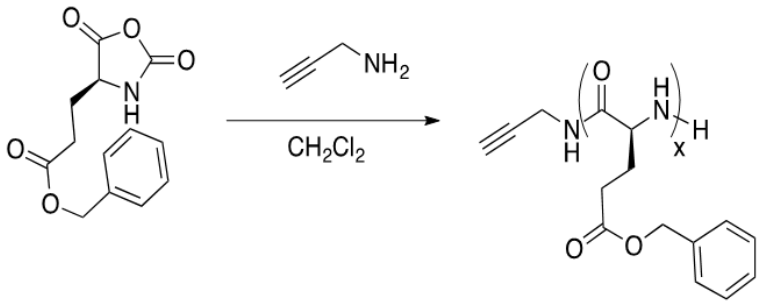

FIGURE 2.1 – Synthèse chimique du PBLG. À gauche le monomère de γ-benzyl-L-glutamate N-carboxyanhydride, à droite le PBLG avec x le degré de polymérisation (DP). Extrait de [23].

Les nanoparticules de Pt sont synthétisées par la décomposition de Pt_2dibenzylideneacetone (DBA) dans du tetrahydrofurane (THF) sous une atmosphère de monoxyde de carbone (CO). Cette étape est suivie par l'élimination des résidus de DBA par lavage de pentane [62]. Les nanoparticules de Pt ont un diamètre moyen de 1.2 nm et une distribution de taille gaussienne avec une largeur à mi-hauteur de 0.3 nm (25% de dispersion, comme déterminé par microscopie électronique à transmission (MET)(FIG. 2.2 (b)).

Le système hybride PBLG-PtNPs est obtenu par mélange du PBLG et des PtNPs dans du THF sous agitation magnétique pendant 2h. Le ratio $PBLG/Pt$ optimal est de 0.5 [23]. Pour les mesures de spectroscopie d'impédance, la solution est déposée sur un peigne d'électrodes interdigitées de $250 \times 100 \times 0.1$ μm^3 séparées de 5 μm (FIG. 2.3). Des images MET [23](FIG. 2.2 (b)) ont montré que le matériau

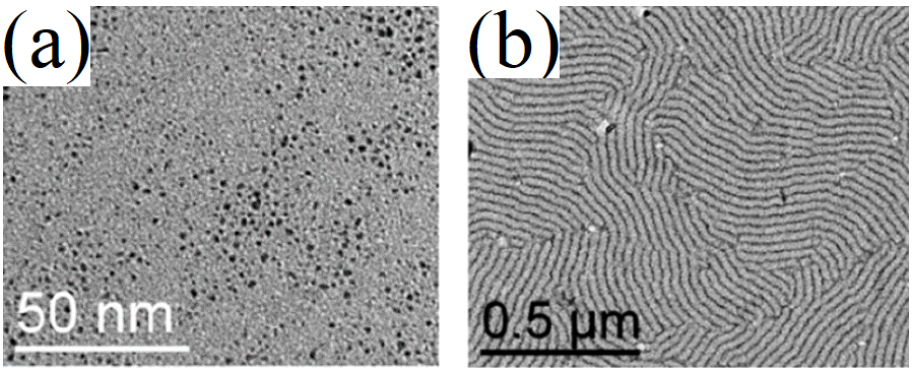

FIGURE 2.2 – (a) Image MET des nanoparticules de Pt et (b) image MET du composite PBLG-PtNPs. Extrait de [23].

composite PBLG-PtNPs forme une mono couche à deux dimensions [23].

FIGURE 2.3 – Peignes d'électrodes inter-digitées du PBLG-PtNPs.

I.2 Une organisation lamellaire

L'équipe NCO (LPCNO) a synthétisé quatre échantillons présentant quatre degrés de polymérisation (DP) différents, ils sont nommés dans la suite PBLG1, PBLG2, PBLG3 et PBLG4 et possèdent respectivement un DP de 69, 120, 217 et 481. Il faut souligner que les quatre échantillons synthétisés ne diffèrent que par le seul paramètre de DP. La concentration nominale en PtNPs étant identique. La Table 2.1 présente les DP expérimentaux mesurés par chromatographie d'exclusion stérique, ainsi que les longueurs de chaînes des échantillons calculées à partir de mesures de microscopie électronique à transmission (FIG. 2.4) [23].

Nom	DP Théorique	DP Expérimental	Longueur de chaîne (nm)
PBLG1	60	69	6
PBLG2	120	120	12
PBLG3	240	217	19
PBLG4	480	481	45

TABLE 2.1 – Degré de polymérisation (DP) et longueurs de chaînes des composites PBLG1-4.

Les images MET correspondantes (FIG. 2.4) montrent une alternance de régions sombres à fortes densités en nanoparticules de Pt et des régions plus claires composées majoritairement de PBLG. Cette structure est dite lamellaire. Des travaux antérieurs [23] ont montré que la largeur d des lamelles de PBLG dépend du DP selon : $d = 0.095 \times DP$ (FIG. 2.4 (e)).

L'organisation de la couche de PBLG-PtNPs évolue d'une structure ordonnée périodique de quelques nm (PBLG1) de période à une alternance de régions sombres (Pt) et claires (PBLG) sur plusieurs centaines de nm (PBLG2, PBLG3, PBLG4). En effet, une propriété déjà connue du PBLG-PtNPs est son

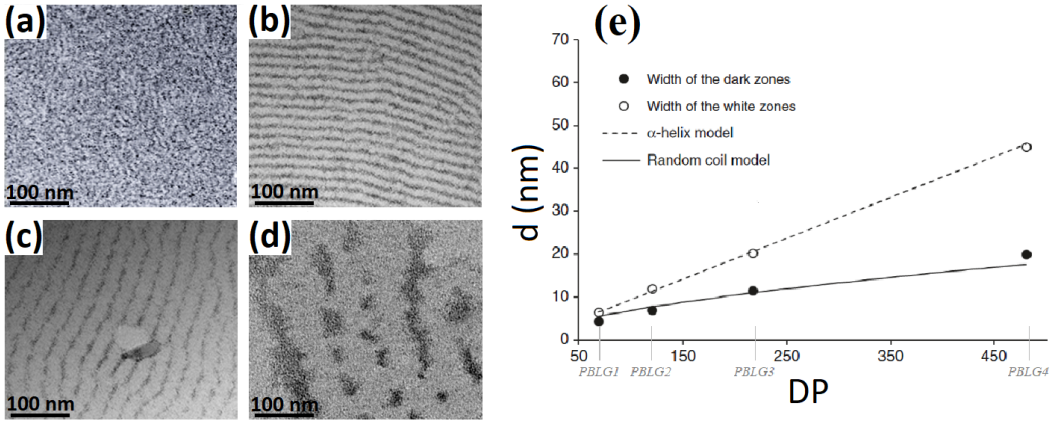

FIGURE 2.4 – Image MET de PBLG-PtNPs à plusieurs degrés de polymérisation (DP) : (a) PBLG1 : DP=69, (b) PBLG2 : DP=120, (c) PBLG3 : DP=217, (d) PBLG4 : DP=481. Les zones sombres sont les régions à forte densité de nanoparticules de Pt et les régions plus claires sont composées majoritairement de PBLG. (e) Largeur des zones claires et sombres en fonction du degré de polymérisation. Adapté de [23].

organisation lamellaire à l'échelle mésoscopique [23]. Cette organisation s'explique par la conformation du PBLG en hélice α qui entraîne un alignement des chaînes du PBLG entre les zones sombres de PtNPs organisées en pelotes aléatoires. Inversement, les échantillons de PBLG ne contenant pas de PtNPs ne présentent pas d'organisation lamellaire, l'organisation des chaînes est aléatoire dans ce cas [23]. Ainsi, c'est la présence de nanoparticules de Pt qui est responsable de l'organisation lamellaire du composite. La structure la plus ordonnée à grande échelle est obtenue pour les PBLG2 (DP 120) et PBLG3 (DP217). Dans le cas du PBLG4 (DP 481), les nanoparticules s'agglomèrent en paquets moins ordonnés mais conservant l'organisation lamellaire.

I.3 Propriétés électriques du PBLG

Les monomères du PBLG portent un dipôle électrique sur les liaisons peptidiques de l'hélice α. La répétition des monomères en conformation hélicoïdale conduit à un dipôle électrique à l'échelle du polymère (FIG. 2.5 (a)), ce qui confère au PBLG des propriétés piézoélectriques [63]. Cependant, dans la phase désordonnée, PBLG sans PtNPs (FIG. 2.5 (b)), l'orientation du dipôle porté par une chaîne est aléatoire et le dipôle résultant de l'ensemble des chaînes est nul par effet de moyenne [23]. En revanche, dans la phase ordonnée en présence de PtNPs (FIG. 2.5 (c)), les dipôles attachés à chaque chaîne d'hélice α-PBLG sont alignés et s'additionnent en raison de la structure lamellaire du film composite PBLG-PtNPs, ce qui génère un dipôle au niveau macroscopique. La piézoélectricité peut donc apparaître comme le résultat de l'organisation lamellaire du matériau composite PBLG-PtNPs.

Le PBLG-PtNPs est un composite granulaire avec des composants isolants (PLBG) et conducteurs (PtNPs), dont nous proposons de déterminer les propriétés de transport électrique par la méthode de spectroscopie d'impédance [27, 28, 64]. Cette technique est particulièrement adaptée pour déterminer les caractéristiques des phases conductrices et isolantes du matériau.

I.4 Spectroscopie d'impédance : Diagramme de Nyquist

I.4.1 Dispositif expérimental

Les mesures de spectroscopie d'impédance ont été réalisées à l'aide d'une testeuse sous pointe Janis ST500 connectée à deux plaquettes de cuivre en contact avec les électrodes interdigitées. La température de l'enceinte est contrôlée par un Lakeshore 350 à un taux de 2K/min de 290K à 350K. Les mesures d'impédance ont été effectuées en utilisant un Keysight Impedance Analyzer EA4990A dans la gamme

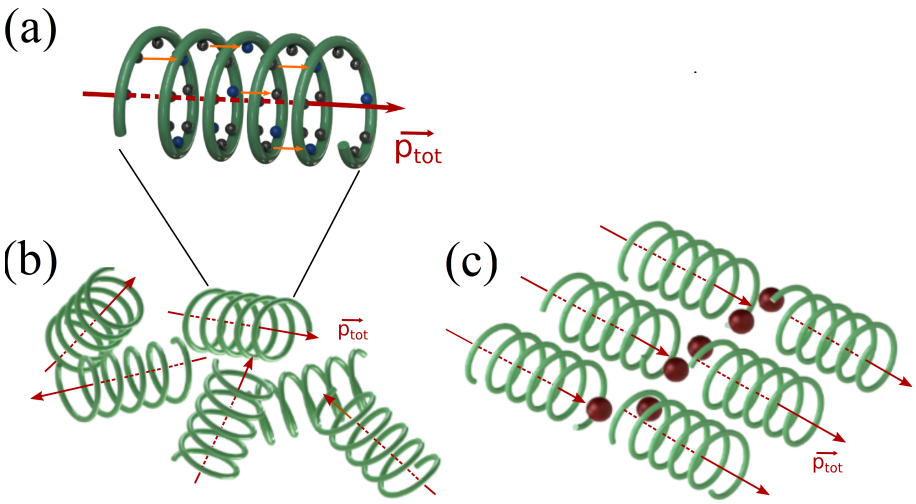

FIGURE 2.5 – Schéma représentant le polymère PBLG en hélice α seul (a), en organisation désordonnée dans le cas du PBLG sans PtNPs (b), et en organisation lamellaire du composite PBLG-PtNPs (c). Les flèches orange représentent les dipôles du peptide et les flèches rouge le dipôle total d'une chaîne de PBLG.

de fréquence 20Hz-10MHz et sous tension alternative de 500mV. Enfin, des mesures ont également été réalisées en appliquant une composante continue (DC) à la tension alternative pouvant aller jusqu'à 5V.

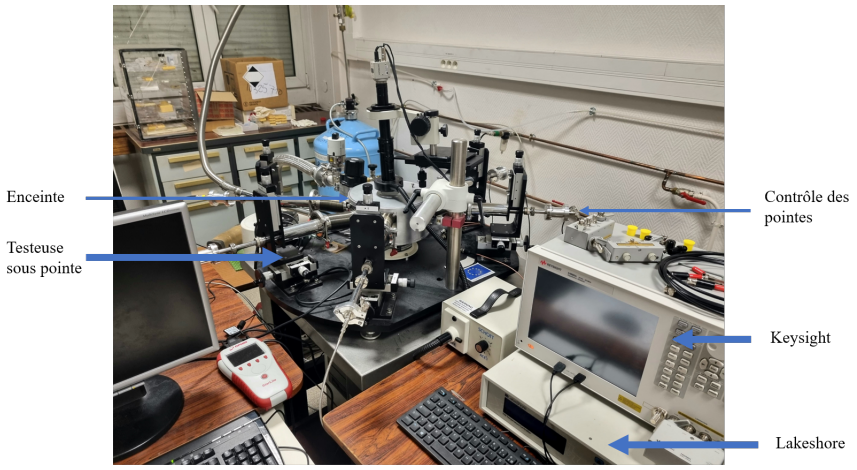

FIGURE 2.6 – Photographie du banc expérimental pour les mesures de spectroscopie d'impédance.

I.4.2 Comparaison du système PBLG sans PtNPs et PBLG-PtNPs

La FIG. 2.7 montre les diagrammes de Nyquist des échantillons de PBLG avec et sans PtNPs à 300K. Nous remarquons que les différents échantillons du composite présentent des diagrammes de Nyquist en forme de demi-cercle dont le rayon correspond au module de l'impédance. À basses fréquences, l'impédance est de l'ordre de la centaine de kΩ pour le matériau composite PBLG-PtNPs et de quelques GΩ par extrapolation dans le cas du PBLG sans PtNPs. L'impédance du PBLG sans nanoparticule est donc environ 10000 fois plus grande que celle du PBLG-PtNPs. Ainsi, la présence de Pt augmente considérablement la conductivité du matériau.

Dans le cas du PBLG sans PtNPs, la partie imaginaire de l'impédance $-Z''$ présente une amorce de pic (FIG. 2.8 (b)). On estime que la fréquence caractéristique f_c associée au PBLG sans PtNPs est de l'ordre du Hz, soit en dessous de la limite basses fréquences (20 Hz) de la gamme étudiée. La fréquence f_c du PBLG-PtNPs est remarquablement plus haute (d'un facteur 10000 environ). Elle varie de 30 kHz à 65 kHz en fonction du degré de polymérisation. La présence des nanoparticules de Pt a ainsi une grande influence

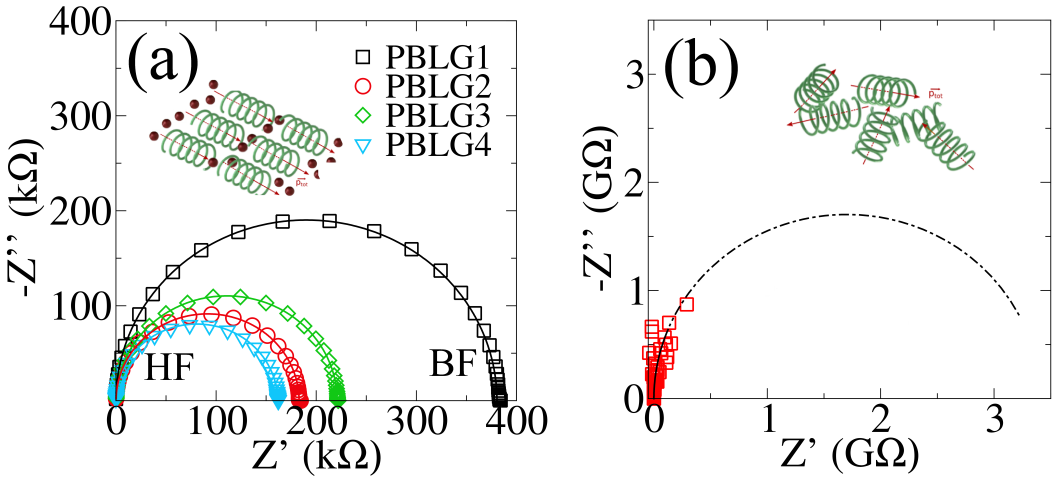

FIGURE 2.7 – Diagrammes de Nyquist (*i.e.* $-Z''$ vs Z') de PBLG1, PBLG2, PBLG3, PBLG4 (a) et PBLG sans PtNPs (b) à 300K. Les données expérimentales sont représentées en symboles et les ajustements en traits continus (a) et discontinus (b). L'impédance est importante à basses fréquences (BF) et minimal à hautes fréquences (HF).

sur les propriétés de réponse diélectriques du composite PBLG-PtNPs : abaissement de l'impédance et augmentation de la fréquence caractéristique f_c d'un facteur 1000 en comparaison du PBLG sans PtNPs. Nous pouvons en déduire que l'organisation structurale de l'échantillon influence considérablement les phénomènes de transport et de relaxation diélectrique. Pour le PBLG-PtNPs, l'organisation lamellaire entraîne l'alignement des dipôles et l'émergence d'un dipôle macroscopique dont la relaxation se fait à des fréquences de l'ordre de plusieurs dizaine de kilohertz.

I.4.3 Influence du degré de polymérisation

Le DP a une influence sur l'impédance mesurée (FIG. 2.7). Le PBLG1 (DP61) présente l'impédance la plus élevée (400 kΩ). Il s'agit aussi du système hybride où l'organisation lamellaire est la moins marquée (FIG. 2.4).

En effet, dans le cas des trois autres échantillons, l'organisation est visible sur plusieurs centaines de nm avec une impédance (de 150 kΩ à 225 kΩ à basses fréquences) environ deux fois plus faible que celle du PBLG1, confirmant ainsi l'impact de l'organisation structurale sur la conductivité des systèmes hybrides PBLG-PtNPs. Nous remarquons, néanmoins, que le PBLG2 (DP120) est plus conducteur que le PBLG3 (DP217). Cela indique que le degré de polymérisation n'est pas le seul facteur influençant l'impédance. Le désordre structural joue certainement un rôle important. En effet, plusieurs types de défauts sont présents :

— Des joints de grains entre les lamelles entraînant différentes orientations lamellaires

— Des défauts de contacts entre l'assemblée de nanoparticules et les électrodes

La FIG. 2.8 (a) met en évidence la dépendance fréquentielle de $-Z''$ dans le cas du PBLG-PtNPs et du PBLG sans PtNPs. Les quatre échantillons de PBLG-PtNPs montrent un unique pic de résonance qui est bien décrit par une lorentzienne comme le montrent les ajustements présentés dans la FIG. 2.8. Ceci indique un phénomène de relaxation diélectrique caractérisé par un unique temps de relaxation dans la gamme de fréquence considérée (20Hz-5MHz). La fréquence de relaxation f_c du pic (et $\tau = 1/f_c$ le temps de relaxation) évolue de 30 kHz ($\tau = 33$ µs) pour le PBLG1 à 65 kHz ($\tau = 15$ µs) pour le PBLG4. La fréquence $f_c = 60$ kHz mesurée pour le PBLG2 est supérieure à celle du PBLG3 ($f_c = 50$ kHz), montrant une fois de plus que le DP n'est pas le seul paramètre contrôlant la relaxation diélectrique.

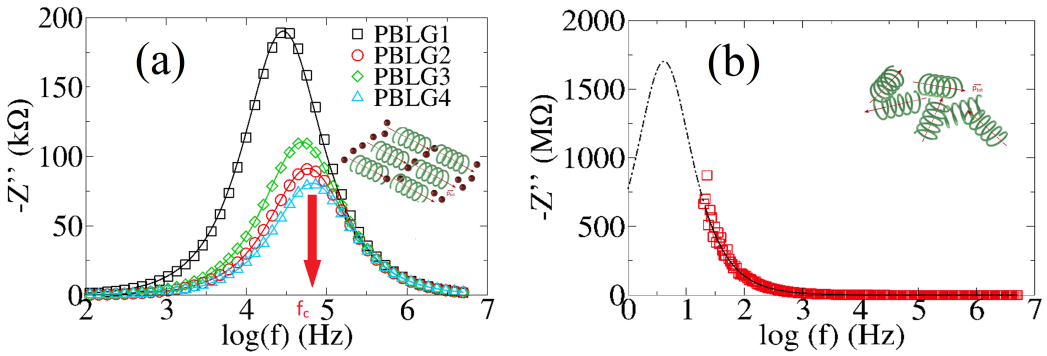

FIGURE 2.8 – Partie imaginaire de l'impédance $-Z''$ en fonction de la fréquence de PBLG1, PBLG2, PBLG3, PBLG4 (a) et PBLG sans PtNPs (b). Les données expérimentales sont représentées en symboles et les ajustements en traits continus dans (a) et discontinus dans (b).

I.4.4 Modélisation électrique de la réponse fréquentielle

Les diagrammes de Nyquist (FIG. 2.7) présentent une forme en demi-cercle caractéristique d'un circuit composé d'une résistance R et d'une capacité C en parallèle (FIG. 2.9).

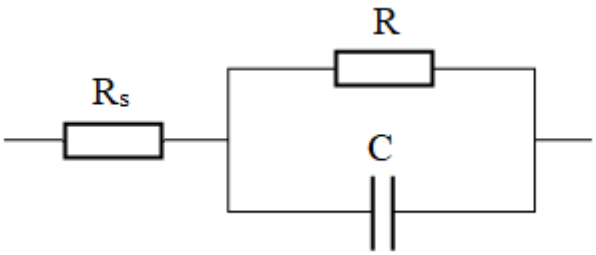

FIGURE 2.9 – Circuit électrique équivalent du PBLG-PtNPs. R_s est la résistance de contact électrode/couche.

Les propriétés de la réponse diélectrique du PBLG-PtNPs peuvent donc être modélisées par un tel circuit équivalent [28]. Une résistance R_s de contact électrodes/couche peut également être prise en compte (FIG. 2.9), cette résistance en série est estimée par la valeur de l'impédance à hautes fréquences. L'impédance complexe du circuit équivalent est donnée par :

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega) = R_s + \frac{R}{1 + jRC\omega} \tag{2.1}$$

Les parties réelles $Z'(\omega)$ et imaginaires $Z''(\omega)$ de l'impédance s'expriment :

$$Z'(\omega) = R_s + \frac{R}{1 + R^2C^2\omega^2} \qquad Z''(\omega) = -\frac{R^2C\omega}{1 + R^2C^2\omega^2} \tag{2.2}$$

Les paramètres électriques du circuit R, C parallèle sont déterminés à l'aide d'un ajustement par les moindres carrés de l'impédance calculée (Eq. 2.1) à l'impédance mesurée (FIG. 2.7 et FIG. 2.8). La fréquence de relaxation est définie par la position du maximum de $-Z''(\omega)$ et s'écrit en fonction des paramètres électriques :

$$f_c = \frac{1}{2\pi RC} \tag{2.3}$$

Ce même modèle a été appliqué à l'échantillon de PBLG sans PtNPs (FIG. 2.7 (b) et FIG. 2.8 (b)), sur lequel nous remarquons que la partie basses fréquences du plot de Nyquist n'est pas accessible aux mesures expérimentales.

Enfin, la Table 2.2 présente les paramètres électriques de résistance et de capacité utilisés dans les FIG. 2.7 et FIG. 2.8. La résistance R_s de contact est fixée à 100 Ω.

Échantillon	R ($10^5\Omega$)	C (pF)
PBLG1	381	13.8
PBLG2	181	14.7
PBLG3	221	14.4
PBLG4	159	14.9

TABLE 2.2 – Résistances et capacités des PBLG1-4 à 300K.

I.4.5 Influence de la température

La FIG. 2.10 présente l'effet de la température sur l'impédance du PBLG2. À noter qu'au delà de 340K, nous avons observé une dégradation du polymère (début de la phase de transition vitreuse) et avons donc restreint notre étude à la gamme de température 297K-340K.

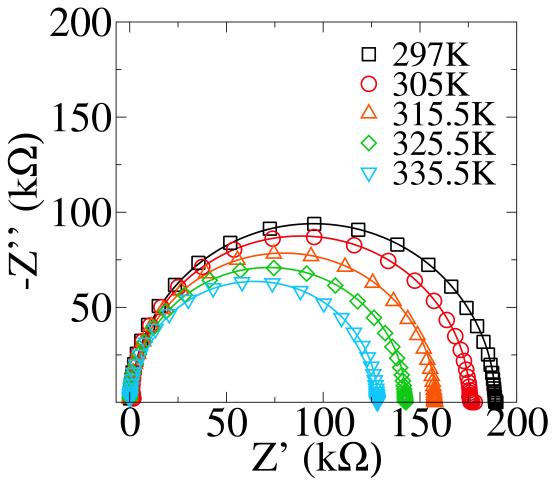

FIGURE 2.10 – Diagrammes de Nyquist (*i.e.* $-Z''$ vs Z') du PBLG2 pour des températures variant de 297K à 335.5K. Les données expérimentales sont représentées en symboles et les ajustements en traits continus.

Les diagrammes de Nyquist sont des demi-cercles parfaits à toutes les températures. Nous notons une diminution du rayon lorsque la température augmente. Cette dépendance en température de la résistance R et de la capacité C est extraite par ajustement des paramètres de l'Eq. 2.1 aux mesures de spectroscopie d'impédance. Les paramètres de résistance et capacité sont montrés Table 2.3 et leurs variations en température sont présentées en FIG. 2.11.

T (K)	R ($10^5\Omega$)	C (pF)
297	188	14.78
305	175	14.75
315.5	157	14.72
325.5	142	14.71
335.5	127	14.1

TABLE 2.3 – Résistances et capacités du PBLG2 en fonction de la température.

La résistance diminue donc de 0.8 %/K et la capacité de 4.10^{-3} %/K. Ainsi, la décroissance de l'impédance avec la température est majoritairement due aux parties résistives du composite impliquant un mécanisme thermiquement activé. En effet, le composite PBLG-PtNPs présente une dépendance en température caractéristique d'un matériau diélectrique dans lequel la mobilité des porteurs de charge

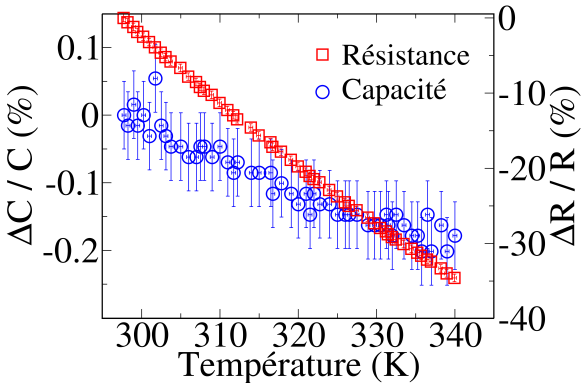

FIGURE 2.11 – Variation relative $\frac{\Delta R}{R}$ et $\frac{\Delta C}{C}$ de la résistance et de la capacité en fonction de la température.

diminue avec la température [65]. Différents mécanismes de conduction peuvent décrire cette dépendance en température : transport tunnel, saut des porteurs de charge ou formation de polarons [66–68].

En accord avec l'Eq. 2.3, on s'attend à une augmentation de la fréquence de relaxation avec la température. La FIG. 2.12 (a) montre en effet un déplacement vers les hautes fréquences du pic de relaxation lorsque la température augmente. Celui-ci passe de 40 kHz à $297K$ à presque 100 kHz à $335.5K$. De fait, le processus de relaxation devient plus rapide avec l'augmentation de la température, confirmant ainsi son caractère thermiquement activé.

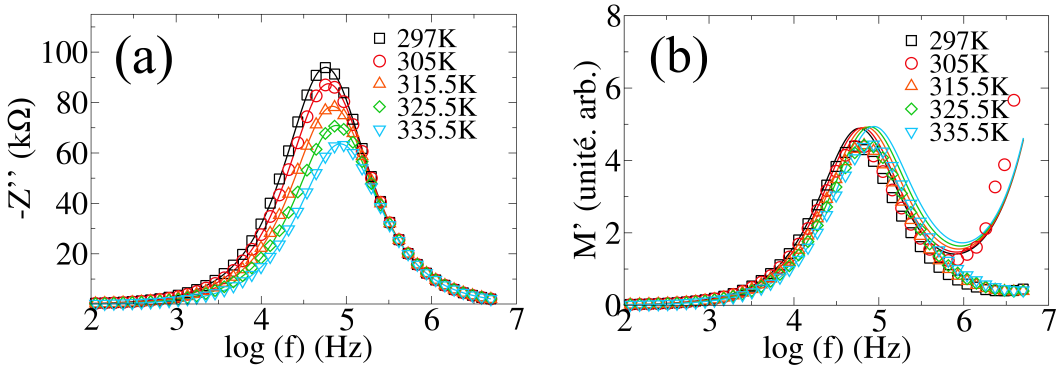

FIGURE 2.12 – (a) Spectre de $-Z''$ et (b) module électrique M' de PBLG2 pour des températures variant de 297K à 335.5K. Les données expérimentales sont représentées en symboles et les ajustements en traits continus dans (a) et discontinus dans (b).

La fréquence de relaxation associée au pic de résonance est extraite dans la gamme de température 297K-335.5K. La dépendance en température de f_c suit une loi d'Arrhenius :

$$f_c(T) = f_{0c} e^{-E_a/k_B T} \tag{2.4}$$

Avec f_{0c} la fréquence de relaxation à la limite des très hautes températures, et k_B la constante de Boltzmann. La FIG. 2.13 montre l'extraction de l'énergie d'activation E_a caractéristique du mécanisme de relaxation pour tous les échantillons PBLG-PtNPs. Nous remarquons que les points expérimentaux se disposent bien suivant une droite conformément à l'Eq. 2.4.

Dans la littérature, il existe des matériaux dont le modèle électrique équivalent comporte plusieurs RC parallèles, à chaque RC parallèle correspond une fréquence de relaxation associée à un mécanisme de conduction. On retrouve dans cette catégorie les matériaux composites polymère/particules de taille micrométrique [69]. Deux énergies d'activation sont alors invoquées : une énergie associée aux grains (métal), l'autre au polymère occupant l'espace inter-grains. Dans notre cas, les nanoparticules de Pt ont un diamètre de 1.2 nm. La capacité d'une nanoparticule est de l'ordre du femtoFarad [15]. Cela amène

à des fréquences de relaxation supérieures au THz donc trop élevées par rapport à notre gamme de fréquence étudiée. On en déduit que le mécanisme de conduction sondé ici par les mesures de spectroscopie d'impédance est lié uniquement au PBLG. De plus, la forme lorentzienne de $-Z''(\omega)$ (FIG. 2.12 (a)) suggère bien la présence d'un seul phénomène de relaxation.

En complément de la partie imaginaire de l'impédance $-Z''$, nous utilisons le module électrique $M(\omega) = j\epsilon_0\omega Z(\omega)$ [28]. La partie imaginaire M'' du module électrique montre également un seul pic de relaxation par température (FIG. 2.12 (b)), les positions de ces pics sont les mêmes que ceux observés sur $-Z''$, soit la fréquence f_c.

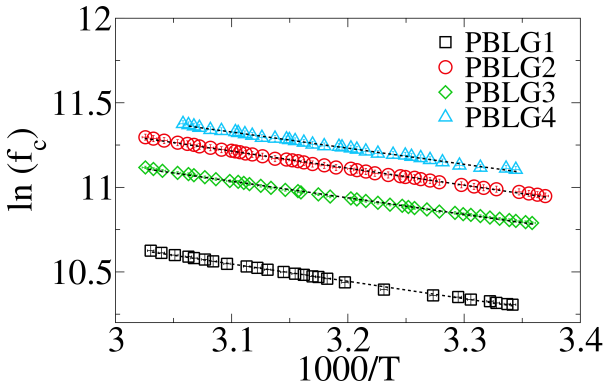

FIGURE 2.13 – $\ln(f_c)$ en fonction de $1000/T$ pour les quatre échantillons : PBLG1, PBLG2, PBLG3, PLBG4. Les symboles représentent les données expérimentales et les droites l'ajustement linéaire à partir de l'Eq. 2.4.

Les énergies d'activation extraites pour les différents échantillons de PBLG-PtNPs (FIG. 2.13) sont 0.102, 0.105, 0.098, 0.095 eV respectivement pour PBLG1-4. Ces valeurs se situent dans la gamme 750−850 cm^{-1}, ce qui est proche du mode vibrationnel d'étirement de la liaison CN (1200 cm^{-1}, *i.e.* 0.15 eV) [23] et des énergies de vibration du groupe peptide portant le dipôle du PBLG (FIG.2.5 (a)) [63]. Ainsi, les valeurs obtenues pour les énergies d'activation suggèrent un mécanisme de relaxation dipolaire impliquant les phonons et donc un mécanisme thermiquement activé. En supposant que la fréquence de relaxation f_c est proportionnelle à la population thermique des modes de vibration du peptide. Celle-ci devrait varier en fonction de la température comme $\frac{1}{e^{\hbar\omega/k_BT}-1}$ qui est le facteur de Bose-Einstein et où $\hbar\omega$ est l'énergie de vibration , ici proche de l'énergie d'activation. Comme E_a est ici de l'ordre de 100 meV et $k_BT \simeq 25$ meV, le facteur de population de phonons peut être approximé par $e^{-\frac{\hbar\omega}{k_BT}}$. La comparaison avec la loi d'Arrhenius (Eq. 2.4) illustre la relation entre fréquence de relaxation et facteur de population des modes de vibration du peptide. Ainsi, nous pouvons en conclure que dans la gamme de fréquence étudiée, la conductivité du composite PBLG-PtNPs est très probablement assistée par les vibrations du peptide.

I.4.6 Application d'une tension continue (DC)

Des mesures de spectroscopie d'impédance ont été effectuées sur les différents composites PBLG-PtNPs en appliquant une tension continue DC comprise entre 0 et 2.5V. Les mesures ont été réalisées à 300K. La FIG. 2.14 montre les diagrammes de Nyquist du PBLG2 ainsi que la dépendance fréquentielle de $-Z''$.

L'augmentation de la tension DC diminue le rayon des demi-cercles (FIG. 2.14 (a)), cette décroissance suit une évolution linéaire de -10 kΩ/V. Le spectre de $-Z''$ (FIG. 2.14(b)) montre un décalage des pics de relaxation vers les hautes fréquences lorsque la tension DC augmente. La fréquence de relaxation augmente linéairement de 7.6 kHz/V. Les mesures de spectroscopie d'impédance sur les trois autres échantillons composites (PBLG1, PBLG3, PBLG4) montrent le même comportement. Par contre, les mesures effectuées sur l'échantillon sans PtNPs (FIG. 2.15) ne mettent pas en évidence de changements

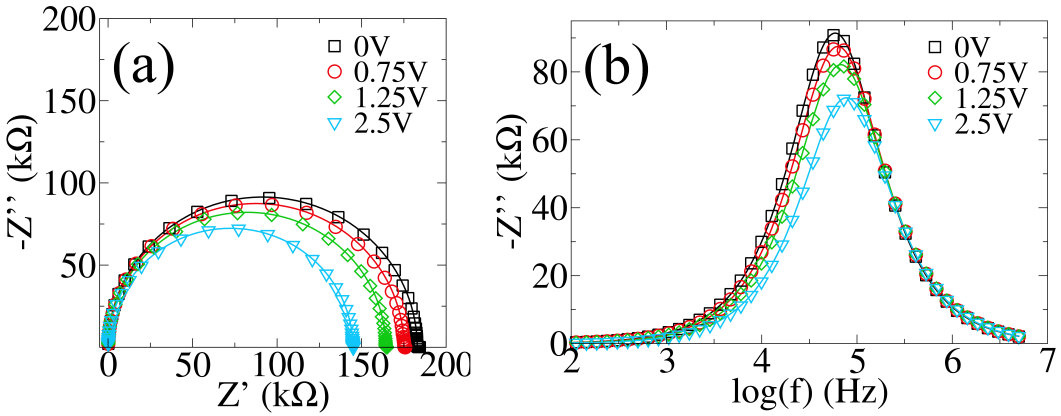

FIGURE 2.14 – Diagramme de Nyquist (a) et dépendance fréquentielle de $-Z''$ (b) du PBLG2 à 300K pour des tensions DC de 0V à 2.5V. Les données expérimentales sont représentées en symboles et les ajustements en traits continus.

d'impédance en fonction de la tension DC appliquée.

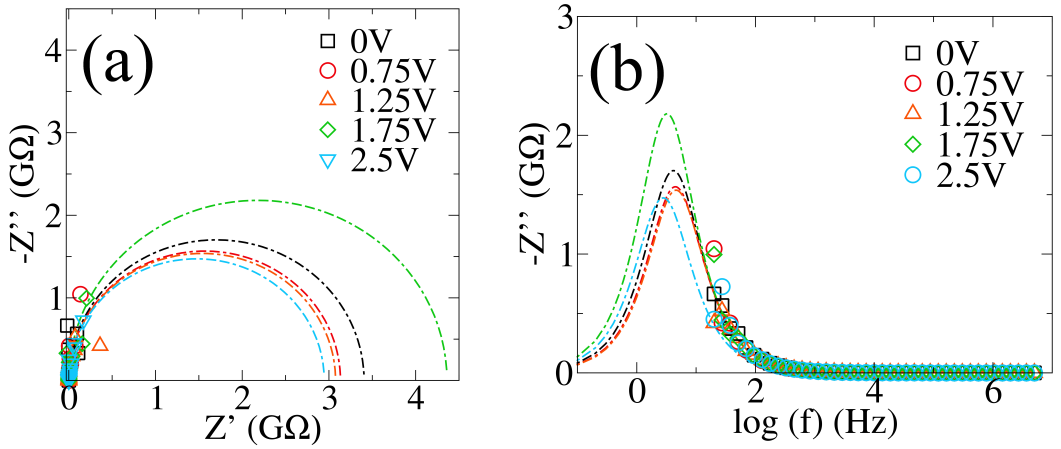

FIGURE 2.15 – Diagramme de Nyquist (a) et dépendance fréquentielle de $-Z''$ (b) du PBLG sans PtNPs à 300K pour des tensions continue de 0V à 2.5V. Les symboles représentent les mesures expérimentales et les traits pointillés correspondent à l'extrapolation selon l'Eq. 2.1 du modèle RC parallèle.

Dans le cas du composite PBLG-PtNPs, la structure lamellaire (FIG. 2.5) (b)) entraîne l'apparition d'un macro dipôle (impliquant plusieurs chaînes de PBLG) et d'une polarisation macroscopique avec une dépendance de la relaxation de ce dipôle en tension DC.

Dans l'objectif de comprendre le lien température/tension sur les propriétés de transport et sur la dynamique de relaxation, nous avons extrait des mesures de f_c en fonction de la température l'énergie d'activation pour les différentes tensions DC appliquées (FIG. 2.16 et Table 2.4).

Les énergies d'activation des quatre échantillons de PBLG-PtNPs sont autour de 0.1 eV. Elles décroissent linéairement (FIG. 2.16) avec la tension DC avec une pente de -0.012 eV/V pour PBLG1, et -0.028 eV/V pour PBLG4 (Table 2.4).

On explique cette dépendance par l'alignement des macro dipôles sur le champ électrique appliqué. Cet effet coopératif entraîne la diminution de la barrière énergétique que les porteurs de charges ont à franchir entraînant par conséquence une baisse de l'impédance avec la tension appliquée (FIG. 2.14). Néanmoins, pour les échantillons à haut degré de polymérisation (PBLG3 et PBGL4), l'énergie d'activation n'évolue que de 1 meV entre 1.75V et 2.5V indiquant un phénomène de saturation. La saturation surviendrait lorsque tout les dipôles sont alignés sur le champ appliqué.

Nous avons présenté les mesures d'impédance à l'aide des diagrammes de Nyquist, ces diagrammes nous ont permis d'extraire un circuit électrique équivalent (RC parallèle) qui modélise les effets résistifs

	Energie d'activation (eV)			
Tension continue (V)	PBLG1	PBLG2	PBLG3	PBLG4
0	0.102	0.105	0.098	0.095
0.75	0.101	-	-	-
1.25	0.101	0.103	0.097	0.090
1.75	-	0.102	0.096	0.089
2.5	0.099	0.098	0.095	0.088
	dE_a/dU (eV/V)			
	PBLG1	PBLG2	PBLG3	PBLG4
	0.012	0.026	0.013	0.028

TABLE 2.4 – Énergies d'activation E_a extraites de la variation en température de f_c pour les PBLG1-4 et pour les différentes tensions DC appliquées.

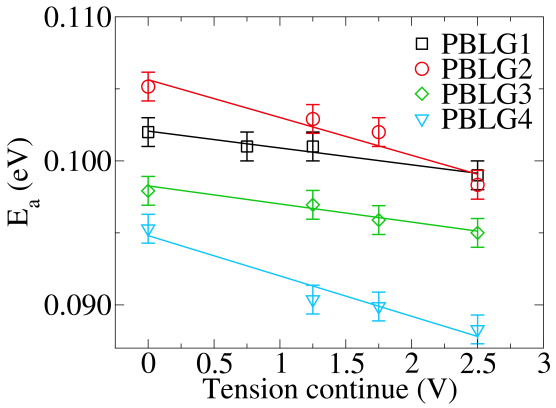

FIGURE 2.16 – Energie d'activation en fonction de la tension continue appliquée (V) pour PBLG1, PBLG2, PBLG3, PBLG4. A chaque symbole est associé une énergie d'activation mesurée à partir de f_c en fonction de T et l'ajustement linéaire est représenté en traits continus.

et capacitifs du PBLG-PtNPs. À présent, nous souhaitons les discuter, en distinguant la partie statique et la partie dynamique du transport de charges, pour cela nous représenterons les mesures d'impédance sous forme de conductivité.

I.5 Conductivité DC/AC

La conductivité $\sigma(\omega)$ peut s'écrire comme la somme d'une composante statique σ_{DC} et dynamique σ_{AC}. Cette représentation nous permet de séparer les phénomènes de conduction aux basses et hautes fréquences. Nous exprimons la partie réelle de la conductivité selon [28] :

$$\sigma'(\omega) = \frac{D}{A}\frac{Z(\omega)'}{Z(\omega)'^2 + Z(\omega)''^2} = \sigma_{DC} + \sigma_{AC}(\omega) \tag{2.5}$$

Où D est la distance inter-électrodes et A la surface de contact électrode échantillon. La conductivité σ est calculée à partir des parties réelle (Z') et imaginaire (Z'') de l'impédance mesurée.

La FIG. 2.17 présente la conductivité réelle, calculée par Eq. 2.5, des quatre échantillons PBLG-PtNPs. La conductivité est caractérisée par une fréquence f_t de transition entre les régimes statiques et dynamiques. Dans le domaine des basses fréquences ($f < f_t$), la conductivité est constante, et égale à σ_{DC}. Aux fréquences plus élevées ($f > f_t$), la conductivité augmente avec la fréquence. L'analyse de la conductivité électrique permet de visualiser la partie dynamique σ_{AC}, ce qui n'était pas possible sur les diagrammes de Nyquist. En effet, l'impédance hautes fréquences ($f >$ MHz) correspondant à la partie gauche des diagrammes de Nyquist (FIG. 2.7 (a)) n'est pas exploitable sous cette représentation.

La conductivité DC des composites PBLG-PtNPs varie de 3.10^{-3} S/m (PBLG1) à 9.10^{-3} S/m

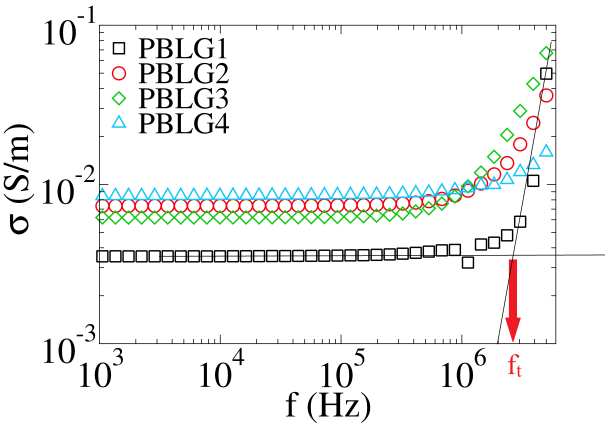

FIGURE 2.17 – Partie réelle de la conductivité en fonction de la fréquence pour les échantillons PBLG1, PBLG2, PBLG3, PBLG4 à 300K.

(PBLG4) (FIG. 2.17). Les échantillons PBLG2-4 présentent une conductivité statique σ_{DC} autour de 8.10^{-3} S/m. La plus faible conductivité est attribuée à la structure lamellaire bien moins marquée dans le cas du PBLG1 par rapport aux trois autres composites. En effet le désordre réduit la mobilité des charges comme montré par Toman et al [70] sur des polymères linéaires, comparables aux chaines PBLG.

Au delà de la fréquence de transition f_t, σ_{AC} (FIG. 2.17) semble évoluer selon une loi de puissance. Le composite PBLG1 présentant la conductivité statique la plus faible, montre la variation de σ_{AC} la plus importante (facteur 10 entre 1 MHz et 5 MHz). A l'inverse, sur la gamme 1MHz-5MHz, la conductivité du PBLG4 augmente seulement d'un facteur 1.2. L'augmentation de $\sigma_{AC}(\omega)$ avec la fréquence est attribuée aux effets capacitifs qui deviennent dominants à hautes fréquences [28].

Cette variation est caractéristique d'un mécanisme de conduction par sauts de porteurs de charge dans les matériaux désordonnés [69]. Il a été décrit par une loi de puissance dite universelle proposée par Jonscher et al. [17, 18]. Ce comportement est observé dans différents matériaux tels que des semi-conducteurs désordonnés, des polymères, des céramiques composées de polymères conducteurs, des verres conducteurs d'ions, des cristaux ioniques fortement dopés, etc. [71-73]. Cette unicité de comportement indique que les caractéristiques qualitatives de la conductivité dynamique σ_{AC} ne sont pas liées aux unités constitutives, mais à la structure et à la morphologie du réseau de conduction. Cela ne dépend que des parties conductrices et isolantes caractéristiques des matériaux granulaire. La dépendance fréquentielle de la conductivité dynamique σ_{AC} est ainsi décrite par une loi de puissance [18] :

$$\sigma' = \sigma_{DC} + C\omega^s = \sigma_{DC}[1 + (\frac{\omega}{\omega_t})^s] \tag{2.6}$$

Où σ_{DC} est la conductivité statique, C est un coefficient de proportionnalité dépendant éventuellement de la température avec $C = \frac{\sigma_{DC}}{\omega_t^s}$, s un exposant de l'ordre de l'unité décrivant la pente de la conductivité dynamique σ_{AC} (FIG. 2.17) et $\omega_t = 2\pi f_t$ la fréquence angulaire de transition entre les comportements DC et AC.

Nous remarquons dans ce modèle que si la fréquence augmente, la conductivité augmente également et ce jusqu'à l'infini. Il n'y a donc aucun mécanisme limitant la conductivité σ_{AC}.

I.5.1 Conductivité en fonction de la température

La conductivité réelle σ' des quatre composites de PBLG-PtNPs est étudiée en fonction de la température (FIG. 2.18). Les courbes d'ajustement de la FIG. 2.18 sont calculées à partir de l'Eq 2.6

Conductivité statique σ_{DC} : Tous les échantillons de PBLG-PtNPs de la FIG. 2.18 présentent une augmentation de la conductivité σ_{DC} (plateau 20Hz-1MHz) lorsque la température augmente ce qui est

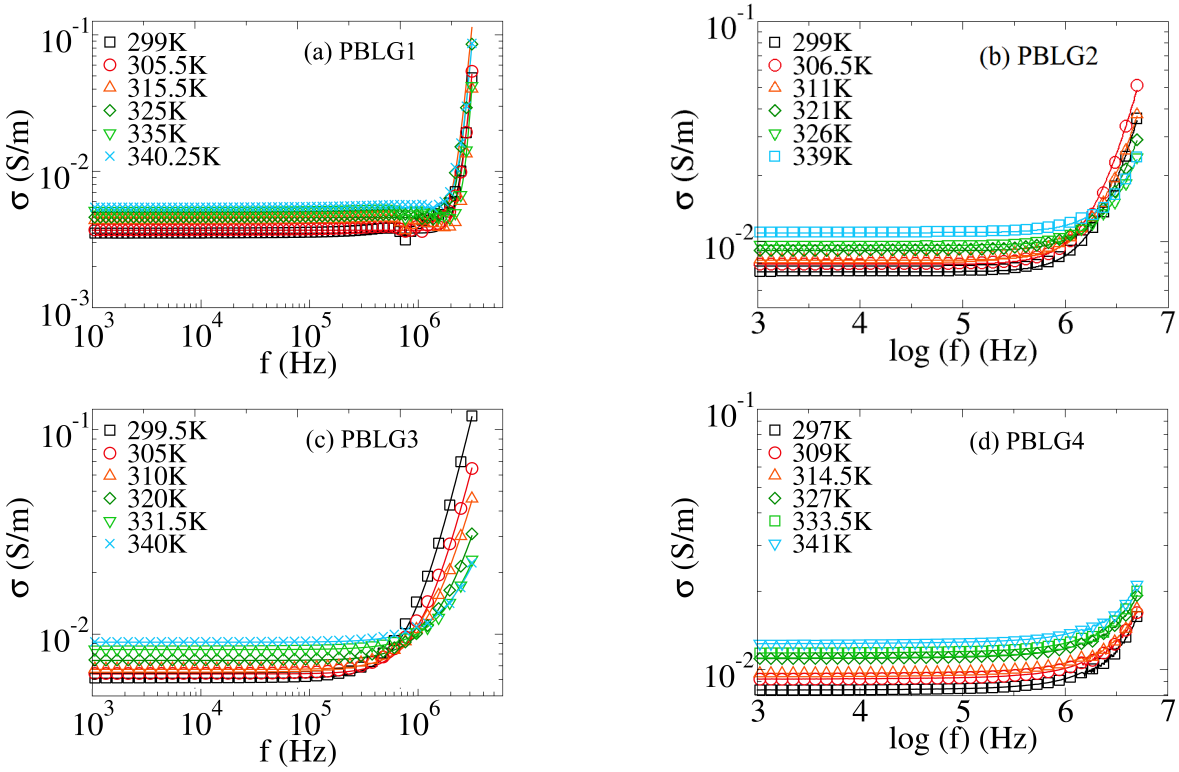

FIGURE 2.18 – (a) (b) (c) (d) Partie réelle de la conductivité des composites PBLG1-4 pour des températures comprises entre 297K et 341K. Les symboles représentent les données expérimentales et les traits continus les ajustements à partir de l'Eq. 2.6.

conforme à un mécanisme de conduction thermiquement activé. Les échantillons de PBLG2-4 montrent une conductivité statique en fonction de la température autour de 10^{-2} S/m. Le composite de PBLG1 possède une conductivité σ_{DC} plus faible que les autres échantillons d'environ un facteur 2. Nous remarquons que la variation en température de la conductivité σ_{DC} augmente avec le degré de polymérisation. En effet, entre 299K et 340K la conductivité statique du PBLG1 augmente de 60% et celle du PBLG4 de 66%. Nous retrouvons les mêmes variations de conductivité que les valeurs de résistances extraites des diagrammes de Nyquist, confirmant le fait que la représentation des mesures électriques sous la forme de diagrammes de Nyquist décrit majoritairement le caractère statique (*i.e.* résistif) de la conduction. A présent, il est important de comprendre à quelle loi de température obéit la conductivité σ_{DC}. Par définition, σ_{DC} s'écrit [74] :

$$\sigma_{DC} = en\mu \tag{2.7}$$

Où n est la concentration des porteurs de charge, μ la mobilité et e la charge élémentaire. La mobilité μ peut s'écrire selon la relation [75] :

$$\mu = \mu_0 e^{-\frac{E_\mu}{k_B T}} \tag{2.8}$$

Avec E_μ le coût en énergie de saut d'un site à l'autre.

Si la totalité des porteurs de charge est libre, la concentration n est indépendante de la température. Mais dans un matériau non métallique cette condition n'est pas satisfaite. La concentration des porteurs s'exprime selon la relation [74, 76] :

$$n = n_0 e^{-\frac{E_n}{k_B T}} \tag{2.9}$$

Avec E_n l'énergie d'activation pour la formation de porteurs de charge libres.

En combinant les Eq 2.7 à 2.9 nous obtenons l'expression de la conductivité statique σ_{DC} :

$$\sigma_{DC} = en\mu = n_0\mu_0 e^{-\frac{E_\mu + E_n}{k_B T}} = \sigma_0 e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} \tag{2.10}$$

Ou ΔE est l'énergie d'activation de conduction électrique. Cette expression de σ_{DC} est cohérente avec les mesures de σ_{DC} en fonction de la température (FIG. 2.18). En effet, σ_{DC} augmente bien avec la température, ce qui s'explique par une augmentation de la concentration électronique n et/ou de la mobilité μ (Eq. 2.10).

Nous remarquons que σ_{DC} dans l'Eq. 2.10 obéit à une loi d'Arrhénius. Cette dépendance en $1/T$ est caractéristique d'un mécanisme activé thermiquement.

La FIG. 2.19 montre $\ln(\sigma_{DC})$ des différents échantillons sur la gamme de température 295K-340K. Nous remarquons que l'ajustement linéaire est performant dans la description du comportement en température de la conductivité statique σ_{DC}. L'énergie d'activation est ainsi extraite du coefficient directeur pour les quatre différentes droites.

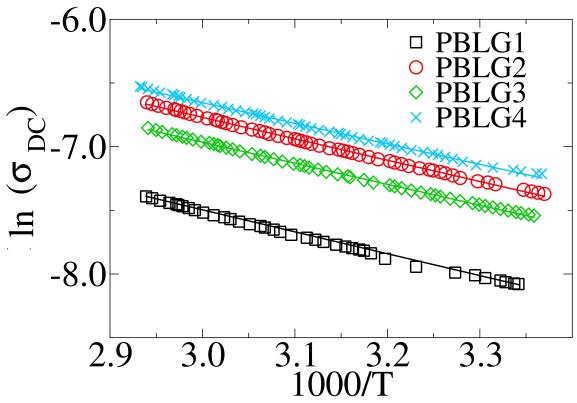

FIGURE 2.19 – Logarithme de la conductivité σ_{DC} en fonction de $1000/T$ des composites PBLG-PtNPs. Les symboles proviennent des mesures de la conductivité et les traits continus de l'ajustement linéaire selon l'Eq. 2.10.

Les énergies d'activation ΔE sont présentées Table 2.5. Elles varient de 0.140 eV pour le PBLG1 à 0.129 eV pour le PBLG4. Ces énergies sont comparables mais supérieures à celles extraites à partir de l'évolution en température des fréquences de relaxation (Table 2.4).

	PBLG1	PBLG2	PBLG3	PBLG4
Energie d'activation ΔE (eV)	0.140	0.136	0.133	0.129

TABLE 2.5 – Énergies d'activation ΔE de la conductivité statique σ_{DC} des PBLG-PtNPs.

Variation de la fréquence de transition f_t : Pour $f > f_t$, σ_{AC} augmente linéairement avec la fréquence (en échelle log) ce qui correspond à une loi de puissance (FIG. 2.18). Lorsque la température augmente, la FIG. 2.20 montre que pour l'ensemble des échantillons de PBLG-PtNPs la fréquence de transition se déplace vers les hautes fréquences [77]. Par conséquent, la conductivité σ_{AC} peut être interprétée en invoquant un mécanisme de conduction hautes fréquences, décrit par les paramètres f_t et s de l'Eq. 2.6.

L'échantillon PBLG1 (FIG. 2.18(a)) mérite une analyse plus approfondie. En effet, à 299K (FIG. 2.21), la partie dispersive de la conductivité σ présente une diminution puis une augmentation de la conductivité autour de 10^6 Hz. Il est intéressant de noter que lorsque la température augmente, ce minimum de conductivité s'atténue (à 305.5K) puis disparait. Cela suggère, contrairement aux autres

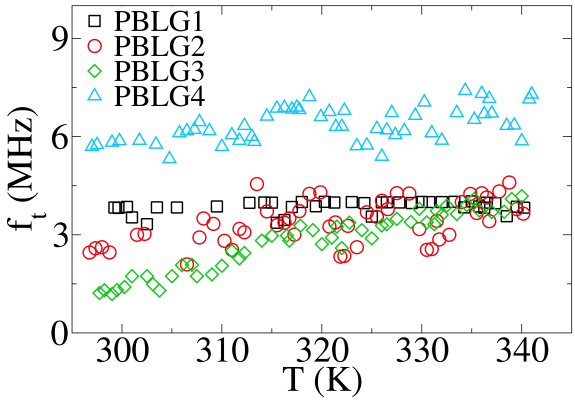

FIGURE 2.20 – Fréquence de transition f_t des PBLG1-4 en fonction de la température extraites des ajustements de l'Eq. 2.6 aux mesures de $\sigma(\omega)'$.

échantillons, que l'échantillon PBLG1 possède deux mécanismes de conduction AC, celui de plus basses fréquences (à 10^6 Hz) disparaissant lorsque la température augmente.

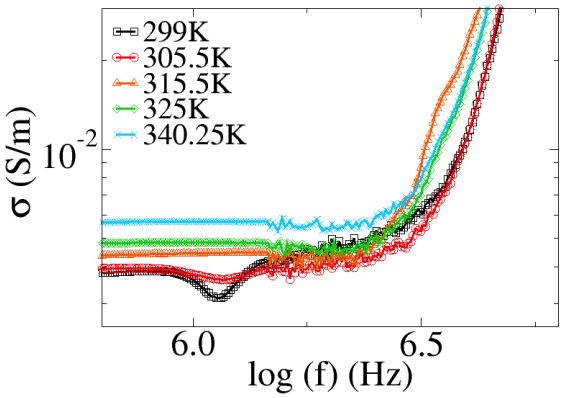

FIGURE 2.21 – Conductivité σ' en fonction de la fréquence (échelle logarithmique) du PBLG1 à différentes températures

Les fréquences de transition f_t en fonction de la température (295K-340K) des échantillons de PLBG-PtNPs sont présentées en FIG. 2.20. Elles sont extraites des ajustements de l'Eq. 2.6 aux mesures de conductivité présentées FIG. 2.18. La fréquence de transition du PBLG4 est d'environ 6 MHz à 295K, puis augmente avec la température pour atteindre les 7 MHz. Cette fréquence de transition se situe dans des hautes fréquences, au-delà de la gamme étudiée, rendant moins précise l'estimation de f_t pour le PBLG4. Mais nous pouvons affirmer que le composite PBLG4 présente les fréquences de transition les plus élevées des quatre échantillons, environ un facteur 2 plus élevées que celles des PBLG1-3. Nous remarquons pour PBLG1, le matériau le moins ordonné, que la variation de f_t avec la température est quasi nulle. Le PBLG3 est le composite présentant la variation de f_t la plus prononcée, soit un facteur 3 entre la fréquence de transition à 295K et celle à 340K.

L'interprétation de la fréquence de transition f_t reste sujet à discussion, certaines études la considèrent comme une fréquence de saut [77–79] mais d'autres publications montrent que cette interprétation est inappropriée [76, 80].

Variation de l'exposant s : L'exposant s de la loi de puissance est extrait du comportement à hautes fréquences de la conductivité (FIG. 2.18). La FIG. 2.22 montre l'exposant s extrait de l'ajustement de l'Eq. 2.6 (FIG. 2.18) pour les composites PBLG1-4 en fonction de la température (295K-340K).

Tous les échantillons présentent une diminution de l'exposant s en fonction de la température à

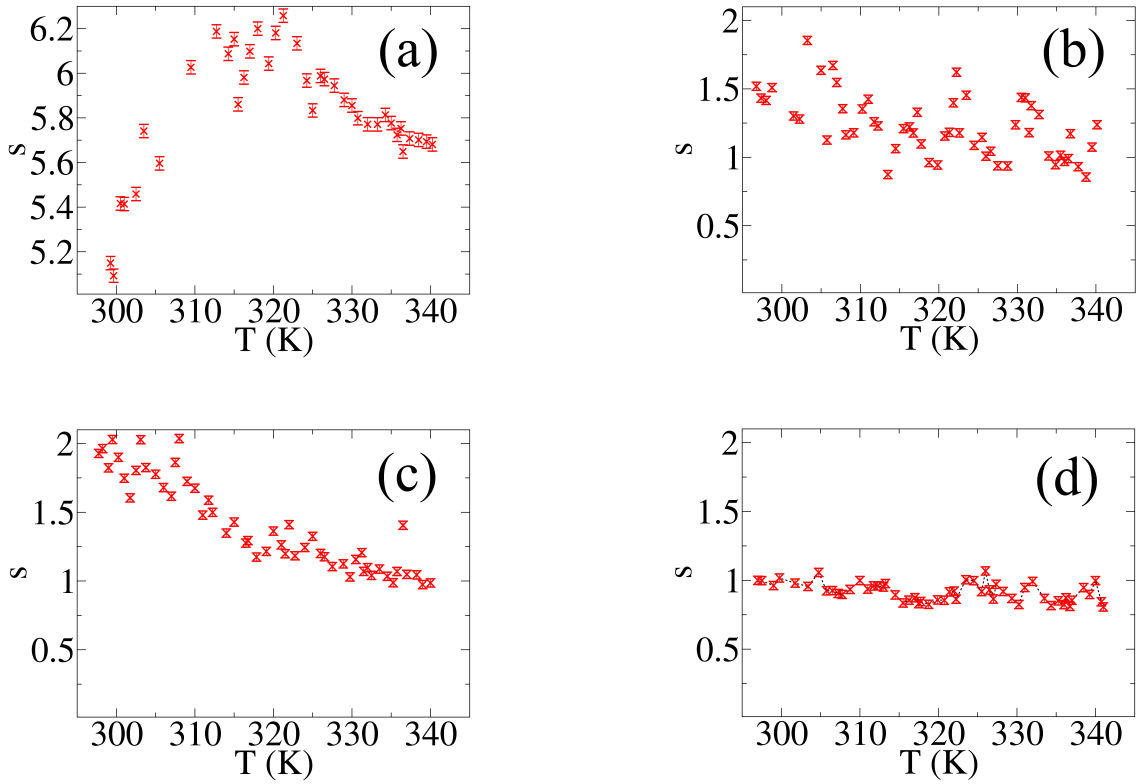

FIGURE 2.22 – (a) (b) (c) (d) Exposant s de la loi de puissance extrait de la conductivité hautes fréquences σ_{AC} des échantillons PBLG1, PBLG2, PBLG3, PBLG4 en fonction de la température (295K-340K).

l'exception du PBLG1 (FIG 2.22(a)). En effet, de 300K à 315K, s augmente de 5 à 6, puis diminue à partir de 320K et semble tendre vers 5.6. L'exposant s pour le PBLG1 (l'échantillon présentant les chaînes de PBLG les plus courtes et le plus désordonné) est bien plus élevé que pour les composites PBLG2-4 qui sont proches de 1 à 2.

Ces valeurs de s sont plus élevées que celles prévues par la loi universelle empirique de Jonscher, où l'exposant s est traité comme une constante inférieure à 1. La loi de Jonscher est une loi empirique et ne fait pas foi dans la communauté scientifique. En effet, selon Papathanassiou [19], il n'y a pas d'argument physique qui impose $s < 1$. De plus, des études expérimentales mettent en évidence des valeurs de s supérieures à 1 [81].

Le comportement particulier du PBLG1 est en accord avec la FIG 2.21 qui montre deux mécanismes impactant la conductivité du PBLG1, (*i.e.* la diminution de $\sigma(\omega)'$ autour de 1 MHz et le comportement en loi de puissance. De plus, la valeur s fluctue sur une gamme relativement large (5 à 6).

D'autre part Papathanassiou [19] montre que la loi de puissance de Jonscher n'est pas valide à partir d'une certaine fréquence seuil, et que l'exposant s peut dépendre de la fréquence. Comme le montre la FIG. 2.23 ((d) (e) (f)) [19], la loi de puissance universelle de Jonscher [18] s'applique jusqu'à une fréquence seuil, autour de 10^6 Hz, à partir de laquelle on voit apparaître un phénomène de saturation.

I.5.2 Conductivité en fonction de la tension DC appliquée :

La FIG. 2.24 montre le comportement de la conductivité réelle σ' en fonction de la tension DC appliquée pour les différents échantillons PBLG1-4. La tension appliquée a tendance à augmenter la conductivité statique σ_{DC}. Nous remarquons que la variation de la conductivité des PBLG1-4 est d'environ 10%. Le PBLG1 présente une certaine irrégularité : $\sigma_{DC} \simeq 10^{-2}$ S/m à 0.75V et $\sigma_{DC} \simeq 4.10^{-3}$ S/m aux autres tensions.

La tension de polarisation DC a également un impact sur la région dispersive AC. En effet, la FIG. 2.24

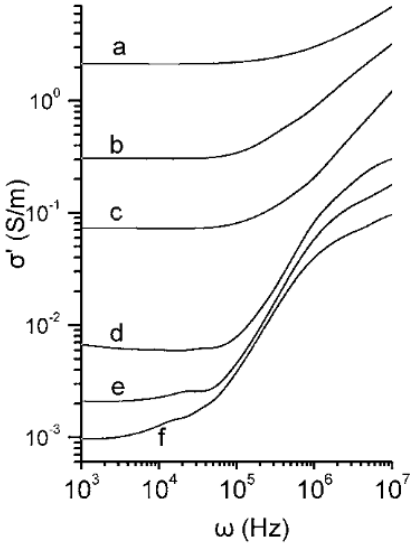

FIGURE 2.23 – Partie réelle σ' de la conductivité en fonction de la fréquence angulaire : (a) polyaniline conducteur, (b) 10% zéolite 90% polypyrrole conducteur, (c) 20% polypyrrole conducteur 80% polyaniline, (d) (e) (f) polypyrrole conducteur pour différent degrés de dopage. Extrait de [19].

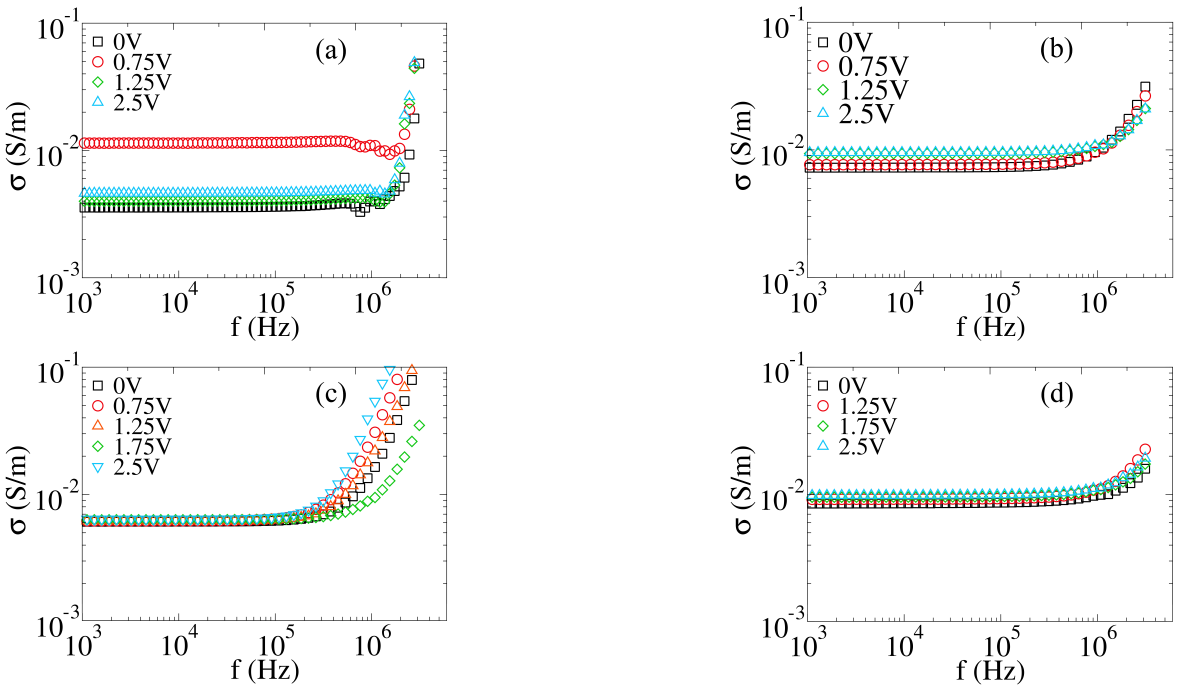

FIGURE 2.24 – Spectres de la conductivité réelle σ' des échantillons PBLG1 (a), PBLG2 (b), PBLG3 (c), PBLG4 (d) pour des tensions appliquées de 0V à 2.5V à 300K.

(c) montre que l'application de la tension DC déplace la fréquence f_t de transition de l'échantillon PBLG3 vers les basses fréquences. Inversement, le PBLG2 présente un décalage de la fréquence de transition vers les hautes fréquences lorsque la tension DC augmente (FIG. 2.24 (b)). Ces observations ne permettent pas de conclure sur un comportement systématique de la conductivité σ_{AC} en fonction de la tension appliquée.

La FIG. 2.25 montre les 4 composites PBLG1-4 à 2.5V. Le PBLG3 présente un comportement intéressant, nous observons un point d'inflexion après la fréquence de transition et le début d'un plateau de saturation de la conductivité à hautes fréquences, comme précédemment montré FIG. 2.23 [19]. Cette saturation de la conductivité à hautes fréquences n'est en aucun cas prévue par la loi de puissance de Jonscher. Nous obtenons là une indication supplémentaire qui montre que la loi de Jonscher ne rend

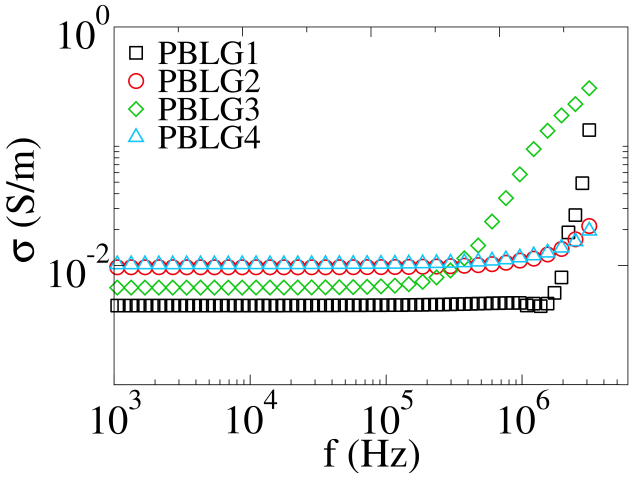

FIGURE 2.25 – Conductivité σ' des PBLG1-4 à 300K et à 2.5V de tension DC. Le PBLG3 présente un début de saturation à hautes fréquences.

pas compte de tous les comportements et que l'approche de Papathanassiou [19] est à considérer avec attention.

Cette saturation n'est pas observée pour les autres échantillons de PBLG-PtNPs. En effet, à 300K, la fréquence de transition du PBLG3 étant plus faible que celle des autres échantillons, elle rend possible l'observation du début de la saturation. Pour conforter l'existence d'un plateau à hautes fréquences du PBLG-PtNPs, il est nécessaire d'étendre la gamme au-delà de 10 MHz et jusqu'à quelques GHz. De telles mesures devront être réalisées à l'aide d'un analyseur de réseau.

Exposant s en fonction de la tension appliquée : La FIG. 2.26 montre l'exposant s des différents composites PBLG1-4 en fonction de la température et à différentes tensions DC (0V à 2.5V).

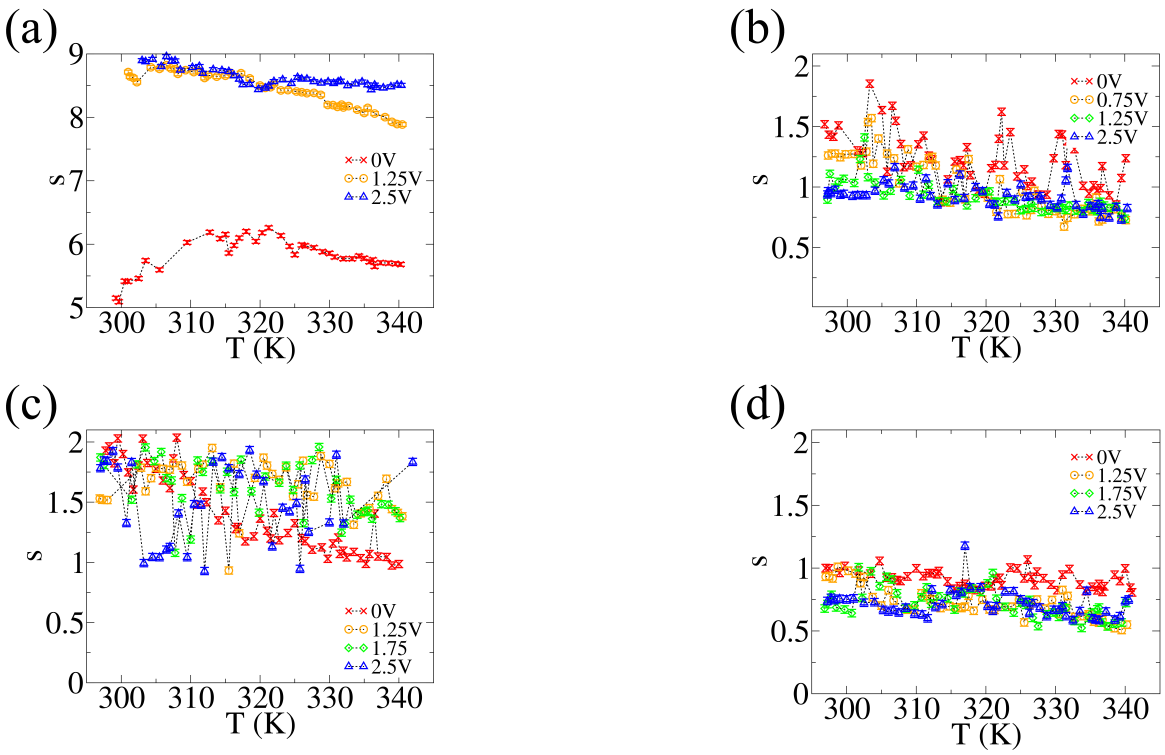

FIGURE 2.26 – Exposant s en fonction de la température (295K-345K) des échantillons PBLG1 (a), PBLG2 (b), PBLG3 (c), PBLG4 (d) pour des tensions appliquées de 0V à 2.5V.

Lorsque la tension de polarisation augmente, la tendance observée est une diminution de s. En effet, à 2.5V de tension continue, l'exposant s du PBLG2 et PBLG4 devient inférieur à 1. L'échantillon PBLG4 présente la valeur de s la plus faible (entre 0.5 et 1) et qui varie très peu en fonction de la température (10% à 2.5V de tension de polarisation).

D'autre part, le comportement du PBLG1 est assez différent et semble refléter la présence des deux mécanismes de conduction évoquées plus haut. Sans tension continue appliquée, le premier mécanisme, à basse température, augmente la valeur de s, tandis que le second mécanisme la diminue. Nous observons que le phénomène à basse température (< 320K) n'est plus présent lorsqu'une tension de polarisation est appliquée à l'échantillon. Il semble que la polarisation DC inhibe l'apparition de ce premier mécanisme, ce qui se traduit par une valeur de s beaucoup plus importante à basse température (diminution de 9 à 8).

Dans la suite, nous nous intéresserons au matériau granulaire C12-AuNPs. Ce matériau sera également caractérisé par la technique de spectroscopie d'impédance. En particulier, nous étudierons la réponse optique de ces assemblées de nanoparticules d'or soumises à une excitation laser.

II C12-AuNPs

II.1 Synthèse chimique des NPs d'or

Les chimistes de Nanotech (LPCNO) ont synthétisé une dispersion colloïdale de NPs d'or sphériques de 7 nm et 14 nm dans du toluène à une concentration de 2×10^{15} NPs/ml suivant le protocole de Hiramatsu et Osterloh (FIG. 2.27) [82]). La FIG. 2.27 montre l'évolution du diamètre des nanoparticules d'Au en fonction de la durée de la synthèse. Durant la première phase : la nucléation, les atomes d'or se regroupent en créant des germes d'une taille inférieure au nm. Suit la phase de croissance [83] durant laquelle l'or s'agglomère autour des germes déjà existants pour former des nanoparticule dont la taille dépend du temps de réaction (FIG. 2.27). Les nanoparticules de 14 nm correspondent aux seuil de saturation de la phase de croissance, et celles de 7 nm à un arrêt de la synthèse après 600 secondes. Le temps de réaction est contrôlé par l'immersion de l'échantillon dans de l'éthanol refroidi par glace. La dispersion en taille des nanoparticules est environ inférieure ou égale 10% du diamètre moyen.

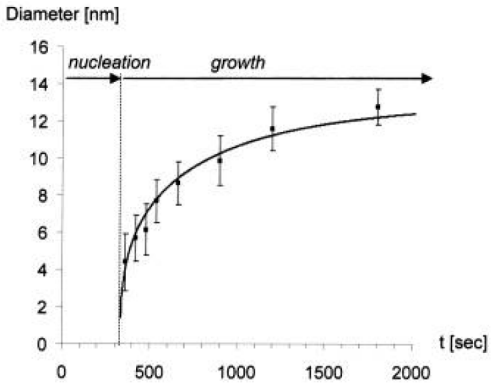

FIGURE 2.27 – Dynamique de croissance de la taille des nanoparticules d'Au dans du toluène à 380K. Extrait de [82].

II.2 Fabrication d'une jauge de contrainte à NPs d'or

Le schéma de fabrication des jauges est présenté FIG. 2.28. Des électrodes d'or interdigitées ont été fabriquées sur un film de polyimide de 125 µm par photolithographie laser (FIG. 2.28 (a) (b) (c)). Une couche d'or de 50 nm d'épaisseur a ensuite été déposée sur toute la surface du substrat par pulvérisation par faisceau d'ions IBS-E [84].

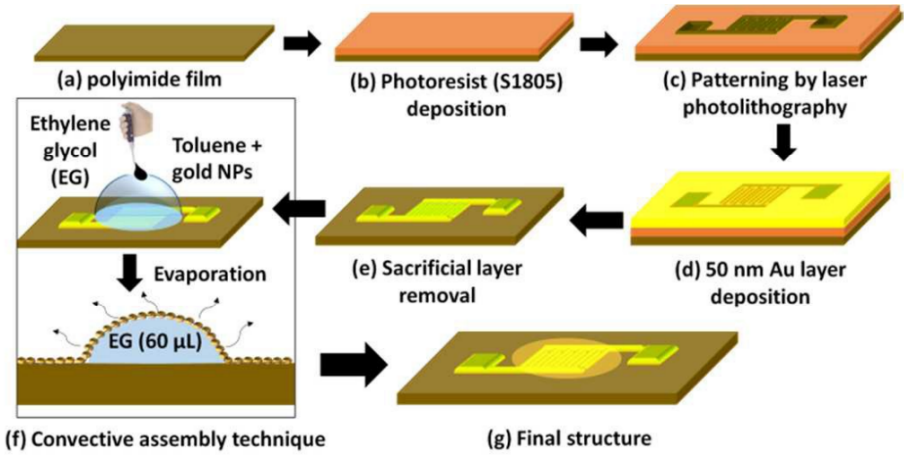

FIGURE 2.28 – Procédé de fabrication d'une jauge de contrainte à nanoparticules d'or. Extrait de [15].

Un peigne d'électrodes interdigitées d'une surface de 1 mm^2 est obtenu (FIG. 2.28 (d) (e)). Celui-ci est

composé de 50 paires d'électrodes de 1 mm de longueur avec une distance inter-électrodes de 5 µm (FIG. 2.29 (a)). Le composite étudié est un matériau granulaire donc présentant des effets résistifs et capacitifs. La surface de contact électrode/nanoparticules est choisie grande devant la distance inter-électrodes, cela permet de diminuer la résistance et d'augmenter la capacité du système, et ainsi d'atteindre des capacités et résistances mesurables par les jauges de contrainte [15, 16].

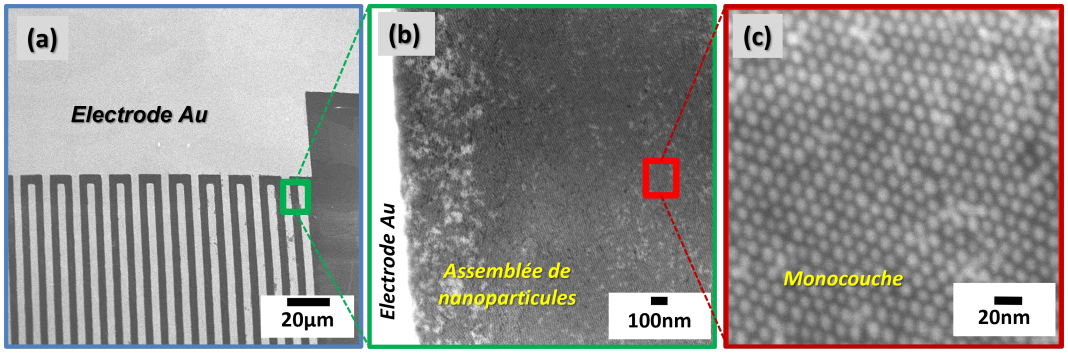

FIGURE 2.29 – (a) Peignes interdigités avec électrode d'Au en clair et assemblée de nanoparticule d'Au en sombre. (b) Agrandissement sur l'assemblée de nanoparticules. (c) Image MEB de l'assemblée de nanoparticules.

Une gouttelette de 19 µL d'une suspension colloïdale de NP d'or est déposée sur une solution de 60 µL d'éthylène glycol (EG) fixée à un substrat de levier de surface. L'utilisation de l'EG au lieu de l'eau améliore l'ordre à longue distance des nanoparticules d'or en raison de sa viscosité élevée et de sa vitesse d'évaporation lente [2, 84]. La FIG. 2.28 (f) montre le processus d'évaporation des NPs d'or qui s'organisent en réseau à la surface des gouttelettes d'EG. Les gouttelettes d'EG s'évaporent pendant 24 heures à 324K. Ainsi, le réseau de NPs d'or est transféré à la surface du substrat. Les FIG. 2.29 (a) et (b) montrent que les NPs d'or couvrent bien toute la zone active du dispositif. Enfin, la FIG. 2.29 (c) présente une image de microscopie électronique à balayage (MEB) sur laquelle nous remarquons bien l'auto-organisation des nanoparticules en réseau hexagonal et en une monocouche. La présence de 2 ou 3 monocouches est également observée à certains endroits de l'échantillon, mais ces zones sont rares.

II.3 Dispositif expérimental

Les mesures de spectroscopie d'impédance ont été réalisées sur deux échantillons de C12-AuNPs, l'un composé de nanoparticules d'or de 7 nm de diamètre, et l'autre de 14 nm de diamètre (FIG. 2.30). Les mesures de spectroscopie d'impédance ont été réalisées avec le même dispositif que celui utilisé pour les mesures sur le PBLG-PtNPs. La température de l'échantillon est contrôlée par chauffage mais également par refroidissement.

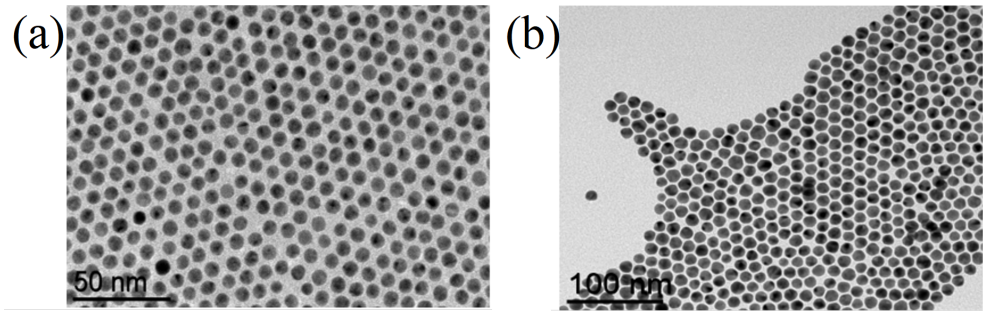

FIGURE 2.30 – Images MET d'assemblées de AuNPs de 7 nm (a) et 14 nm de diamètre (b).

Afin de sonder leurs propriétés plasmo-électroniques, les assemblées de nanoparticules ont été excitées optiquement par un faisceau laser continu de longueur d'onde 405 nm, 532 nm et 640 nm. Le laser est

injecté dans une fibre optique montée sur la testeuse sous pointe et focalisé en sortie de manière à avoir un éclairement uniforme de 1 mm^2 correspondant à la surface totale de l'assemblée de nanoparticules. Les mesures ont été effectuées à des intensités laser comprises entre 0 et 1.7 W/cm^2, bien en dessous du seuil de dégradation du matériau (supérieur à 10 kW/cm^2) [51].

II.4 Spectroscopie d'impédance, effet de la température

II.4.1 Apparition de diagrammes de Nyquist "depressed"

La FIG. 2.31 (a) présente sous forme de diagrammes de Nyquist les mesures d'impédance du composite C12-AuNPs (7nm) en fonction de la température. À l'instar de ce que nous avons observé sur l'échantillon PBLG-PtNPs, nous remarquons que l'impédance du C12-AuNPs décroit lorsque la température augmente. À basses fréquences, celle-ci est de l'ordre de 30 MΩ à 265K et atteint un peu moins de 20 MΩ à 337K, soit une diminution en résistance de 30%. Cette évolution en température est caractéristique des matériaux isolants en comparaison aux matériaux métalliques. Les particules d'or étant conductrices, la diminution de la résistance en fonction de la température est donc liée au fait que le C12 impose une barrière tunnel suffisante pour isoler les nanoparticules d'or. En effet, les molécules de C12 isolantes forment une barrière tunnel pour le transfert des porteurs de charge entre les nanoparticules d'or [16]. Le passage des porteurs s'améliore de fait avec l'augmentation de la température.

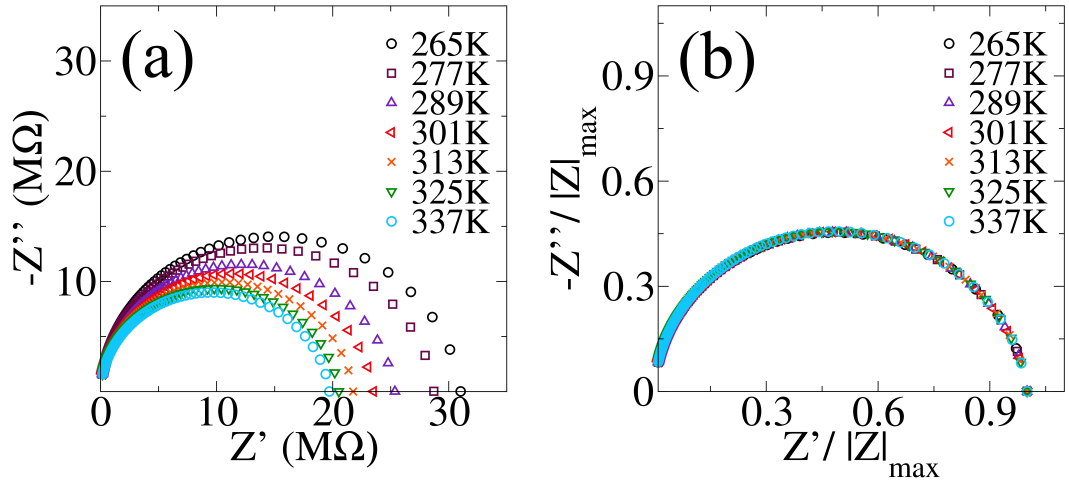

FIGURE 2.31 – (a) Diagrammes de Nyquist (*i.e.* $-Z''$ vs Z') du C12-AuNPs (7nm) pour des températures variant de 265K à 337K et (b) les diagrammes de Nyquist normalisés correspondant.

De plus, nous remarquons sur FIG. 2.31 (a) à 265K que $Z'_{max} = 31$ MΩ et $-Z''_{max} = 14$ $M\Omega$. Cela signifie que les diagrammes de Nyquist ne sont pas des demi-cercles parfaits, ils sont dits "depressed" car $-Z''_{max}/Z'_{max} < 0.5$. La FIG. 2.31 (b) décrit la forme normalisée par $|Z|_{max}$ des diagrammes de Nyquist correspondant. Cette représentation permet de visualiser plus facilement la forme des diagrammes. Nous remarquons sur la FIG. 2.31 (b) que la forme des diagrammes de Nyquist est indépendante de la température. Aux basses fréquences nous avons $Z'/|Z|_{max} = 1$ donc $|Z|_{max} = Z'_{max}$ et $Z''/|Z|_{max} = Z''/Z'_{max} = 0.45$.

La conséquence de cet écrasement des demi-cercles est que nous ne pouvons plus modéliser les données expérimentales par un circuit électrique équivalent composé d'une résistance et d'une capacité en parallèle, ce dernier décrivant un diagramme de Nyquist en demi-cercle parfait :

$$(Z' - |Z|_{max})^2 + Z''^2 = (|Z|_{max}/2)^2 \tag{2.11}$$

La FIG. 2.32 montre le spectre de $-Z''$ pour des températures comprises entre 265K et 337K. Comme dans le cas du PBLG-PtNPs, la position du pic de relaxation se déplace vers les hautes fréquences lorsque

la température augmente. Celle-ci est de 50 kHz à 265K et atteint 80 kHz à 337K. La valeur maximale de $-Z''$ est de 14 MΩ à 265K et de 9 MΩ à 337K. Ce pic de relaxation ne peut simplement être décrit par une lorentzienne unique centrée sur une fréquence $f_c = \frac{1}{2\pi RC}$, ce qui revient à dire que le diagramme de Nyquist correspondant est "depressed".

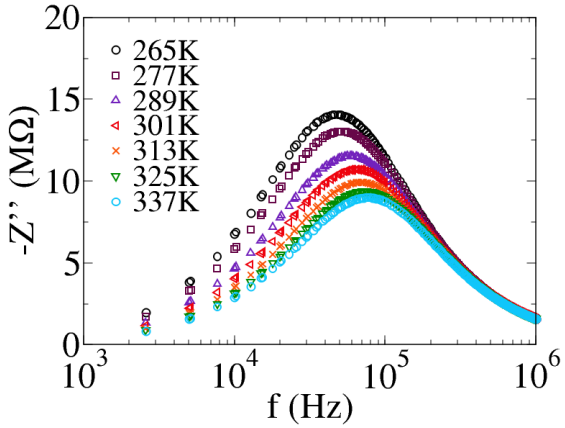

FIGURE 2.32 – Partie imaginaire de l'impédance $-Z''$ en fonction de la fréquence du C12-AuNPs (7nm) pour des températures variant de 265K à 337K.

En effet, le modèle électrique décrivant ces demi-cercles "depressed", et le spectre de $-Z''$, est composé d'une distribution continue de circuits $R_i||C_i$ en série. À chaque circuit $(R_i||C_i)$ (FIG. 2.33) est associé un temps de relaxation $\tau_i = R_iC_i$. Le système est ainsi décrit par une distribution des temps de relaxation et dont l'impédance s'exprime comme [85] :

$$Z(\omega) = R_s + R_{tot}\int_0^\infty \frac{g(\tau)}{1+j\omega\tau}d\tau \tag{2.12}$$

Avec R_s la résistance série de contact, R_{tot} est la résistance totale mesurée à basses fréquences et $g(\tau)$ la distribution normalisée des temps de relaxation où $\int_0^\infty g(\tau)d\tau = 1$. Enfin, les bornes de l'intégrale peuvent être réduites aux temps correspondant à la gamme de fréquence étudiée. La distribution $g(\tau)$ peut ainsi être calculée numériquement.

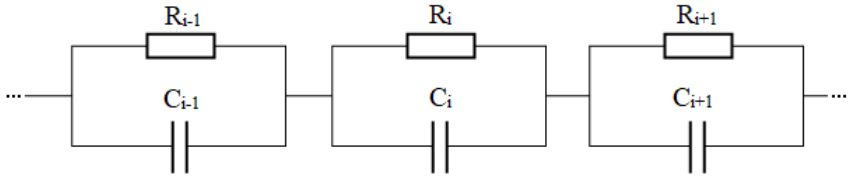

FIGURE 2.33 – Circuit électrique équivalent d'une distribution continue de circuits $R||C$.

Les cercles "depressed" sont ainsi la conséquence de la distribution $g(\tau)$ des temps de relaxation conduisant à une distribution des diagrammes de Nyquist dont la résultante est un demi-cercle "depressed". Nous expliquons ce comportement par la dispersion en taille (10%) et en position des nanoparticules d'or, entrainant de facto une dispersion des paramètres R et C et donc du temps de relaxation τ.

II.4.2 Apparition d'une impédance de Warburg sur C12-AuNPs (14nm)

Comme pour le C12-AuNPs (7nm), le composite C12-AuNPs (14nm) présente des demi-cercles "depressed" (FIG. 2.34). Pour ces deux assemblées, le système électrique équivalent est décrit par une distribution de circuits RC parallèle.

La FIG. 2.34 (a) montre l'impédance du composite C12-AuNPs (14nm) en fonction de la température. La décroissance de l'impédance avec l'augmentation de la température est une fois de plus observée sur

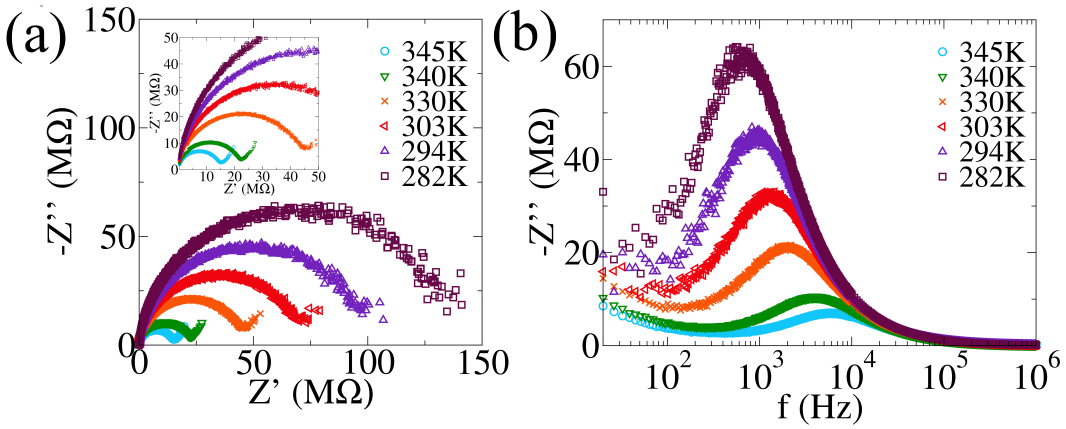

FIGURE 2.34 – (a) Diagrammes de Nyquist (*i.e.* $-Z''$ vs Z') du C12-AuNPs (14nm) pour des températures variant de 282K à 345K et (b) spectres de $-Z''$ correspondant.

le composite C12-AuNPs (14nm), confirmant le caractère diélectrique du matériau. À basses fréquences, l'impédance mesurée est d'environ 130 MΩ à 282K contre 15 MΩ à 345K, nous observons donc une diminution de l'impédance de près d'un ordre de grandeur. Ainsi, l'assemblée de nanoparticules d'or de diamètre moyen 14 nm est bien plus sensible à la variation de température que celle de 7 nm (30 % de variation).

De plus, la FIG. 2.34 (a) montre un comportement aux basses fréquences qui diffèrent du PBLG-PtNPs et du C12-AuNPs de 7 nm. En effet, nous observons un redressement des diagrammes de Nyquist pour les températures 294K à 345K (FIG. 2.34 (a)). Ce redressement se traduit par une augmentation de $-Z''$ sur la partie basses fréquences des diagrammes de Nyquist. Lorsque la température augmente ce phénomène de redressement devient plus marqué. Les mesures d'impédance à 282K ne montrent pas un redressement clair du diagramme de Nyquist à basses fréquences, nous remarquons à cette température une dispersion des données plus importante à basses fréquences car la limite de mesure de l'appareil est de 500 MΩ. Néanmoins, un redressement basses fréquences pourrait exister pour des températures inférieures ou égales à 282K, il serait également possible que ce redressement ait lieu à des fréquences $f < 20$ Hz.

La dépendance fréquentielle de ce comportement basse fréquence est présentée FIG. 2.34 (b) avec $-Z''$ tracée sur la gamme 20Hz-1MHz. Cette figure montre qu'à 294K, le redressement a lieu autour de 65 Hz puis se déplace vers les hautes fréquences pour atteindre 410 Hz à 345K. Nous remarquons également un déplacement du pic de relaxation vers les hautes fréquences. À 294K, la fréquence de relaxation mesurée est de 930 Hz, et de 5.8 kHz à 345K, soit une augmentation d'un facteur 6.3.

Le C12-AuNPs (14nm) présente une propriété nouvelle à prendre en compte : le redressement à basses fréquences. Ce comportement est implémenté dans le modèle électrique par un nouvel élément dans le circuit : l'impédance de Warburg [86-88] :

$$Z_W = \frac{W_0}{\sqrt{i\omega}} \tag{2.13}$$

Où W_0 est homogène à des $\Omega.s^{-\frac{1}{2}}$. L'impédance de Warburg exprime un processus de diffusion basse fréquence des porteurs de charge, car le temps caractéristique de diffusion des porteurs est important devant leur temps de réponse au champ électrique alternatif appliqué.

La FIG. 2.35 montre le circuit électrique équivalent correspondant à un diagramme de Nyquist "depressed" et comprenant un redressement aux basses fréquences du fait du terme en $1/\sqrt{\omega}$ dans l'Eq. 2.13. L'ajout de l'impédance de Warburg Z_W permet de décrire ce phénomène de redressement, l'admittance totale de ce circuit s'écrit :

$$Y(\omega) = \frac{1}{R_{eq} + \frac{W_0}{\sqrt{i\omega}}} + jC_{eq}\omega \tag{2.14}$$

La phase de l'impédance de Warburg Z_W est de 45° donc lorsque $\omega \to 0$ et que Z_W domine l'impédance totale, nous obtenons $Z(\omega) = R + Z_W$. Cela décrit l'angle à 45° formé par l'impédance aux basses fréquences comme observé sur la FIG. 2.34. L'introduction de l'impédance de Warburg est intéressante car elle permet de décrire les différentes formes des diagrammes de Nyquist, mais cette étude reste ici uniquement qualitative.

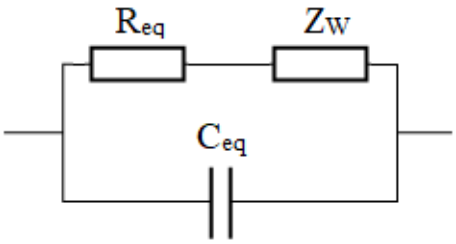

FIGURE 2.35 – Circuit électrique équivalent d'une distribution de circuits $R||C$ comprenant une impédance de Warburg Z_W. R_{eq} et C_{eq} sont des distributions de résistance et capacité.

Les propriétés électriques des composites C12-AuNPs ont été étudiées en fonction de la température. Les paramètres électriques de résistance et de capacité sont désormais décrits par des distributions centrées autour d'une valeur moyenne. Pour le C12-AuNPs (14nm), l'impédance de Warburg est introduite pour décrire le phénomène de redressement basses fréquences. Dans la suite, nous discuterons des mesures de spectroscopie d'impédance sur le C12-AuNPs sous excitation optique.

II.5 Excitation optique

II.5.1 Photoconductance positive

La FIG. 2.36 (a) montre les mesures d'impédance du C12-AuNPs (14nm) sous illumination laser à 532 nm. Les mesures ont été réalisées pour des intensités laser comprises entre 0 W/cm^2 et 1.7 W/cm^2 à 345K, température à laquelle l'effet du redressement de Warburg est bien marqué.

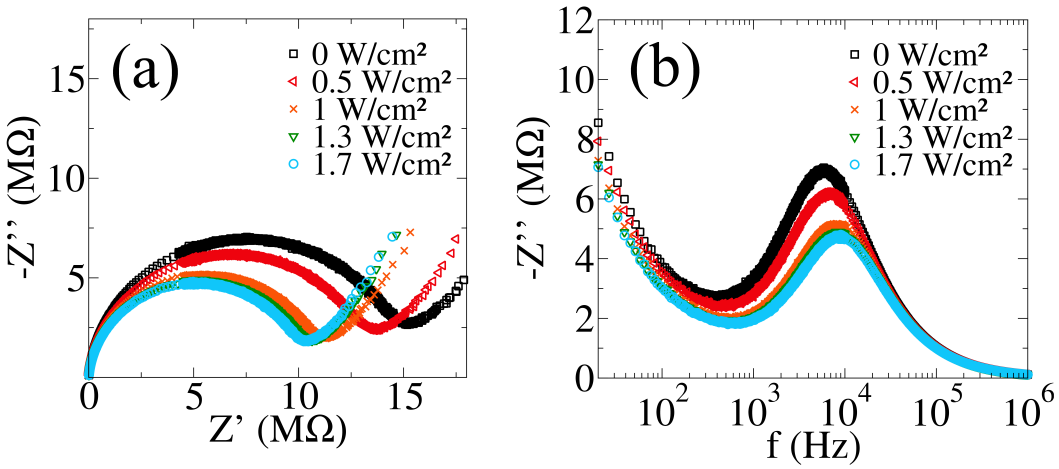

FIGURE 2.36 – (a) Diagrammes de Nyquist (*i.e.* $-Z''$ vs Z') du C12-AuNPs (14nm) en fonction de l'intensité laser et (b) le spectre de $-Z''$ correspondant. La longueur d'onde du laser est de 532nm et la température de 345K.

L'augmentation de l'intensité laser entraine une diminution de l'impédance du composite. À basses fréquences, l'impédance en l'absence d'excitation laser est d'environ 15 MΩ et atteint la dizaine de MΩ à 1.7 W/m^2, ce qui correspond à une diminution d'environ 33%. De plus, nous notons qu'entre 1 W/m^2

et 1.7 W/m^2, la variation d'impédance est de seulement 2 MΩ en accord avec des études précédentes [16] qui ont montré sur des échantillons similaires une saturation de la variation de résistance à partir d'une certaine puissance seuil.

Comme le montre la FIG. 2.36 (b), la position du pic de relaxation observé sur le spectre de $-Z''$ est sensible à l'excitation laser. La fréquence de relaxation associée se décale vers les hautes fréquences lorsque l'intensité laser augmente.

La FIG. 2.36 montre clairement que l'excitation optique modifie les propriétés de transport de charges dans l'assemblée de nanoparticules. Cet effet photo-induit est pris en compte par l'introduction d'un terme de photoconductance G_{photo} qui vient compléter le circuit électrique macroscopique modèle discuté précédemment (FIG. 2.37). La photoconductance s'exprime comme [16] :

$$G_{photo} = k_{photo}(\lambda) I_{laser} \tag{2.15}$$

Avec I_{laser} l'intensité laser en $\frac{\text{kW}}{\text{cm}^2}$ et k_{photo} un facteur de conversion photon/électron en $\frac{\text{S.cm}^2}{\text{kW}}$. Cette photoconductance est dite positive car elle décrit une augmentation du courant dans l'assemblée de nanoparticules. La relation de proportionnalité entre G_{photo} et I_{laser} est valide pour des intensités laser inférieures à un certain seuil ($I_{laser} < \text{kW/cm}^2$). Dans le cas d'intensités laser plus importantes, les effets photo-thermiques doivent être considérés [51] (voir chapitre 1).

Finalement, le modèle électrique complet prenant en compte une distribution des temps de relaxation (Nyquist "depressed"), l'effet de redressement Warburg, ainsi que l'excitation optique est schématisé FIG. 2.37.

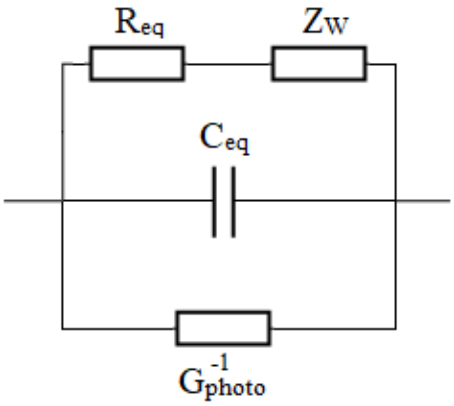

FIGURE 2.37 – Circuit électrique équivalent d'une distribution de circuits $R||C$ comprenant une impédance de Warburg Z_W et sous excitation laser. R_{eq} et C_{eq} sont des distributions de résistance et capacité, et G_{photo}^{-1} l'inverse de la photoconductance.

À l'inverse de ce que nous venons de voir, certains échantillons de C12-AuNPs (7nm) montrent une diminution du courant lorsqu'ils sont soumis à une excitation laser, nous allons à présent discuter de ce comportement atypique sur ce type d'assemblée.

II.5.2 Photoconductance négative

Des mesures d'impédance sous excitation laser (532nm) (de 0 W/cm^2 à 1.15 W/cm^2) ont été réalisées à 298K sur le C12-AuNPs (7nm) avant et après un recuit à 345K, pendant 15 min (FIG. 2.38).

Avant recuit, l'impédance diminue lorsque l'intensité laser augmente (FIG. 2.38 (a)), comme observé sur le C12-AuNPs (14nm). À basses fréquences, la résistance est d'environ 2 MΩ sans excitation laser et diminue jusqu'à 1 MΩ à 1.15 W/cm^2. Cela correspond à une variation de 50%. L'excitation laser entraîne l'apparition d'un photo-courant dans l'assemblée pouvant être modélisé par l'ajout d'un terme de photoconductance positive. Un recuit à 345K de l'échantillon a ensuite été effectué.

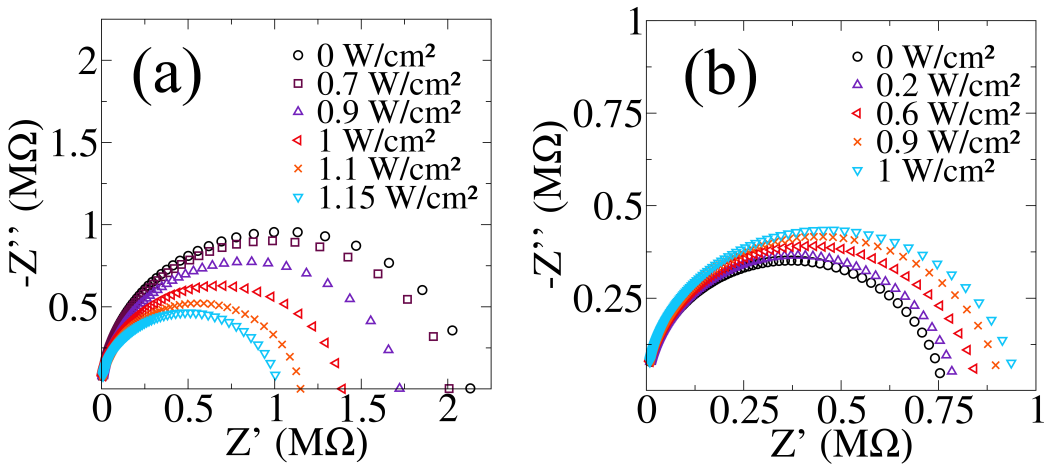

FIGURE 2.38 – Diagrammes de Nyquist (*i.e.* $-Z''$ vs Z') du C12-AuNPs (7nm) en fonction de l'intensité laser à 298K (a) et après recuit à 345K (b). La longueur d'onde du laser est de 532nm. Les flèchent traduisent l'évolution des demi-cercle ("depressed") lorsque l'intensité laser augmente.

Les mesures d'impédances réalisées après recuit, montrent au contraire une augmentation de l'impédance lorsque l'intensité laser augmente (FIG. 2.38 (b)). À 0 W/cm^2 la résistance basse fréquence est de 0.75 MΩ et atteint environ 0.9 MΩ à 1 W/cm^2, d'où une augmentation de l'impédance de 20%. Il doit également être décrit par une photoconductance cette fois ci négative. Pour rendre compte de la diminution du photo-courant, cette nouvelle photoconductance ne peut avoir comme expression l'Eq. 2.15 dans laquelle k_{photo} et I_{laser} sont des grandeurs positives.

Cette réponse de l'assemblée à l'excitation laser peut paraître surprenante, car elle ne correspond pas au comportement habituel des nanoparticules d'or et ligands C12 soumis à une excitation laser aux fréquences optiques. Mais, un tel comportement a déjà été observé dans des matériaux composites [53]. Cela se traduit par l'ajout d'un terme de photoconductance négative dans le circuit électrique équivalent FIG. 2.39. Compte tenu que ce phénomène est apparu après un recuit thermique, il semble donc davantage lié à des modifications de la conformation des ligands C12. C'est la première fois que les phénomènes de photoconductance positive et négative sont observés sur un même échantillon de C12-AuNPs.

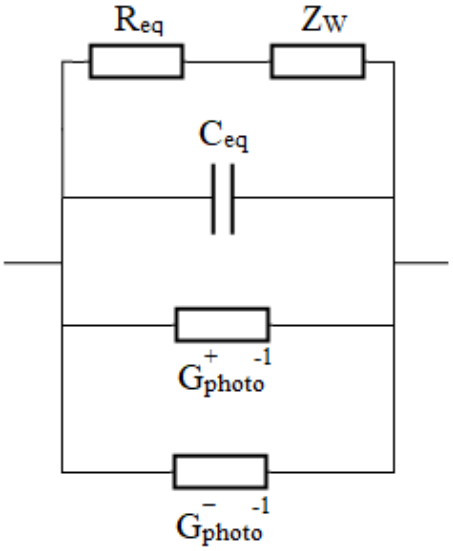

FIGURE 2.39 – Circuit électrique équivalent d'une distribution de circuits $R||C$ comprenant une impédance de Warburg Z_W et sous excitation laser. R_{eq} et C_{eq} sont des distributions de résistance et capacité, et $G_{photo}^{-\,-1}$ (respectivement $G_{photo}^{+\,-1}$) l'inverse de la photoconductance négative (respectivement positive).

Ainsi, les expériences montrent qu'il peut exister deux mécanismes de photoconductance en compéti-

tion :

— Une photoconductance positive qui augmente le courant.

— Une photoconductance négative qui le diminue.

La discussion de ces mécanismes et leur importance relative seront présentées au chapitre 4.

Conclusion

Dans ce chapitre expérimental nous avons étudié les propriétés de transport de charges en régime dynamique de deux matériaux composites : PBLG-PtNPs et C12-AuNPs. Les mesures d'impédance nous ont permis de mettre en évidence l'impact de l'organisation par la présence de nanoparticules de Pt sur la conductivité du matériau ainsi que le caractère dipolaire des phénomènes de relaxation diélectrique. La conductivité dynamique du PBLG-PtNPs a été comparée à la loi de puissance proposée par Jonscher et al.

Les mesures de spectroscopie d'impédance nous ont permis d'extraire plusieurs modèles électriques équivalents. Dans le cas du PBLG-PtNPs, un simple modèle RC parallèle est suffisant pour décrire la conductivité dynamique et la relaxation diélectrique. Ce modèle se traduit par des diagrammes de Nyquist sous forme de demi-cercles parfaits.

En revanche, les diagrammes de Nyquist issus des mesures de spectroscopie d'impédance sur le C12-AuNPs ne présentent pas de demi-cercles parfaits. En effet, le temps de relaxation diélectrique du C12-AuNPs (7nm) n'est pas unique mais suit une distribution statistique qui reste à déterminer. Cette distribution est responsable du caractère "depressed" des diagrammes de Nyquist. De plus, l'échantillon de C12-AuNPs (14nm) montre un redressement des diagrammes de Nyquist à basse fréquence pris en compte dans le modèle électrique équivalent par l'ajout de l'impédance de Warburg.

Enfin, les mesures de spectroscopie d'impédance sous excitation optique ont fait émerger deux types de réponse. Une photoconductance positive qui augmente le courant dans l'assemblée. Une photoconductance négative qui au contraire le diminue. La photoconductance totale est ajoutée comme nouveau paramètre électrique en parallèle dans le circuit équivalent.

Les mesures d'impédance ont été réalisées sur des systèmes macroscopiques, les composants électriques du circuit équivalent sont par conséquent des éléments macroscopiques. Nonobstant, les différents phénomènes observés sont d'origine nanoscopique. Il est donc intéressant de comprendre comment les interactions électriques et optiques à l'échelle nanoscopique font émerger des comportements à l'échelle macroscopique mesurables par spectroscopie d'impédance. Pour y répondre, nous verrons dans le chapitre suivant comment simuler les propriétés de transport et de plasmo-électronique d'assemblées de nanoparticules de plusieurs centaines de nm, en partant des propriétés locales à l'échelle nanoscopique. L'objectif des simulations numériques est de combler le "gap" entre les échelles nanoscopique et macroscopique et de fournir une base générique de modélisation des propriétés de transport de charges dans les assemblées de nanoparticules. Nous montrerons que les simulations numériques peuvent également nous fournir des informations très importantes à l'échelle mésoscopique. Ces simulations seront effectuées uniquement sur le C12-AuNPs et cela pour plusieurs raisons : le C12-AuNPs présente des propriétés plasmoniques, et les nanoparticules d'or sont distribuées suivant un simple réseau hexagonal (avec désordre).

Chapitre 3

Simulations numériques du transport électronique sur C12-AuNPs

Sommaire

I Modèle électrique d'une nano-jonction 59
- I.1 Hypothèses 59
- I.2 Implémentation numérique 60
- I.3 Résistance R_{ij} de transport tunnel 61
- I.4 Capacité C_{ij} 63
- I.5 Admittance de la nano-jonction 64
- I.6 Résultats de simulations numériques 64

II Étude des effets du désordre 66
- II.1 Différents types de désordre 66
- II.2 Influence du désordre sur l'impédance 67
- II.3 Taux de désordre 69
- II.4 Désordre et taille de réseau 71

III Modèle analytique et chemin de conduction 73
- III.1 Loi de puissance de Jonscher 73
- III.2 Modèle analytique de Papathanassiou et al. 74
- III.3 Confrontation du modèle analytique avec les simulations numériques 75
- III.4 Histogramme des chemins de conduction 78
- III.5 Représentation des chemins de conduction 81

IV Vers l'échelle macroscopique 82
- IV.1 De l'échelle mésoscopique à l'échelle macroscopique 82
- IV.2 Variation de la taille du réseau 83
- IV.3 Étude en température 84

Objectifs

L'objectif de ce chapitre est de modéliser les propriétés de transport électronique d'une assemblée de nanoparticules. Nous avons choisi comme système le C12-AuNPs pour ses propriétés plasmo-électroniques intéressantes.

La première étape est de présenter et de discuter les modèles locaux de résistance et de capacité gouvernant le transport électronique à l'échelle nanométrique. La seconde, est d'introduire un circuit électrique équivalent local décrivant le transport de charges entre deux nanoparticules premières voisines. Le simulateur, implémenté en Scilab, résout le système composé de l'ensemble des circuits électriques locaux en utilisant les lois de Kirchhoff. L'impact de la dispersion en taille et position des nanoparticules sera ensuite étudié. Ce chapitre présente également une méthode permettant le passage de l'échelle de la centaine de nanomètres (mésoscopique) à l'échelle macroscopique (échelle d'un peigne d'électrodes inter-digitées), et donc une confrontation entre modélisation réaliste et mesures. Les propriétés de transport électronique obtenues par simulations numériques seront comparées à l'échelle mésoscopique au modèle analytique de Papathanassiou [19] basé sur les chemins de conduction et à la loi de puissance de Jonscher discutée au chapitre 2. Pour finir, les résultats des simulations numériques seront comparés aux mesures de spectroscopie d'impédance. L'objectif de cette dernière étape est la validation du modèle électrique local et de l'approche permettant de passer de l'échelle nanoscopique à l'échelle macroscopique.

I Modèle électrique d'une nano-jonction

I.1 Hypothèses

Un objectif important de ce travail de thèse est de proposer une approche multi-échelle permettant de décrire les propriétés de transport d'un réseau de nanoparticules entourées de ligands. Dans l'optique de créer un pont entre mesures d'impédance macroscopiques (chapitre 2) et simulations numériques à l'échelle nanoscopique, nous devons définir un modèle électrique local prenant en compte les différents phénomènes physiques de transfert de charges entre deux nanoparticules premières voisines.

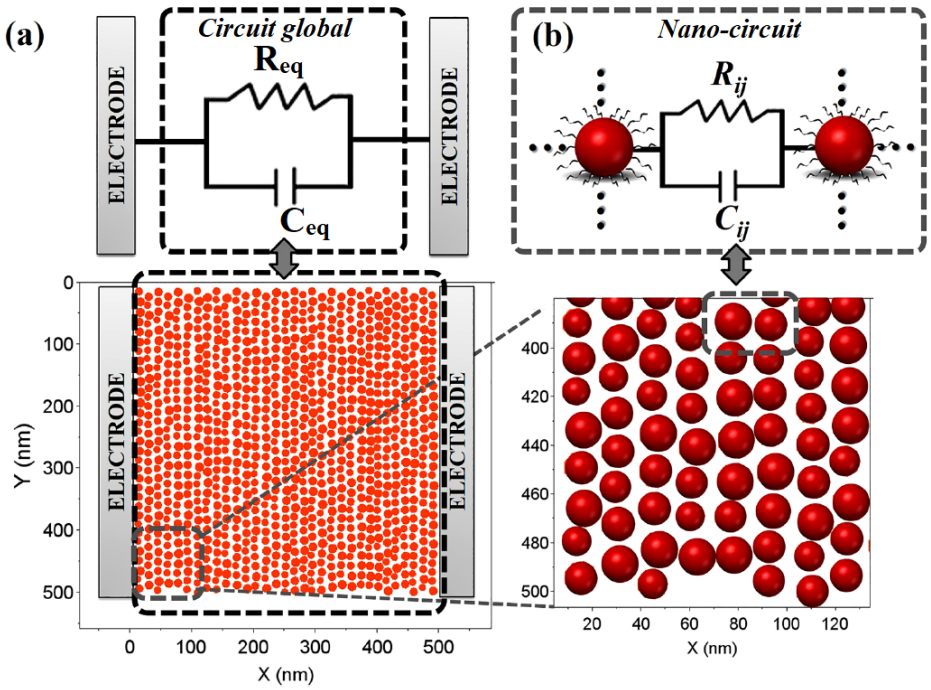

FIGURE 3.1 – (a) Circuit électrique équivalent macroscopique (R, C) et (b) circuit électrique équivalent local (R_{ij}, C_{ij}) entre deux nanoparticules.

Pour cela, nous avons formulé l'hypothèse suivante : Le circuit électrique équivalent local entre une particule i et une particule j est un circuit RC parallèle [16], donc de nature similaire au circuit macroscopique décrit dans le chapitre 2. Ce circuit local est composé d'une résistance R_{ij} et d'une capacité C_{ij} inter-particules définissant ainsi une nano-jonction. La FIG. 3.1 illustre le passage nano/macro entre circuits macroscopique (R_{eq}, C_{eq}) et nanoscopique (R_{ij}, C_{ij})

I.2 Implémentation numérique

Les réseaux sur lesquels ont été effectués les mesures de spectroscopie d'impédance possèdent une surface active de 1 mm^2. Des simulations numériques sur des réseaux de cette taille demanderaient un temps de calcul et des ressources en mémoire vive trop importants. Par conséquent, les simulations doivent être entreprises sur des réseaux relativement petit (environ une centaine de nanomètres) par rapport à l'objet macroscopique de taille millimétrique. Cependant, la taille du réseau simulé ne doit pas être trop petite car le réseau ne serait alors pas représentatif de l'assemblée sur laquelle les mesures ont été réalisées.

Chaque nanoparticule de la FIG. 3.1 est assimilée à un nœud du réseau de nanoparticules. Nous considérons uniquement les jonctions entre les nœuds premiers voisins. Nous souhaitons calculer l'admittance globale du réseau de nanoparticules (FIG. 3.1). Pour cela, nous représentons le comportement électrique du réseau sous la forme d'un circuit équivalent montré FIG. 3.2 [89]. Dans ce circuit, un courant I_i est injecté au nœud i, lui même connecté au nœud j et k et à la masse. L'admittance entre les jonctions des nœuds voisins de i s'écrit χ_{ij} et χ_{ik}, l'admittance du nœud i avec la masse est χ_{i0} :

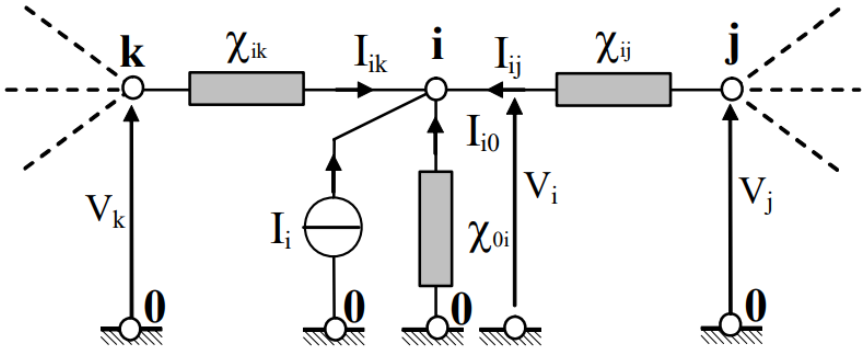

FIGURE 3.2 – Circuit électrique équivalent d'un réseau d'admittances.

Selon les lois de Kirchhoff nous pouvons établir :

$$I_i = -I_{i0} - I_{ij} - I_{ik} \tag{3.1}$$
$$= (\chi_{0i} + \chi_{ij} + \chi_{ik})V_i - \chi_{ij}V_j - \chi_{ik}V_k \tag{3.2}$$
$$= \sum_{l \neq i} \chi_{il}(V_i - V_l) \tag{3.3}$$

À partir de l'Eq. 3.3, nous définissons un vecteur courant $\mathbf{I}$, et un vecteur tension $\mathbf{V}$ ainsi que la matrice des admittances $\mathbf{Y}$. Celle-ci comporte N nœuds et s'écrit :

$$\mathbf{Y} = \begin{bmatrix} \chi_{01} + \sum_{l\neq 1}^{N} \chi_{1l} & -\chi_{12} & \cdots & -\chi_{1N} \\ -\chi_{12} & \chi_{02} + \sum_{l\neq 2}^{N} \chi_{2l} & \cdots & -\chi_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ -\chi_{1N} & -\chi_{2N} & \cdots & \chi_{0N} + \sum_{l\neq N}^{N} \chi_{Nl} \end{bmatrix}$$

Dans cette expression générale de $\mathbf{Y}$, nous considérons les admittances entre le nœud i et l'ensemble des autres nœuds $j \neq i$. Dans la suite nous pouvons considérons uniquement l'admittance entre un noeud i et ses premiers voisins. Cette approximation nous permet de grandement diminuer le nombre de termes dans la matrice $\mathbf{Y}$. Le réseau de la FIG. 3.2, de géométrie hexagonale, montre qu'une particule a en moyenne six premiers voisins. Dans le cas d'un réseau cubique, ce nombre est de quatre.

Ainsi, avec l'approximation des premiers voisins, la matrice des admittances $\mathbf{Y}$ est creuse. Puisque nous disposons des positions (r_i, r_j) des nœuds du réseau, la construction de $\mathbf{Y}$ par les Eq. 3.14 et Eq. 3.18 est triviale. Physiquement, le bilan des courants pour un nœud i n'est lié qu'à la tension des nœuds j adjacents. Il s'agit donc d'interactions locales. La matrice $\mathbf{Y}$ est donc directement reliée à la topographie du réseau de connexions entre nanoparticules [89].

Si la matrice $\mathbf{Y}$ est inversible, nous pouvons calculer la matrice d'impédance $\mathbf{Z}$. Physiquement, la condition d'inversibilité de $\mathbf{Y}$ est validée si il n'existe pas de nœud isolé (*i.e.* sans connexion avec les électrodes). La matrice $\mathbf{Z}$ s'écrit alors :

$$\mathbf{Z} = \mathbf{Y^{-1}} \tag{3.4}$$

L'inversion de $\mathbf{Y}$ donne une matrice pleine. Les éléments diagonaux Z_{ii} représentent les impédances équivalentes de l'ensemble du système vu par le nœud i. Z_{ij} rend compte de l'impact d'un nœud i sur les nœuds $j \neq i$.

Même si $\mathbf{Z}$ et $\mathbf{Y}$ portent les mêmes informations, la représentation $\mathbf{Z}$ donne une vision globale de l'injection d'un courant sur tous les nœuds du réseau.

Une fois la matrice des admittances $\mathbf{Y}$ définie, et avec comme condition initiale l'injection d'un courant I_0 aux nœuds voisins de l'électrode, nous pouvons résoudre le système linéaire suivant :

$$\mathbf{I} = \mathbf{YV} \tag{3.5}$$

La résolution de l'Eq. 3.5 est implémentée en Scilab. Nous obtenons en sortie les éléments du vecteur tension $\mathbf{V}$.

Les simulations numériques s'inscrivent dans une démarche générique dans laquelle nous pouvons introduire n'importe quel modèle physique R_{ij} et C_{ij}. Dans une première description, nous choisirons des modèles simples qui ont par le passé déjà fait leurs preuves expérimentales [16]. Nous complèterons d'ailleurs ces modèles avec la photoconductance locale dans le chapitre 4.

I.3 Résistance R_{ij} de transport tunnel

Des études sur des réseaux 2D désordonnés de AuNPs entourées de molécules organiques ont été réalisées par Müller et al. [25, 90]. Le courant tunnel entre deux nanoparticules de rayon r_0 soumises à une différence de potentiel V et disposées en monocouche est exprimé comme :

$$I_{ij} = \frac{4\pi e}{\hbar} \sum_{i,j} f(E_j - eV)[1 - f(E_i - E_c)] - f(E_i)[1 - f(E_j - eV - E_c)]|T_{ij}|^2 \delta(E_i - E_j) \tag{3.6}$$

Avec e la charge de l'électron, $\hbar$ la constante de Planck réduite, f la distribution de Fermi-Dirac et T_{ij} la matrice de transition tunnel. E_i et E_j représentent les niveaux d'énergie des états électroniques des particules i et j. E_c l'énergie de charge de Coulomb.

La FIG. 3.3 [25] schématise le transport tunnel entre deux nanoparticules i, j. Dans cet exemple, du fait de l'application d'une différence de potentiel V entre les nanoparticules le flux d'électrons sera plus important de la particule i à la particule j. L'énergie E_c est due à la répulsion coulombienne entre charges, elle est calculée selon le modèle d'Abelès [91] :

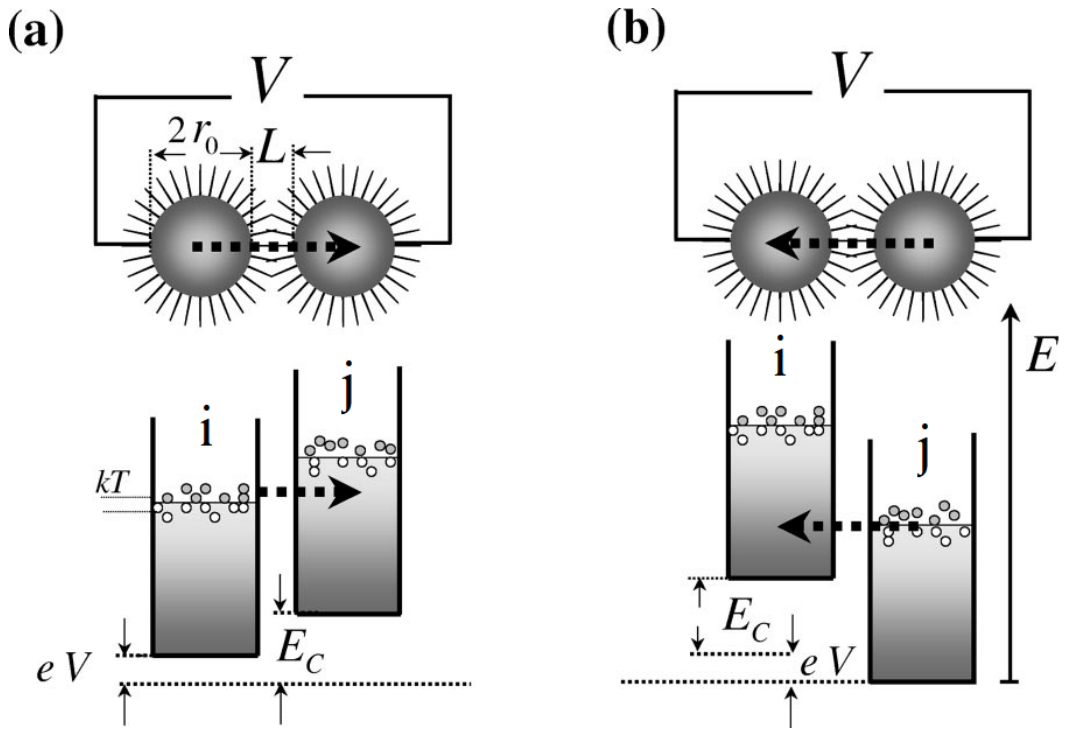

FIGURE 3.3 – Diagramme d'énergie entre deux nanoparticules i, j séparées d'une distance L. Dans le cas (a) (respectivement (b)), l'électron doit avoir une énergie supérieure à $E_c - eV$ (respectivement $E_c + eV$) pour être transféré à la particule voisine j (respectivement i). Extrait de [25].

$$E_c = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{L_{ij}}{r_0(r_0 + L_{ij})} \tag{3.7}$$

Avec L_{ij} la distance entre les particules i et j, r_0 le rayon d'une nanoparticule, ϵ_r la permittivité diélectrique du C12 et ϵ_0 la permittivité diélectrique du vide. Nous remarquons que le transport tunnel dépend de la nature du polymère entourant les nanoparticules d'or. Pour le composite C12-AuNPs de 7 nm de diamètre, en prenant la permittivité relative $\epsilon_r = 2.12$ du C12 et $L_{ij} \simeq 2$ nm, on obtient : $E_c = 35.3$ meV. Cette valeur est comparable à celle obtenue par Müller et al. (13.6 meV) [25] pour des nanoparticules d'or de 8 nm de diamètre enrobées d'un alkanedithiol.

Avec V de l'ordre du mV, nous avons $eV \ll E_c \ll E_f$. Nous pouvons exprimer I_{ij} (Eq. 3.6) en fonction de la conductance tunnel G_{tunnel} :

$$I_{ij} = G_{tunnel} V \tag{3.8}$$

Enfin, pour une barrière énergétique uniforme, nous simplifions la matrice $|T_{ij}|^2 \equiv e^{-\beta L_{ij}}$ [92], et nous pouvons réécrire l'Eq. 3.6 :

$$G_{tunnel} = \frac{4\pi e}{\hbar} e^{-\beta L_{ij}} \frac{1 - (1 - E_c/k_B T) e^{E_c/k_B T}}{(1 - e^{E_c/k_B T})^2} \tag{3.9}$$

Où β (en nm^{-1}) est la constante de décroissance tunnel des électrons, et son inverse $1/\beta$ la longueur de pénétration de l'électron dans la barrière de potentiel formée par le C12. Dans des systèmes dispersés, la distance inter-particules L_{ij} fluctue fortement, ce qui entraine de fortes variations de la conductance des jonctions. Par conséquent, le réseau de nanoparticules peut être décrit selon la théorie de la percolation [25] dans laquelle la conductivité σ s'écrit :

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\xi} \tag{3.10}$$

Nous écrivons l'exposant ξ_{ij} local par :

$$\xi_{ij} = \beta L_{ij} - \ln(\frac{1-(1-E_c/k_BT)e^{E_c/k_BT}}{(1-e^{E_c/k_BT})^2}) = \beta L_{ij} + g(E_c/k_BT) \tag{3.11}$$

Où $g(E_c/k_BT)$ dépend de la température et de l'énergie de Coulomb. Enfin, à basse température nous pouvons simplifier l'Eq. 3.9 par :

$$\xi_{ij} = \beta L_{ij} + \frac{E_c}{k_BT} \tag{3.12}$$

Ainsi, la conductance tunnel entre deux particules s'écrit :

$$G_{tunnel} = G_0 e^{-\xi_{ij}} \tag{3.13}$$

Où G_0 est un terme indépendant de la température. Il est donc possible d'exprimer les résistances locales R_{ij} :

$$R_{ij} = G_{tunnel}^{-1} = R_0 e^{\beta L_{ij} + \frac{E_c}{k_BT}} \tag{3.14}$$

Avec R_0 un terme indépendant de la température correspondant à la résistance tunnel dans la limite où la séparation L_{ij} entre particules est très faible devant β^{-1} (limite contact).

I.4 Capacité C_{ij}

Une nanoparticule possède à la fois une auto-capacité et une capacité géométrique lorsque qu'elle est entourée de nanoparticules voisines. Ces capacités s'ajoutent comme terme capacitif au transport tunnel entre nanoparticules.

La capacité totale C_i d'une particule est liée à l'énergie de charge de Coulomb selon l'expression [15] :

$$E_c = \frac{e^2}{2C_i} \tag{3.15}$$

Nous pouvons estimer la capacité C_i à partir de l'Eq. 3.15 en remplaçant E_c par sa valeur (35.3 meV) trouvée suivant l'Eq. 3.7. Nous obtenons $C_i = 2.26.10^{-18}$ F ce qui est cohérent avec les capacités théoriques d'une nanoparticule dans ce type d'assemblée [93].

Dans le cas d'une particule isolée de rayon r_0, nous pouvons écrire C_i comme égale à la capacité d'une d'une sphère de capacité propre. L'auto-capacité est ainsi égale à :

$$C_i = 2\pi\epsilon_0\epsilon_r r_0 \tag{3.16}$$

De plus, nous prenons en compte les capacités mutuelles entre la nanoparticules i et ses n premiers voisins. Ainsi, la capacité géométrique C_i s'écrit :

$$C_i = 2\pi\epsilon_0\epsilon_r r_0 + \sum_{j\neq i}^{n} C_{ij} \tag{3.17}$$

Pour le calcul de la capacité mutuelle C_{ij} impliquant deux nanoparticules, nous utilisons le modèle de Quinn [60] :

$$C_{ij} = \pi\epsilon_0\epsilon_r r_0 \ln(1 + \frac{r_0}{L_{ij}}) \tag{3.18}$$

Grâce aux résistances et capacités locales, nous pouvons à présent construire le circuit électrique équivalent local $R_{ij}||C_{ij}$ (FIG. 3.4).

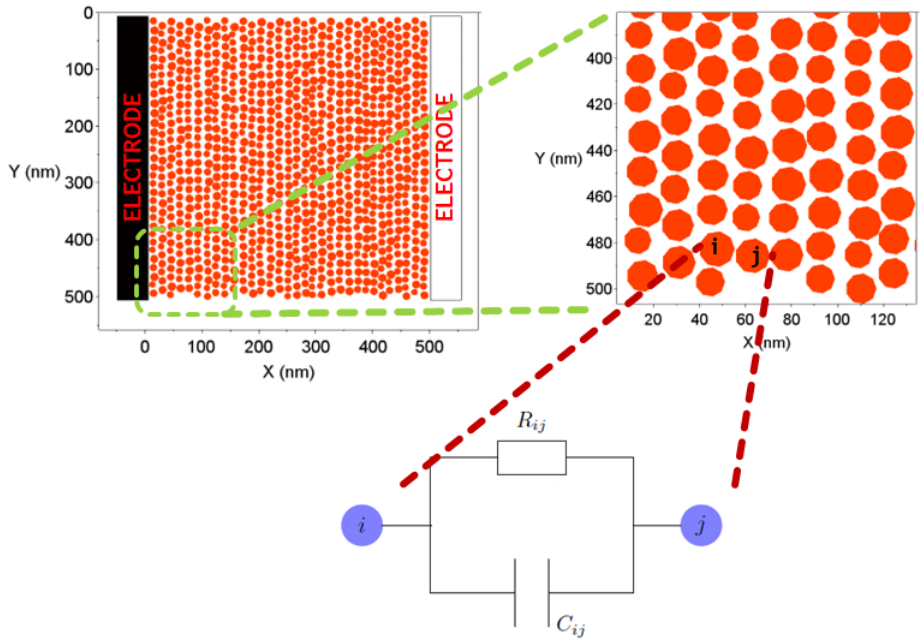

FIGURE 3.4 – Exemple d'un réseau de nanoparticules de 7 nm de diamètre et modèle électrique équivalent d'une jonction formée par deux nanoparticules i et j voisines.

I.5 Admittance de la nano-jonction

Nous avons deux grandeurs électriques décrivant le transport électronique d'une jonction formée par deux nanoparticules voisines :

- Une résistance tunnel R_{ij} dépendant exponentiellement de la distance inter-particules L_{ij}, du paramètre de décroissance tunnel β propre à la barrière tunnel, ainsi que de la température. Cet item est donc très sensible au désordre et à la température.
- Une capacité C_{ij} qui dépend principalement de la permittivité du milieu environnent. Sa dépendance en $1/L_{ij}$ est logarithmique. Ainsi, les fluctuations de C_{ij} avec le désordre sont à priori moins importantes.

En utilisant le circuit équivalent local (FIG. 3.4), nous pouvons exprimer, à partir des Eq. 3.14 et Eq. 3.18, l'admittance locale d'une jonction entre deux nanoparticules i et j :

$$\chi_{ij} = \frac{1}{R_{ij}} + jC_{ij}\omega \tag{3.19}$$

I.6 Résultats de simulations numériques

La FIG. 3.5 montre une image MET de C12-AuNPs et le réseau simulé correspondant. À partir des positions (x_i, y_i) et rayons r_i des nanoparticules, nous en déduisons les distances inter-particules L_{ij}. Nous pouvons ainsi calculer les résistances R_{ij} (Eq. 3.14) et capacités C_{ij} (Eq. 3.18) des différentes jonctions. Enfin, nous construisons la matrice des admittances $\mathbf{Y}$ à partir des paramètres électriques locaux.

Nous résolvons l'Eq. 3.5 pour des fréquences comprises entre 20 Hz et 1 MHz. L'impédance du système est présentée FIG. 3.6 sous la forme d'un diagramme de Nyquist et d'un diagramme de Nyquist normalisé par $|Z|_{max}$. Les paramètres utilisés sont présentés Table 3.1 [3].

β (cm^{-1})	R_0 (Ω)	E_c (eV)	T (K)
6	3×10^5	0.025	300

TABLE 3.1 – Paramètres utilisés pour le calcul des résistances R_{ij} (Eq. 3.14) et capacités locales C_{ij} (Eq. 3.18).

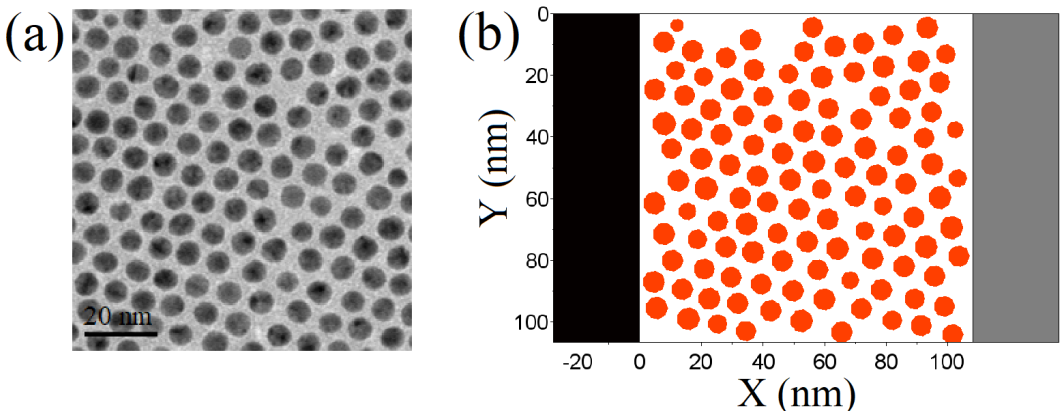

FIGURE 3.5 – (a) Image MET du composite C12-AuNPs (7nm) et (b) le réseau simulé associé.

Le diagramme de Nyquist simulé possède sensiblement la même forme (demi-cercle) que les diagrammes de Nyquist expérimentaux présentés dans le chapitre 2. Néanmoins, l'ordre de grandeur de l'impédance simulée, d'environ la dizaine de TΩ (FIG. 3.6 (a)), est bien plus important que l'impédance mesurée sur les échantillons de C12-AuNPs (7nm) (de l'ordre du MΩ).

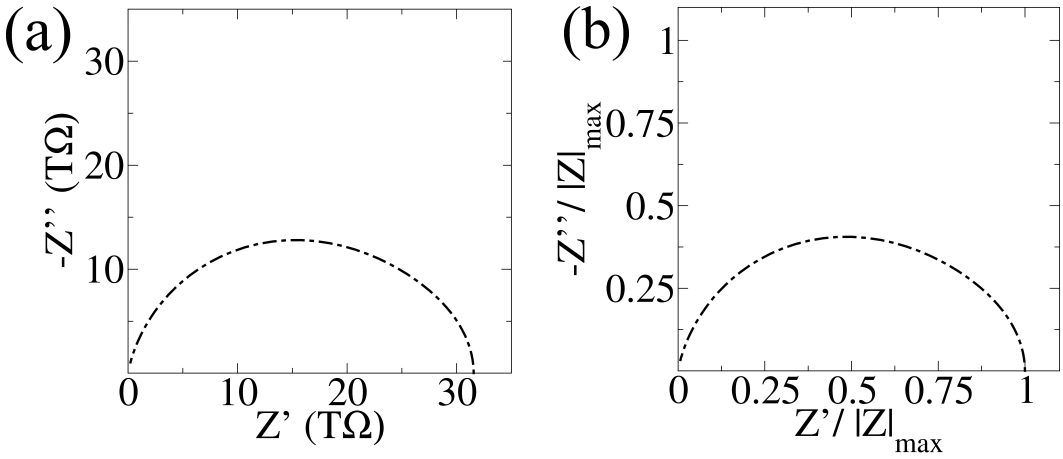

FIGURE 3.6 – (a) Diagramme de Nyquist simulé (*i.e.* $-Z''$ vs Z') du réseau MET et (b) le diagramme de Nyquist normalisé correspondant.

Enfin, à l'instar des demi-cercles "depressed" mis en évidence par les mesures d'impédance sur le C12-AuNPs, la FIG. 3.6 (b) montre que les diagrammes de Nyquist simulés rendent bien compte de ce caractère "depressed". En effet, le réseau présente un désordre en taille et position des nanoparticules entraînant une distribution de circuits R_{ij}, C_{ij} et donc une distribution des temps de relaxation τ_{ij} (voir chapitre 2).

Les résultats obtenus à partir du circuit équivalent local (R_{ij}, C_{ij} parallèle) sont qualitativement comparables avec ceux obtenus des expériences en spectroscopie d'impédance (chapitre 2). Ainsi, ces premières simulations numériques valident l'hypothèse présentée en début de ce chapitre d'utiliser le même type de circuit équivalent à l'échelle nanoscopique et à l'échelle macroscopique.

Nous étudierons dans la suite de ce chapitre l'effet du désordre dans les assemblées de nanoparticules de C12-AuNPs, et son impact sur les propriétés de transport. Nous verrons également comment faire le passage des simulations numériques de l'échelle d'un réseau de quelques centaines de nanomètres de taille à l'échelle macroscopique permettant ainsi une confrontation avec les mesures.

II Étude des effets du désordre

II.1 Différents types de désordre

Lors de la synthèse chimique des nanoparticules, puis lors de l'auto-assemblage, il est systématique que la monocouche de C12-AuNPs présente un désordre structural. Une géométrie parfaite reste le plus souvent hypothétique (FIG. 3.7 (a)).

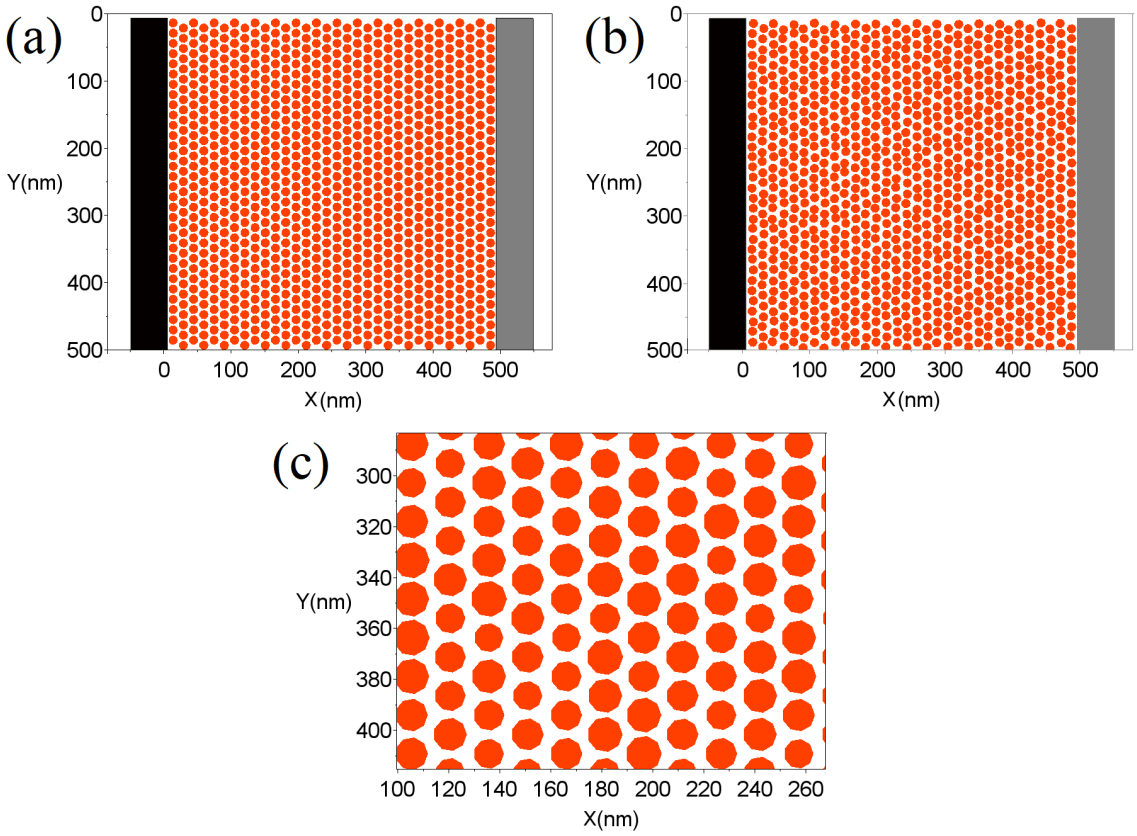

FIGURE 3.7 – (a) Assemblée de nanoparticules de 14 nm de diamètre organisées en réseau hexagonal parfait. (b) Réseau avec un désordre de 10% en position des nanoparticules. (c) Réseau montrant un désordre de 10% en diamètre des nanoparticules (zoom sur 160 nm × 140 nm).

Le diagramme de Nyquist du réseau hexagonal parfaitement ordonné est montré FIG. 3.8, il forme un demi-cercle parfait comme on peut s'y attendre pour un tel réseau. L'impédance basses fréquences de ce réseau est de 680 TΩ.

Dans la suite, nous comparerons l'impédance et forme des diagrammes de Nyquist de ce réseau parfait avec celles de réseaux présentant du désordre.

Le désordre d'une assemblée de nanoparticules peut être de plusieurs types :

— Un désordre en position des nanoparticules. Les nanoparticules s'organisent en monocouche suivant une structure hexagonale, mais les centres des nanoparticules ne coincident pas parfaitement avec les sommets des hexagones. La FIG. 3.7 (b) montre un réseau avec un désordre en position de 10%.

— Des fluctuations en taille de nanoparticules provenant de la synthèse chimique [82]. La FIG. 3.7 (c) montre un réseau avec un désordre en taille de 10%.

— Un désordre d'empilement de nanoparticules isolées sur la monocouche. Ce type de désordre étant négligeable pour le C12-AuNPs, il ne sera pas traité ici.

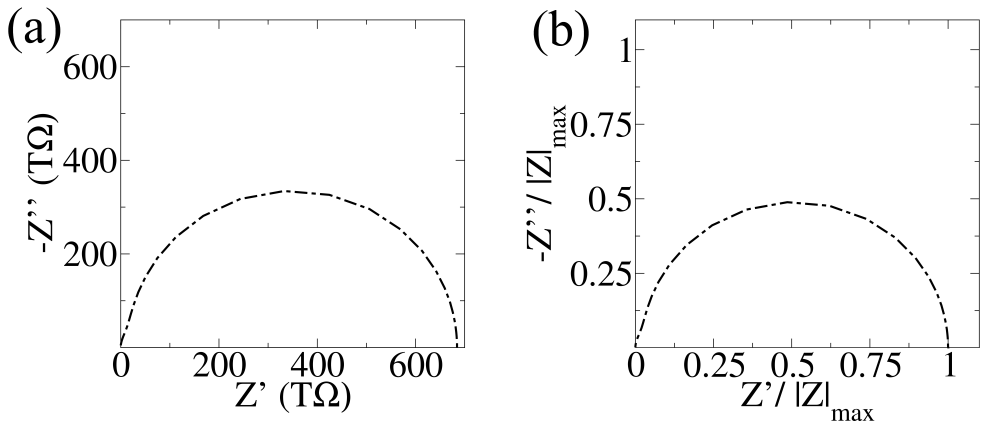

FIGURE 3.8 – (a) Diagrammes de Nyquist simulés (*i.e.* $-Z''$ vs Z') du réseau hexagonal parfaitement ordonné (FIG. 3.7 (a)) et (b) le diagramme de Nyquist normalisés correspondant.

II.2 Influence du désordre sur l'impédance

Pour déterminer l'impact du désordre de taille et de position sur l'impédance d'un réseau de nanoparticules, nous avons créé des réseaux de 100×100 nm^2. La distance moyenne inter-particules est de 2nm, le diamètre des nanoparticules est de 14 nm. Pour le désordre de taille, le diamètre de chaque nanoparticule i est multiplié par une distribution uniforme centrée. Le désordre en position est également obtenu par multiplication de x_i, y_i par une distribution uniforme centrée. L'admittance des jonctions nanoparticules/électrodes est fixée comme étant égale à la valeur moyenne de l'admittance de toutes les jonctions χ_{ij}.

Les paramètres physiques utilisés dans les simulations numériques sont présentés Table 3.2. La résistance R_0 est fixée à 5×10^7 Ω mais ne correspond pas à la grandeur habituellement mesurée dans ce type de matériau (voir discussion section IV). Néanmoins, nous pouvons quand même étudier quelles variations d'impédance émergent des différents types de désordre.

β (cm^{-1})	R_0 (Ω)	E_c (eV)	T (K)
5.4	5×10^7	0.025	300

TABLE 3.2 – Paramètres utilisés pour les simulations numériques sur l'étude du désordre dans le C12-AuNPs (14nm).

La FIG. 3.9 montre les diagrammes de Nyquist d'assemblées de nanoparticules dont les positions (respectivement les diamètres) varie de ±15%. Nous remarquons sur les FIG. 3.9 (a) et (c) que les diagrammes de Nyquist sont très dispersés.

En effet, dans le cas du désordre de position (FIG. 3.9 (a)(b)), l'impédance maximale des réseaux simulés varie de 25×10^{14} Ω pour le plus résistif à 0.1×10^{14} Ω pour le moins résistif. En nous intéressant aux diagrammes de Nyquist provenant du désordre de taille (FIG. 3.9 (c)(d)), nous remarquons que le réseau le plus résistif possède une impédance maximale de 11×10^{14} Ω, et le moins résistif une impédance d'environ 0.05×10^{14} Ω. Ainsi, pour les deux types de dispersion, nous obtenons des impédances dont les valeurs varient d'un facteur 200. Le désordre dû aux fluctuations de taille et de position des nanoparticules a donc un impact très significatif sur leurs propriétés de conduction électrique.

De par l'expression de la résistance tunnel (Eq. 3.14), la dépendance exponentielle de l'impédance avec la distance surface à surface L_{ij} entre les nanoparticules induit de fortes variations des paramètres électriques globaux (à l'échelle du réseau simulé).

La FIG. 3.10 présente les diagrammes de Nyquist normalisés par $|Z|_{max}$ de réseaux de 100×100 nm^2 composés de nanoparticules de 14 nm de diamètre moyen. Nous remarquons que la forme des diagrammes normalisés est très sensible au désordre. En effet, pour les deux types de dispersion, le rayon des demi-

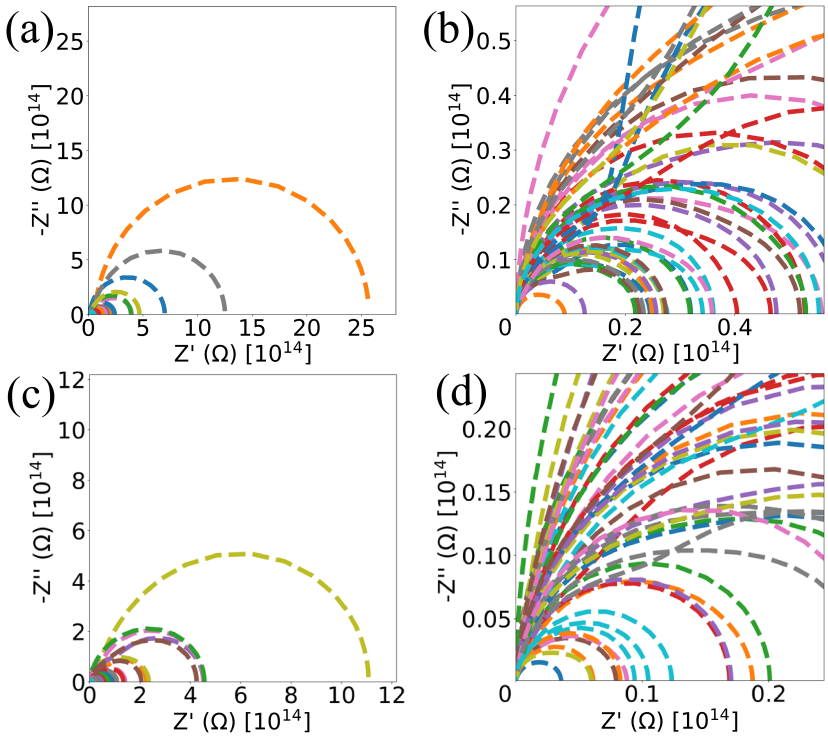

FIGURE 3.9 – (a) (respectivement (c)) Diagrammes de Nyquist de 50 réseaux simulés de nanoparticules de 14 nm de diamètre présentant 15 % de désordre de position (respectivement taille) et (b) (respectivement (d)) l'agrandissement sur les diagrammes de Nyquist de plus basse impédance. Chaque diagramme correspond à un tirage de valeurs de taille et de position dans les mêmes distributions.

cercles varie d'environ 0.3 à 0.45. Comme nous l'avons établi dans le chapitre 2 $-Z''_{max}/|Z|_{max} < 0.5$, les demi-cercles sont "depressed" ce qui reflète la présence d'une distribution de circuits R_{ij}, C_{ij} dans l'assemblée. Cela est cohérent avec notre modèle reposant sur des admittances locales χ_{ij} (Eq. 3.19). De plus, nous remarquons que certains diagrammes de Nyquist (FIG. 3.10) ne sont pas symétriques par rapport à l'axe passant par le maximum de $-Z''/|Z|_{max}$. Cela indique que la dispersion crée des systèmes plus complexes qu'une simple distribution de R_{ij}, C_{ij} centrée sur une valeur moyenne. Ce caractère asymétrique est probablement dû à une distribution bimodale voire multimodale des diamètres et distances inter-particules même si elles sont générées aléatoirement.

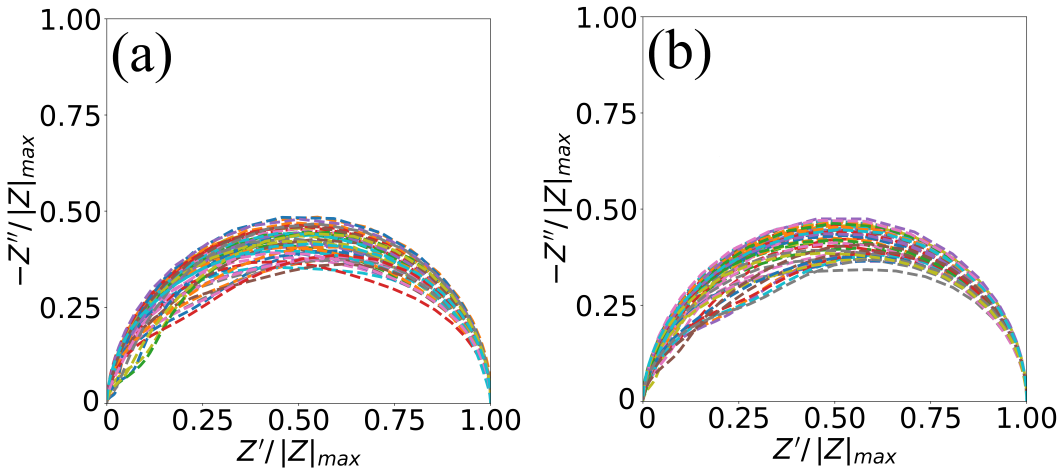

FIGURE 3.10 – Diagrammes de Nyquist normalisés par $|Z|_{max}$ pour des réseaux de nanoparticules de 14 nm en moyenne et présentant un désordre de position (a) et de taille (b) de 15%. Chaque diagramme correspond à un tirage de valeurs de taille et de position dans les mêmes distributions.

Ainsi, nous retrouvons bien sur ces réseau générés aléatoirement le caractère "depressed" mis en évidence expérimentalement sur le C12-AuNPs.

II.3 Taux de désordre

Une étude quantitative de l'effet du désordre en position et en taille a été réalisée. La FIG. 3.11 montre des diagrammes de Nyquist obtenus pour une dispersion en position des nanoparticules variant de 1% à 15%.

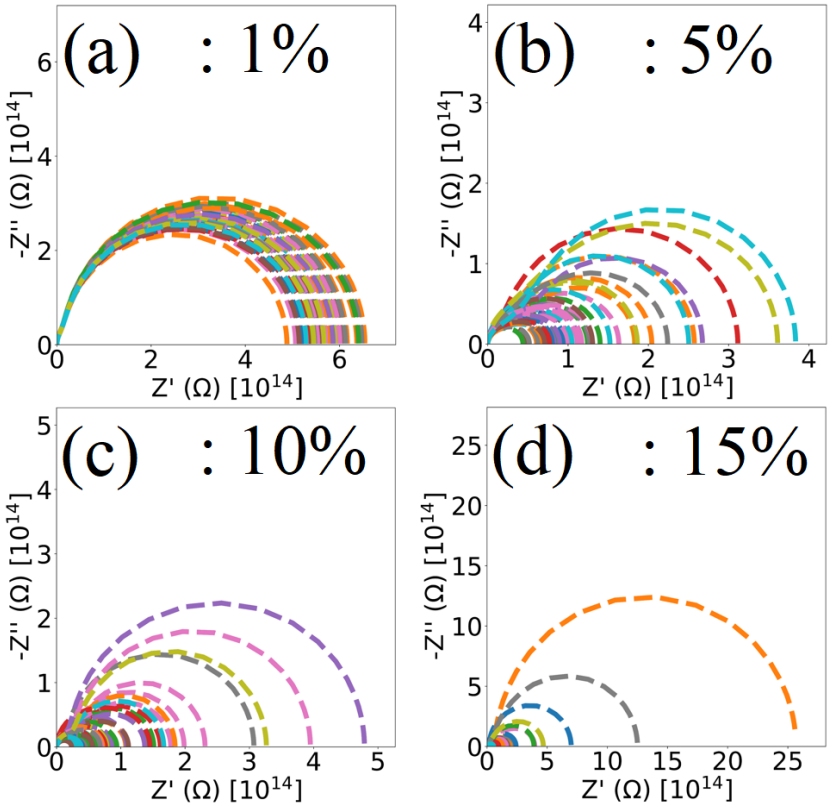

FIGURE 3.11 – Diagrammes de Nyquist de 50 réseaux simulés de nanoparticules de 14 nm de diamètre. À chaque graphe correspond un pourcentage de dispersion des positions x_i, y_i : (a) : 1%, (b) : 5%, (c) : 10%, (d) : 15%.

L'étude a aussi été réalisée pour la dispersion en taille et pour les deux dispersions simultanément. Nous remarquons que la variation d'impédance entre les différents réseaux générés augmente avec le pourcentage de dispersion. À 1% de dispersion (FIG. 3.11 (a)), la résistance varie de 30%. Pour les réseaux présentant une dispersion de 5% (FIG. 3.11 (b)), la variation de résistance approche le facteur 10. Dans le cas des réseaux à 15% de dispersion (FIG. 3.11 (d)), la résistance est 200 fois plus élevée pour le diagramme le plus résistif comparé au diagramme le moins résistif.

La FIG. 3.12 présente les diagrammes de Nyquist normalisés par $|Z|_{max}$ pour des réseaux dont la dispersion en position est comprise entre 1% et 15%. Nous remarquons qu'à 1% de dispersion, $-Z''/|Z|_{max}$ se distribue autour de 0.45 et 0.5. Puis, lorsque la dispersion en position augmente, $-Z''/|Z|_{max}$ varie de 0.35 à 0.5. Ainsi, nous remarquons que plus le désordre est important et plus les diagrammes de Nyquist sont "depressed", s'éloignant de la valeur $-Z''/|Z|_{max} = 0.5$.

Ensuite, nous avons étudié quantitativement l'effet du désordre sur l'impédance et sur la forme des diagrammes de Nyquist en examinant les distributions statistiques des grandeurs caractéristiques $|Z|_{max}$ et Z''_{max}. Pour chaque pourcentage de dispersion de position (FIG. 3.11), nous avons relevé l'impédance maximale atteinte pour chaque réseau. Puis, nous avons calculé la moyenne et l'écart-type de l'impédance maximale. Ces grandeurs sont représentées FIG. 3.13 (a). Cette étude statistique a également été

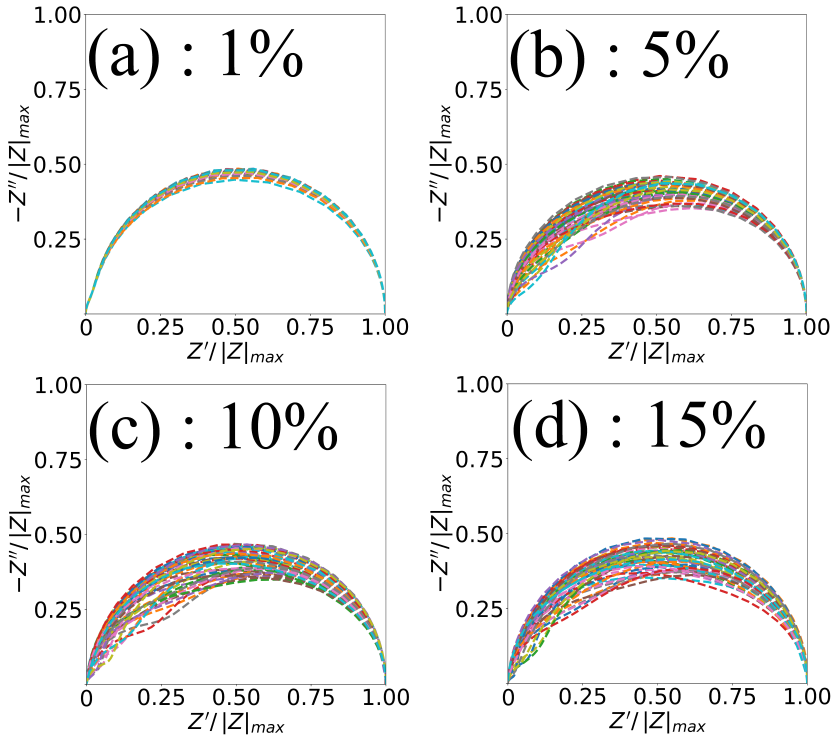

FIGURE 3.12 – Diagrammes de Nyquist normalisés par $|Z|_{max}$ d'un réseau de nanoparticules de 14 nm présentant à plusieurs pourcentages de désordre de position x_i, y_i : (a) : 1%, (b) : 5%, (c) : 10%, (d) : 15%.

réalisée sur les valeurs $-Z''$ et Z' normalisées par $|Z|_{max}$ ce qui nous permet de caractériser le caractère "depressed" des diagrammes de Nyquist.

La FIG. 3.13 (a) montre que l'impédance est maximale à 0% de dispersion, celle-ci vaut environ $6.5.10^{14}$ Ω. En effet, lorsqu'il n'y a pas de dispersion, les différents chemins parcourus par le courant sont équivalents (FIG. 3.7 (a)). Par conséquent, il n'existe pas de chemin préférentiel qui pourrait minimiser l'impédance totale. Ensuite, lorsque le pourcentage de dispersion augmente (jusqu'à 10%), la moyenne de l'impédance diminue jusqu'à environ 1.1×10^{14} Ω, soit une diminution d'un facteur 6.5. À 15% de dispersion, la moyenne de l'impédance augmente légèrement et atteint 1.75×10^{14} Ω. L'écart-type, comme nous l'avons constaté qualitativement sur la FIG. 3.11, augmente avec le pourcentage de dispersion. Celui-ci varie de 0.5×10^{14} Ω (1 % de dispersion) à 4×10^{14} Ω (15 % de dispersion). Même si la moyenne de l'impédance décroit avec le taux de dispersion, l'augmentation de l'écart-type montre que la conductivité des différents réseaux fluctue fortement.

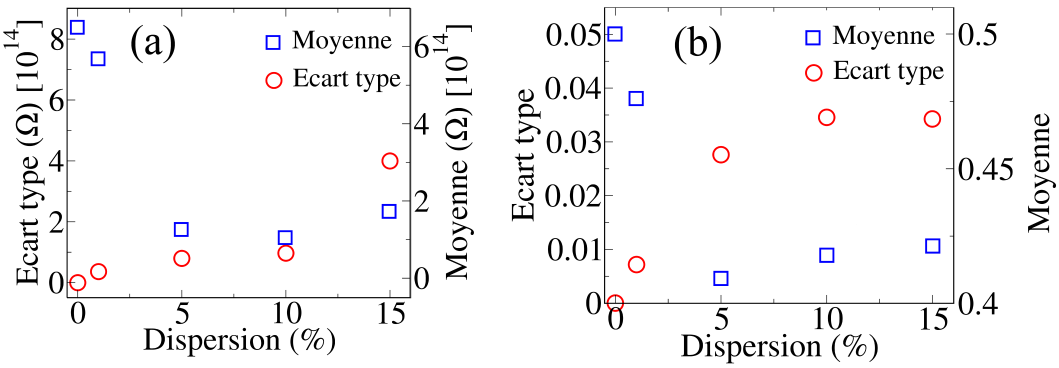

FIGURE 3.13 – (a) Moyenne et écart-type de $|Z|_{max}$ des réseaux de 100×100 nm^2 pour plusieurs dispersions en position de nanoparticules de 14 nm de diamètre moyen. Et (b) la moyenne et l'écart-type de $-Z''/|Z|_{max}$ venant des diagrammes de Nyquist normalisés par $|Z|_{max}$.

La FIG. 3.13 (b) montre que la moyenne de $-Z''/|Z|_{max}$ diminue entre 0% et 5% de dispersion. Celle-ci passe de 0.5 pour le réseau parfait à 0.41 à 5% de dispersion. Ensuite, la moyenne de $-Z''/|Z|_{max}$ augmente légèrement pour atteindre 0.42 à 15% de dispersion. L'écart-type, quant à lui, augmente fortement de 0% à 5% de dispersion puis se stabilise autour de 3.5%. De ce fait, le taux de désordre a une influence sur le caractère "depressed" des diagrammes de Nyquist (comme remarqué précédemment).

Ainsi, il existe un pourcentage dispersion qui minimise l'impédance. Pour ces réseaux de 100×100 nm^2 composées de nanoparticules de 14 nm en moyenne, le désordre en position qui minimise l'impédance est compris entre 5% et 10%.

II.4 Désordre et taille de réseau

Nous avons établi que le désordre avait un fort impact sur l'impédance globale des réseaux de 100×100 nm^2 composés de nanoparticules de 14 nm de diamètre. Mais qu'en est-il pour des réseaux plus grands tels que ceux montrés FIG. 3.7 ?

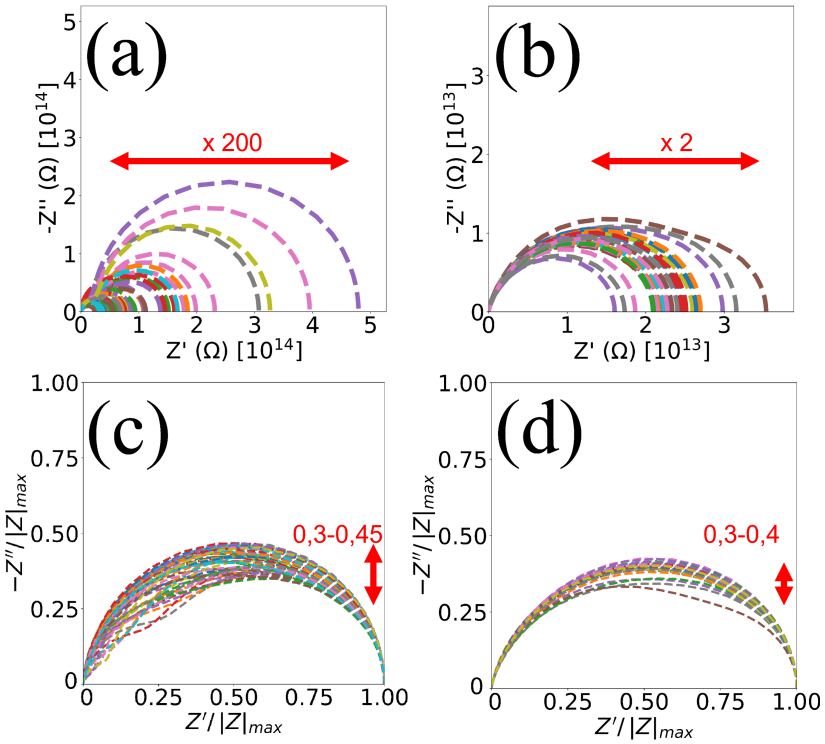

FIGURE 3.14 – (a) Diagrammes de Nyquist de l'assemblée 100×100 nm^2 et les diagrammes normalisés par $|Z|_{max}$ (c) ; et (b) les diagrammes de Nyquist de l'assemblée 500×500 nm^2 et les mêmes diagrammes normalisés par $|Z|_{max}$ (d). Les assemblées ont un désordre de position de 10%.

La FIG. 3.14 compare les diagrammes de Nyquist extraits des simulations numériques effectuées sur des réseaux de 100×100 nm^2 (FIG. 3.14 (a)(c)) et des réseaux de 500×500 nm^2 (FIG. 3.14 (b)(d)), soit une surface active 25 fois plus étendue pour ce dernier. L'étude a été réalisée sur un ensemble de 50 réseaux dont les positions des particules sont tirées aléatoirement et avec 10 % de dispersion par rapport au réseau parfait. Comme discuté précédemment, l'impédance des réseaux de 100×100 nm^2 (FIG. 3.14 (a)) fluctue d'un facteur 200 entre le réseau le plus conducteur et le réseau le moins conducteur. Cette variation d'impédance n'est que d'un facteur 2 dans le cas du réseau de 500×500 nm^2 (FIG. 3.14 (b)). Lorsque la taille du réseau augmente, les variations d'impédance des réseaux de même dispersion deviennent moins importantes. En effet, les fluctuations locales de distances inter-particules L_{ij} ont, sur de grands réseaux, un moindre impact sur l'impédance globale. Cela a pour conséquence, un resserrement de l'impédance autour d'une valeur moyenne d'environ 2.2×10^{13} Ω pour le réseau de 500×500 nm^2.

La forme des diagrammes de Nyquist est également impactée par les dimensions du réseau. La FIG.

3.14 (c) montre que $-Z''_{max}/|Z|_{max}$ varie de 0.3 à 0.45 pour le réseau de 100×100 nm^2 alors que les variations de $-Z''_{max}/|Z|_{max}$ pour les réseaux de 500×500 nm^2 vont de 0.3 à 0.4. À l'instar des diagrammes de Nyquist des FIG. 3.14, nous constatons également pour les diagrammes normalisés un resserrement de $-Z''_{max}$ autour d'une valeur moyenne lorsque la taille du réseau augmente.

	Assemblée 100×100 nm^2		
Désordre (%)	Position	Diamètre	Position/Diamètre
0	6.4 $[10^{14}\Omega]$	6.4 $[10^{14}\Omega]$	6.4 $[10^{14}\Omega]$
1	5.69 ± 0.36 $[10^{14}\Omega]$	6.22 ± 0.53 $[10^{14}\Omega]$	5.60 ± 0.59 $[10^{14}\Omega]$
5	1.23 ± 0.80 $[10^{14}\Omega]$	4.03 ± 1.61 $[10^{14}\Omega]$	1.13 ± 0.70 $[10^{14}\Omega]$
10	1.05 ± 0.97 $[10^{14}\Omega]$	1.44 ± 1.53 $[10^{14}\Omega]$	1.65 ± 3.01 $[10^{14}\Omega]$
15	1.73 ± 4.00 $[10^{14}\Omega]$	1.10 ± 1.85 $[10^{14}\Omega]$	3.55 ± 8.17 $[10^{14}\Omega]$

TABLE 3.3 – Moyennes (sur 30 tirages) de l'impédance maximale $|Z|_{max}$ de réseaux de 100×100 nm^2 en fonction de la dispersion en position, diamètre, et les deux pris en compte simultanément.

Nous avons discuté l'impact du désordre de position des nanoparticules. Même si les diagrammes d'impédance ne sont pas tous représentés, le désordre en taille a également été étudié sur les deux réseaux, 100×100 nm^2 et 500×500 nm^2. Comme nous l'avons vu (FIG. 3.13), la moyenne de $|Z|_{max}$ et $-Z''_{max}/|Z|_{max}$ ainsi que leurs écarts-types ont été extraits des simulations portant sur le désordre en taille des nanoparticules. Le bilan de l'étude statistique sur les assemblées de nanoparticules de 14 nm de diamètre est donné dans les Table 3.3 à Table 3.6. Ces tables résument les effets du désordre en position, en taille, et des deux types de désordre pris en compte simultanément :

	Assemblée 500×500 nm^2		
Désordre (%)	Position	Diamètre	Position/Diamètre
0	6.8 $[10^{14}\Omega]$	6.8 $[10^{14}\Omega]$	6.8 $[10^{14}\Omega]$
1	57.5 ± 0.40 $[10^{13}\Omega]$	65.4 ± 0.82 $[10^{13}\Omega]$	55.3 ± 0.76 $[10^{13}\Omega]$
5	5.69 ± 0.44 $[10^{13}\Omega]$	25.4 ± 1.82 $[10^{13}\Omega]$	4.65 ± 0.55 $[10^{13}\Omega]$
10	2.38 ± 0.39 $[10^{13}\Omega]$	4.39 ± 0.73 $[10^{13}\Omega]$	2.11 ± 0.56 $[10^{13}\Omega]$
15	2.10 ± 0.33 $[10^{13}\Omega]$	1.86 ± 0.40 $[10^{13}\Omega]$	1.57 ± 0.51 $[10^{13}\Omega]$

TABLE 3.4 – Moyennes (sur 30 tirages) de l'impédance maximale $|Z|_{max}$ de réseaux de 500×500 nm^2 en fonction de la dispersion en position, diamètre, et les deux pris en compte simultanément.

La tendance observée (Table 3.3 et Table 3.4) pour les deux types de dispersion (position et taille) est une diminution de l'impédance maximale $|Z|_{max}$ avec le taux de désordre (*i.e.* pourcentage de dispersion) pour les réseaux de 100×100 nm^2 et 500×500 nm^2. Nous remarquons que lorsque les deux types de désordre (fluctuations de taille et de position) sont pris en compte simultanément, la moyenne de $|Z|_{max}$ est comparable à celles relevées sur les assemblées présentant un désordre seulement dû aux fluctuations de position ou de taille. De plus, $|Z|_{max}$ est systématiquement plus faible sur les réseaux de 500×500 nm^2, de l'ordre de 10^{13} Ω, comparativement aux réseaux de 100×100 nm^2 pour lesquels la moyenne de $|Z|_{max}$ est de l'ordre de 10^{14} Ω. Enfin, pour une dispersion de 10% et plus, l'écart-type de la moyenne de $|Z|_{max}$ est bien plus important dans le cas des assemblées de 100×100 nm^2 comparées à celles à 500×500 nm^2, et cela pour les trois types de dispersion.

Les Table 3.5 et Table 3.6 montrent que la forme des diagrammes de Nyquist évolue avec la dispersion. Cela se traduit par une diminution de la moyenne de $-Z''_{max}/|Z|_{max}$ avec l'augmentation du taux de désordre. Nous pouvons ajouter que le caractère "depressed" des demi-cercles est plus marqué pour les réseaux de 500×500 nm^2, avec la moyenne de $-Z''_{max}/|Z|_{max} < 0.4$ et ceci pour les trois types de dispersion.

À travers cette étude, nous avons mis en évidence l'influence du désordre sur des réseaux mésoscopiques (quelques centaines de nanomètres) de C12-AuNPs. L'impact du désordre sur l'impédance dans

	100×100 nm^2		
Désordre (%)	Position	Diamètre	Position/Diamètre
0	0.5	0.5	0.5
1	0.476 ± 0.007	0.486 ± 0.002	0.474 ± 0.009
5	0.409 ± 0.028	0.435 ± 0.025	0.412 ± 0.023
10	0.418 ± 0.035	0.412 ± 0.035	0.419 ± 0.036
15	0.421 ± 0.034	0.422 ± 0.036	0.427 ± 0.031

TABLE 3.5 – Moyennes (sur 30 tirages) de la partie imaginaire $-Z''_{max}$ normalisée par $|Z|_{max}$ de réseaux de 100×100 nm^2 en fonction de la dispersion en position, diamètre, et les deux pris en compte simultanément.

	Assemblée 500×500 nm^2		
Désordre (%)	Position	Diamètre	Position/Diamètre
0	0.5	0.5	0.5
1	0.492 ± 0.001	0.497 ± 0.001	0.491 ± 0.001
5	0.428 ± 0.010	0.479 ± 0.004	0.407 ± 0.013
10	0.395 ± 0.022	0.421 ± 0.011	0.388 ± 0.025
15	0.373 ± 0.027	0.392 ± 0.018	0.372 ± 0.017

TABLE 3.6 – Moyennes (sur 30 tirages) de la partie imaginaire maximale $-Z''_{max}$ normalisée par $|Z|_{max}$ de réseaux de 500×500 nm^2 en fonction de la dispersion en position, diamètre, et les deux pris en compte simultanément.

ces monocouches d'or est très important. Inversement, dans le chapitre 2, l'impédance mesurée sur le PBLG-PtNPs était moins sensible au désordre, alors que la dispersion de taille des PtNPs était de 25%.

Dans la suite, nous nous intéresserons aux chemins de conduction que nous pouvons extraire à partir de nos simulations numériques. Ces derniers sont a priori fortement influencés par le désordre en position et taille des nanoparticules.

III Modèle analytique et chemin de conduction

III.1 Loi de puissance de Jonscher

Dans le chapitre 2, nous avons présenté et discuté les mesures de conductivité $\sigma(\omega) = \sigma_{DC} + \sigma_{AC}(\omega)$ sur les réseaux de PBLG-PtNPs. La partie dynamique σ_{AC} de la conductivité a été approximée par la loi de puissance de Jonscher $\sigma(\omega) = \sigma_{DC} + C\omega^s$ (Eq. 2.6) [17, 18].

De nombreux matériaux à conduction électronique et ionique suivent la loi de puissance de Jonscher. Cependant, il n'existe pas de consensus sur l'interprétation physique de la loi de puissance de Jonscher. Celle-ci reste phénoménologique et ne repose pas sur une connaissance des mécanismes physiques sous-jacents. En effet, des études ont remis en cause la validité de cette loi, en particulier celle de Papathanassiou et al. [19] :

- Il a été montré expérimentalement que l'exposant s peut être supérieur à 1 et qu'aucun argument physique ne limite sa valeur [81].
- Selon Jonscher, l'exposant s ne dépend que de la température et représente en échelle logarithmique la pente de la courbe de conductivité en fonction de la fréquence. Plusieurs études ont montré que l'exposant s dépend aussi de la fréquence [71, 73].
- Certaines expériences ont montré qu'il y a une saturation de la conductivité à hautes fréquences [19, 81]. Nous avons également observé le début d'une telle saturation sur les mesures de conductivité du PBLG-PtNPs (voir chapitre 2).

III.2 Modèle analytique de Papathanassiou et al.

Un modèle analytique de la conductivité dynamique $\sigma(\omega)$ a d'abord été développé par Papathanassiou et al. [19] puis complété par Liang et al. [94]. Ce modèle, que l'on nommera dans la suite modèle analytique, est basé sur une distribution statistique de chemins de conduction parcourus par les charges. Il reproduit qualitativement la conductivité mesurée en fonction de la fréquence pour une variété de polymères et de matériaux composites désordonnés [71, 73]. La saturation de la conductivité à hautes fréquences est prédite par ce modèle et observée expérimentalement [19, 81]. Néanmoins, certaines hypothèses de base et approximations du modèle sont sujettes à discussion :

- La distribution de la longueur des chemins de conduction est supposée suivre une loi log-normale indépendante de la fréquence.
- La conductance et la capacité associées à un chemin sont inversement proportionnelles à sa longueur.
- Seule la capacité propre d'un chemin de conduction est prise en compte. Les capacités inter-chemins sont ignorées.

Le modèle analytique [19, 94] part de l'hypothèse que les propriétés de transport de charges d'un système désordonné sont déterminées par la structure et la morphologie du réseau conducteur, et non par les propriétés électriques de ses constituants élémentaires. Cette hypothèse est également suggérée par la loi de puissance de Jonscher. Les mécanismes de conduction sont liés à la structure du réseau, c'est-à-dire aux connexions entre ses briques constitutives élémentaires que sont les nano-jonctions. La charge emprunte un chemin parcourant le réseau de nano-jonctions formé par l'ensemble des particules.

Dans cette approche, une description qualitative du réseau de polymères consiste en un ensemble de chaînes de différentes longueurs avec un encombrement conformationnel et une orientation aléatoire. Les porteurs de charge peuvent sauter le long des chaînes (conduction intrachaîne) ou entre des groupes de chaînes (conduction interchaîne). Ainsi, les porteurs de charge circulent dans un réseau de chemins de conduction de différentes longueurs, caractérisés par une distribution statistique déterminée en partie par le processus de synthèse du matériau. Un chemin ne correspond pas forcément à une chaîne de polymère, mais peut impliquer un ensemble de chaînes appariées. Le chemin peut être suffisamment long pour connecter les contacts électriques situés de part et d'autre de l'échantillon. Selon ce modèle analytique, il peut également exister des chemins non connectés aux électrodes.

Nous pouvons définir une distance caractéristique L_c parcourue par les charges se déplaçant le long d'un chemin de conduction pendant une demi-période de l'onde sinusoïdale (tension AC appliquée) [94] :

$$L_c(\omega) = \frac{2v}{\omega} \tag{3.20}$$

Où v est la vitesse des porteurs de charge et ω la fréquence angulaire.

Nous appelons ensuite L_k la longueur du chemin de conduction k :

- Si $L_k > L_c$ (*i.e.* sur de longues chaines de polymère). Les charges se déplacent librement le long du chemin de conduction reliant les électrodes de contact. De tels chemins contribuent à la conductance statique G_{DC}. La longueur L_k de ces chemins est supérieure ou égale à la distance inter-électrodes.

  Les chemins non connectés aux électrodes, dits "dead-ends", contribuent à la composante capacitive et donc dynamique de la conductance. Leurs longueurs sont généralement inférieures à la distance inter-électrodes mais peuvent néanmoins la dépasser sans pour autant connecter les électrodes. Par conséquent, la conductance totale peut s'écrire [19] :

$$G(\omega) = G_{DC} + G_{AC}(\omega) = G_{DC} + \sum_{L_k \geq L_c(\omega)} G_k(L_K) \tag{3.21}$$

  Où $G_k(L_k)$ est la conductance d'un chemin de longueur L_k

— Si $L_k < L_c$, les charges ne peuvent pas se déplacer librement et s'accumulent aux extrémités du chemin conducteur, qui se comporte comme une capacité et donne lieu à des effets de polarisation. La contribution de ces chemins à la capacité globale s'exprime :

$$C(\omega) = \sum_{L_k \leq L_c(\omega)} C_k(L_K) \tag{3.22}$$

Où $C_k(L_k)$ est la capacité associée au chemin de longueur L_k. En négligeant les corrélations éventuelles entre les chemins de conduction, Papathanassiou et al. considèrent que les chemins suivent une distribution log-normale [19] :

$$f(log(\tilde{L})) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}n} e^{-\frac{(log\tilde{L} - log\tilde{L}_0)^2}{2n^2}} \tag{3.23}$$

Avec $\tilde{L} = L/L_{min}$ le ratio d'un chemin de longueur L normalisée par la longueur de chemin minimum L_{min} qui sera de l'ordre de la taille d'une particule dans notre cas, L_0 est la longueur des chemins les plus nombreux. n est un paramètre sans dimension définissant la largeur ΔL de la distribution :

$$\Delta L = 2L_0 sinh(n\sqrt{2log2}) \tag{3.24}$$

Une des affirmations du modèle analytique de Papathanassiou et al. [19] est que la conductance G_k et la capacité C_k d'un chemin k sont inversement proportionnelles à sa longueur L_k. Ainsi, nous pouvons réécrire les Eq. 3.21 et 3.22 :

$$G(\omega) = G_{DC} + G_0 \int_{\tilde{L}_c}^{\tilde{L}_{max}} \frac{1}{\tilde{L}} f(log(\tilde{L}))d\tilde{L} \tag{3.25}$$

$$C(\omega) = C_0 \int_{\tilde{L}_{min}}^{\tilde{L}_c} \frac{1}{\tilde{L}} f(log(\tilde{L}))d\tilde{L} \tag{3.26}$$

En posant $y = log(\tilde{L})$, nous obtenons :

$$G(\omega) = G_{DC} + G_0 \int_{log(\tilde{L}_c(\omega))}^{log(\tilde{L}_{max})} \frac{1}{\sqrt{2\pi}n} e^{-\frac{(y - log(\tilde{L}_0))^2}{2n^2}} dy \tag{3.27}$$

$$C(\omega) = C_0 \int_{0}^{log(\tilde{L}_c(\omega))} \frac{1}{\sqrt{2\pi}n} e^{-\frac{(y - log(\tilde{L}_0))^2}{2n^2}} dy \tag{3.28}$$

Où $G_0 = \frac{S}{D}\sigma_0 N$ et $C_0 = \frac{S}{D}\epsilon_0 N$ [19] sont la conductance et la capacité totales du système composé de N chemins, σ_0 et ϵ_0 sont la conductivité et permittivité diélectrique d'un chemin. S/D est le rapport entre la surface du réseau et la distance inter-électrodes.

Nous remarquons que la dépendance fréquentielle de $G(\omega)$ et $C(\omega)$ provient des bornes des intégrales (Eq. 3.27 et Eq. 3.28). En effet, la longueur caractéristique L_c (Eq. 3.20) normalisée par L_{min} dépend de la pulsation ω (Eq. 3.20). Enfin, la borne supérieure $\tilde{L}_{max} = L_{max}/L_{min}$ est prise suffisamment grande pour assurer la convergence de l'intégrale et est égale à plusieurs fois la distance inter-électrodes (à la place de ∞).

III.3 Confrontation du modèle analytique avec les simulations numériques

Les approches numériques sont polyvalentes pour décrire la percolation et la localisation dues aux effets de désordre, car elles peuvent prendre en compte la distribution spatiale réelle des nanoparticules. Nous pouvons ainsi analyser et classer les chemins de conduction en fonction de leur longueur, de leur dépendance en fréquence, et de leur impédance. C'est donc un outil puissant pour tester la validité des

modèles analytiques et leurs hypothèses.

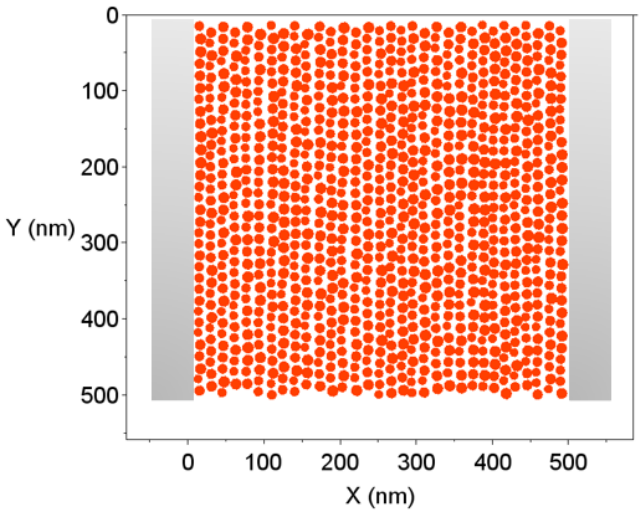

FIGURE 3.15 – Réseau de nanoparticules de 500×500 nm^2, les nanoparticules font 14 nm de diamètre en moyenne. La dispersion en taille et position est de 15%.

Les simulations numériques ont été effectuées sur le réseau montré FIG. 3.15. Celui-ci est composé de nanoparticules d'or de 14 nm espacées d'environ 1.2 nm. La dispersion en taille et en position a été fixée à 15% (conformément aux observations expérimentales prédisant au maximum un désordre de 15%). Les circuits électriques locaux inter-particules (R_{ij}, C_{ij}) sont calculés par les Eq. 3.14 et Eq. 3.18. On peut définir la conductance G et la capacité C du circuit selon [95] :

$$G = \frac{Z'}{Z'^2 + Z''^2} \tag{3.29}$$

$$C = -\frac{1}{\omega}\frac{Z''}{Z' + Z''} = \frac{S}{\omega} \tag{3.30}$$

Avec S la susceptance, G et C sont calculées à partir des parties réelles Z' et imaginaire Z'' du réseau simulé.

La FIG. 3.16 montre la partie dynamique $G_{AC} = G(\omega) - G_{DC}$ de la conductance et la capacité $C(\omega) = S(\omega)/\omega$ normalisées par rapport à leurs valeurs maximales. Cette normalisation permet une comparaison directe des propriétés de transport calculées par des modèles analytiques et par simulations numériques. De cette manière, les variations de réponse électrique avec la taille du système (nombre de nanoparticules inter-connectées, longueur des électrodes, distance entre les électrodes) sont éliminées.

En outre, la conductance et la capacité normalisées sont tracées par rapport à la pulsation normalisée ω/ω_c, où ω_c est la fréquence à la moitié du maximum de conductance. Celle-ci est déterminée uniquement par L_0 et $L_c(\omega)$ dans le modèle analytique (Eq. 3.20). Dans les simulations numériques (FIG. 3.16), ω_c est déterminée par les propriétés électriques du nano-circuit (Eq. 3.14 et Eq. 3.18). De plus, nous pouvons l'exprimer par rapport aux paramètres du circuit équivalent global par $\omega_c = 1/R_{eq}C_{eq}$, où R_{eq}, C_{eq} sont les résistances et capacités globales, conséquences de la distribution des nano-jonctions. Cette procédure de normalisation préserve le caractère général de la modélisation analytique et des simulations numériques, les rendant applicables à une grande variété de matériaux désordonnés et nano-structurés. Elle limite également les paramètres ajustables du modèle analytique au seul paramètre n qui fixe la largeur de la distribution log-normale (Eq. 3.24).

Nous remarquons que le modèle analytique et les simulations numériques décrivent la dépendance fréquentielle de la conductance $G(\omega)$ et de la capacité $C(\omega)$ selon trois régions distinctes :

— Une région basses fréquences quasi constante, correspondant à la conductance statique.

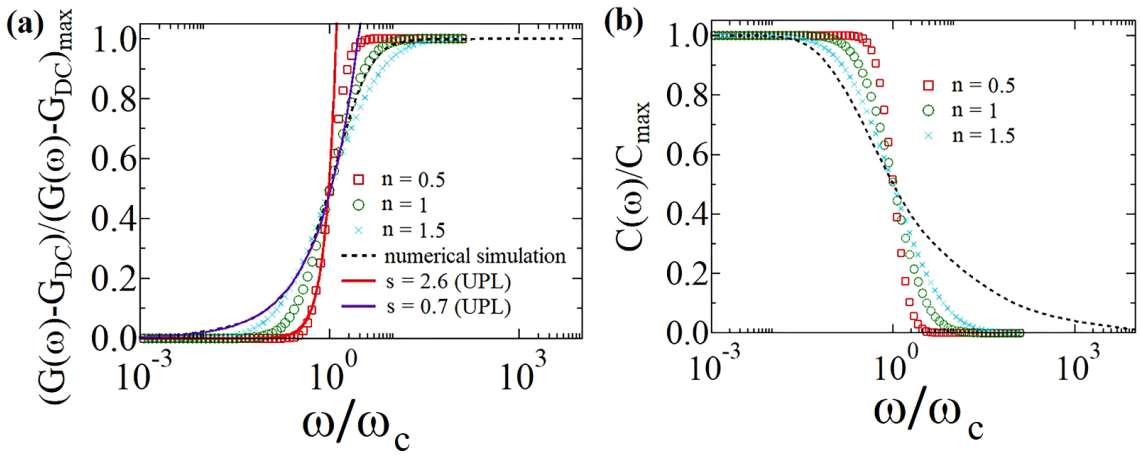

FIGURE 3.16 – Conductance $G(\omega)$ (a) et capacité $C(\omega)$ (b) normalisées par $G(\infty)$ et $C(0)$. Les traits discontinus montrent les résultats des simulations numériques, les symboles représentent le modèle analytique et les traits continus proviennent de la loi de puissance de Jonscher (UPL).

— De fortes variations de G et C autour de ω_c, et qui peuvent être décrite par la loi de puissance de Jonscher comme discuté dans le chapitre 2.

— Une saturation à hautes fréquences provoquant une stagnation de la conductance et de la capacité.

Comme le montre la FIG. 3.16, il y a un bon accord entre la conductance et la capacité simulées numériquement et celles calculées par le modèle analytique (Eq. 3.27 et Eq. 3.28) pour $n \in [0.5, 1, 1.5]$. Ce paramètre détermine la largeur de la distribution log-normale des longueurs des chemins de conduction (Eq. 3.23). Précisément pour la conductance (FIG. 3.16 (a)), nous remarquons que le paramètre n s'ajustant à la simulation est $n = 1$.

La loi de puissance de Joncher a également été tracée (FIG. 3.16) et comparée au modèle analytique de Papathanassiou et al. [19] (pour $n = 0.5$) et à la simulation numérique. Pour les fréquences inférieures à ω_c, l'utilisation de la loi de puissance est acceptable. Dans le chapitre 2, la seule loi de puissance était suffisante pour modéliser la majorité de nos données. Mais nous remarquons que les courbes en loi de puissance s'écartent de la simulation numérique et du modèle analytique pour les fréquences supérieures à ω_c.

Nous notons également des écarts entre les courbes de capacité simulées numériquement et celles calculées analytiquement (FIG. 3.16 (b)). En effet, le modèle analytique surestime la capacité à hautes fréquences, car il ignore la capacité formée par les chemins adjacents du fait de l'hypothèse d'absence de corrélation entre les chemins. D'autre part, les simulations numériques tiennent compte à la fois de l'auto-capacité d'un chemin donné et de la capacité géométrique formée par ses premiers chemins voisins via le terme de capacité inter-particules (Eq. 3.18). Enfin la largeur n de la distribution lognormale dépend fortement de la fréquence, cela n'est pas pris en compte dans le modèle analytique et peut influencer la variation de la capacité en fonction de la fréquence.

À basses fréquences ($\omega \to 0$), la susceptance $S(\omega) = \omega C(\omega)$ est très faible par rapport à la conductance $G(\omega)$. En effet, les condensateurs sont chargés et peuvent être considérés comme des circuits ouverts. Le système électrique est donc gouverné par la conductance statique G_{DC} venant des différents chemins de conduction reliant directement les deux électrodes. Aux fréquences élevées, la susceptance dépasse de loin la conductance ($\omega C(\omega) \gg G(\omega)$). Les condensateurs agissent comme des courts-circuits entre les chemins conducteurs, augmentant la conductance globale (FIG. 3.17 [28] et voir chapitre 1).

Nous pouvons noter que nos simulations numériques montrent une conductance non divergente à hautes fréquences parce que la proportion de condensateurs (37 %, *i.e.* ratio de la partie isolante sur la partie conductrice) dans notre réseau est nettement inférieure aux 50 % requis mathématiquement pour la percolation dans un réseau bidimensionnel (2D) [96]. En conséquence, la conductance des chemins est limitée par la présence des résistances nanoscopiques (ratio de 63% en partie résistive), qui déterminent

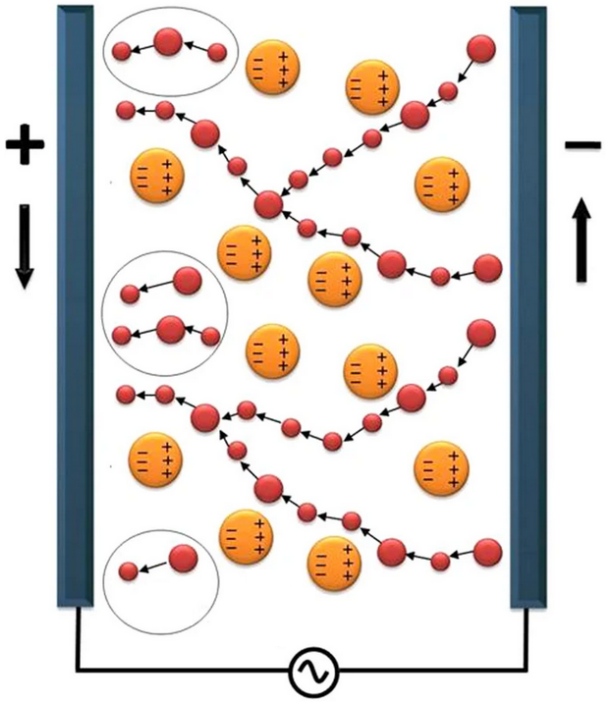

FIGURE 3.17 – À basses fréquences, la majorité des nanoparticules sont connectées électriquement aux électrodes. À hautes fréquences, certains chemins sont court-circuités par les capacités. Extrait de [28].

la conductance globale du réseau.

Des études ont montré que la loi de puissance de Jonscher est une propriété bien définie de la réponse électrique [71, 97] s'appliquant quel que soit le placement des résistances et des condensateurs dans le réseau. Ici nous montrons (FIG. 3.16) que l'exposant s de la loi de puissance dépend de la largeur de la distribution des chemins de conduction (FIG. 3.16 (a)), et que en effet des valeurs supérieures à 1 peuvent être envisagées [19, 81].

III.4 Histogramme des chemins de conduction

Nous avons précédemment établi que les modèles analytiques et les simulations numériques peuvent décrire les propriétés physiques intrinsèques de transport de charge des matériaux composites désordonnés. Dans le cas du modèle analytique, la conduction est interprétée comme le résultat du transport de charges le long de chemins de conduction dont la longueur obéit à une distribution statistique.

Dans les simulations numériques, nous partons des jonctions élémentaires inter-particules, celles-ci permettent, à partir des admittances χ_{ij} (Eq. 3.19), de reconstruire les chemins de conduction et la distribution statistique de leurs longueurs.

Il existe deux hypothèses clés dans le modèle analytique : (i) la longueur du chemin de conduction suit une distribution log-normale, (ii) la conductance et la capacité (G_k, C_k) sont inversement proportionnelles à la longueur du chemin. Dans la suite, nous discuterons ces deux hypothèses à la lumière des simulations numériques.

La longueur du chemin de conduction L_k et ses propriétés électriques (G_k, C_k) sont extraites des simulations numériques à partir des admittances inter-particules χ_{ij} et dispositions (x_i, y_i) des particules dans le réseau. Seuls les chemins reliant les électrodes sont considérés. Ces chemins de conduction sont directement responsables de la conductivité mesurée. Les chemins déconnectés (*i.e.* "dead-ends") affectent le transport de charge et sa dépendance en fréquence, mais ceux-ci ne sont pas pris en compte directement. Enfin, la longueur L_k de chaque chemin individuel k est calculée et son impédance $1/G_k$ est obtenue en sommant les impédances locales des jonctions formant le chemin de conduction. Les longueurs L_k sont présentées sous forme d'histogrammes montrés FIG. 3.18 à basses fréquences (FIG. 3.18 (a)) et à hautes

fréquences (FIG. 3.18 (b)).

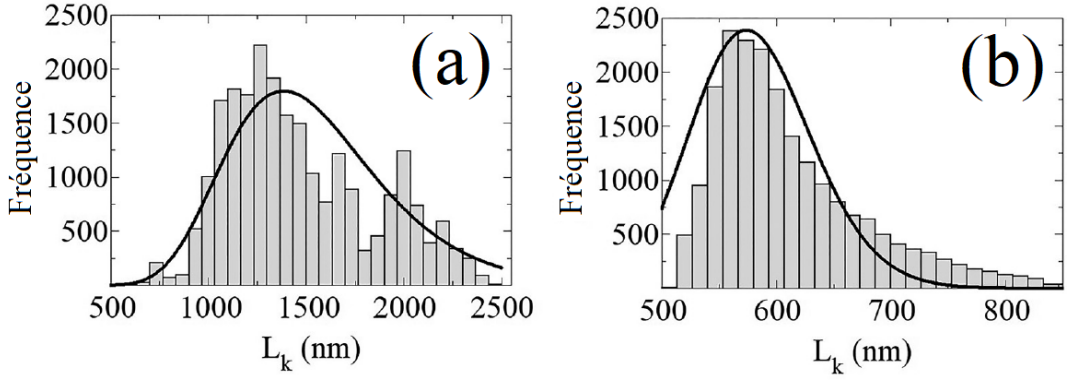

FIGURE 3.18 – Histogrammes des chemins de conduction extraits du réseau C12-AuNPs de 500×500 nm^2 (FIG. 3.15) présentant 15% de dispersion en taille et position. Les trais continus représentent l'ajustement par la loi log-normale (Eq. 3.23) des histogrammes. Les simulations ont été effectuées à basses fréquences (10 Hz) (a) : $L_0 \approx 1400$ nm, $\Delta L \approx 900$ nm et hautes fréquences (10^7 Hz) (b) : $L_0 \approx 570$ nm, $\Delta L \approx 175$ nm. Avec L_0 la position du pic et ΔL la largeur à mi-hauteur.

Nous remarquons sur la FIG. 3.18 que les histogrammes des chemins de conduction sont sensibles à la fréquence. L'histogramme basses fréquences (10 Hz)(FIG. 3.18 (a)) montre des chemins dont la longueur est comprise entre 500 nm (distance inter-électrodes) et 2500 nm. Ces chemins sont plus longs qu'à hautes fréquences (10^7 Hz) (FIG. 3.18 (b)) : longueurs de chemins comprises entre 500 nm et 800 nm. De plus, nous remarquons que la forme des histogrammes change avec la fréquence. L'ajustement par une distribution log-normale est satisfaisant pour l'histogramme à hautes fréquences (3.18 (b)) mais est moins bon pour l'histogramme basses fréquences (3.18 (a)). Ces différences proviennent directement des interactions locales entre les nanoparticules (*i.e.* R_{ij}, C_{ij} des Eq. 3.14 et 3.18).

En effet, à basses fréquences, l'impédance est dominée par les parties résistives de l'assemblée (FIG. 3.18 (a)), pour lesquelles la résistance tunnel dépend exponentiellement de la distance entre les particules (Eq. 3.14). De ce fait, le courant tunnel est très sensible au désordre. Cela explique la forte dispersion de l'histogramme aux basses fréquences. Enfin, les longueurs des chemins sont plus importantes à basses fréquences car les charges utilisent les jonctions constituées de petites distances inter-particules, la longueur du chemin total n'est donc pas une ligne droite et peut être très supérieure à la distance inter-électrodes.

Inversement, à hautes fréquences, c'est la partie capacitive de la jonction qui domine la conduction électrique. La capacité des jonctions inter-particules (Eq. 3.18) varie comme le logarithme de la distance inter-particules. Ainsi, le transport est moins sensible au désordre. Cela explique la forme de l'histogramme (FIG. 3.18 (b)) plus proche d'une distribution log-normale qu'à basses fréquences. De plus, les chemins sont plus courts car, étant moins sensibles à la distance inter-particules, ces derniers sont plus directs et se rapprochent de la distance inter-électrodes. Physiquement, ce sont les capacités qui court-circuitent les chemins de conduction, réduisant leurs longueurs (FIG. 3.17 [28]). L'histogramme des longueurs des chemins L_k suit très bien la fonction de distribution log-normale avec les paramètres $L_0 \approx 600$ nm et $\Delta L \approx 175$ nm (correspondant à $n \approx 0.12$ dans l'Eq. 3.23).

La FIG. 3.19 montre la dépendance en fréquence des paramètres L_0 et ΔL de la distribution log-normale ajustée à l'histogramme des longueurs des chemins de conduction. Nous remarquons que L_0 et ΔL diminuent de manière significative avec la fréquence. Cette diminution est d'environ un facteur 2 pour L_0 et d'un facteur 5 pour ΔL. Ce résultat indique que la distribution des longueurs de chemin dépend en effet de la fréquence, ce qui n'est pas pris en compte dans le modèle analytique. De plus, la variation en fréquence de L_0 est supposée dans le modèle analytique (Eq. 3.20) suivre une dépendance en $1/\omega$. Au lieu de cela, L_0 et ΔL suivent une sigmoïde (FIG. 3.19), avec des propriétés électriques passant de résistives à basses fréquences à capacitives à hautes fréquences. Le point d'inflexion de la sigmoïde est atteint à environ 10 kHz correspondant à une phase de 45 degrés de l'impédance (insertion dans FIG. 3.19).

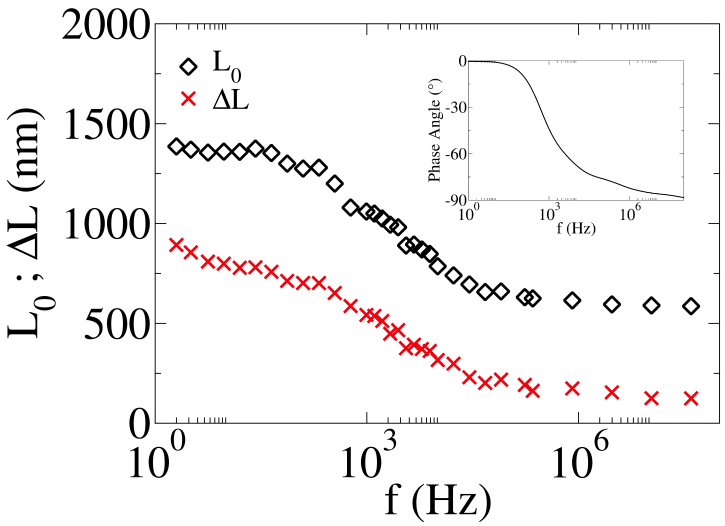

FIGURE 3.19 – Variations de L_0 et ΔL avec la fréquence. En insertion dans la figure est représentée la phase de l'impédance du réseau en fonction de la fréquence.

Une hypothèse clé du modèle analytique est que la conductance G_k et la capacité C_k d'un chemin sont inversement proportionnelles à sa longueur L_k. Pour tester la validité de cette hypothèse, nous avons représenté FIG. 3.20 la conductance et la capacité des chemins de conduction en fonction de leur longueur à la fréquence caractéristique de 10 kHz. L'impédance de chaque chemin est calculée comme la somme des impédances des nano-jonctions formées par les nanoparticules voisines le long du chemin, l'admittance complexe Y_{L_k} du chemin s'écrit :

$$Y_{L_k} = \frac{\prod_{n=1}^{N} \chi_{ij_n}}{\sum_{n=1}^{N} \prod_{p=1, n\neq p}^{N} \chi_{ij_p}} \tag{3.31}$$

Où χ_{ij} est l'admittance d'une nano-jonction du chemin de longueur L_k, N est le nombre de jonctions constitutives du chemin de conduction

Ensuite, nous attribuons les valeurs de conductance et de capacité mésoscopiques (liées au chemin de conduction) à la longueur du chemin L_k. Comme nous pouvons l'observer dans FIG. 3.20, il peut exister plusieurs chemins de longueurs différentes pour une même valeur de conductance ou de capacité.

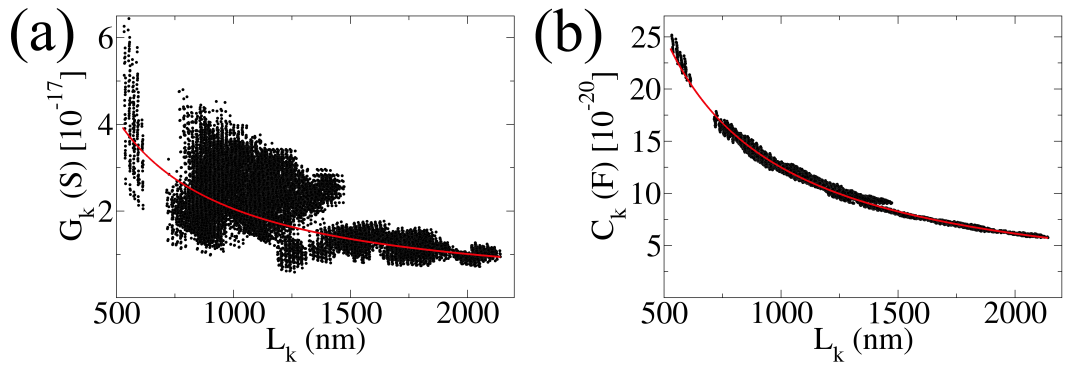

FIGURE 3.20 – Conductance (a) et capacité (b) en fonction de la longueur de chemin du réseau à 15% de dispersion en position et taille (points noirs) et un réseau ordonné (traits rouges) à 10 kHz.

Nous remarquons sur la FIG. 3.20 que la conductance et la capacité diminuent avec la longueur du chemin de conduction. En effet, nous constatons que la conductance et la capacité mésoscopiques diminuent en fonction de l'inverse $1/L_k$ de la longueur du chemin, comme supposé dans le modèle analytique (Eq. 3.27 et Eq. 3.28) mais uniquement pour les réseaux parfaitement ordonnés (traits rouges). En raison de la dépendance exponentielle de la résistance tunnel R_{ij} (Eq. 3.14), la conductance associée à une

longueur L_k donnée est largement distribuée (FIG. 3.20 (a)) dans le cas du réseau désordonné avec 15% de dispersion en taille et position. En revanche, la dépendance logarithmique de la capacité C_{ij} (Eq. 3.18) à la distance inter-particules entraîne une dispersion moins importante (FIG. 3.20 (b)). Nous remarquons tout de même que la conductance et la capacité suivent grossièrement une loi en $1/L_k$ dans le cas du réseau désordonné.

III.5 Représentation des chemins de conduction

La FIG. 3.21 montre des chemins de conduction de différentes longueurs à la fréquence 10 kHz. Ils débutent à l'électrode d'injection et terminent à l'électrode de collection. Par conséquent, la longueur de chemin minimale est égale à la distance entre les électrodes (500 nm dans ce cas). Les chemins de conduction A et B sont des chemins relativement courts. Leurs longueurs (718 nm et 738 nm) sont comparables à l'espacement des électrodes (500 nm). Le chemin marqué E (FIG. 3.21) contient un grand nombre de nanoparticules. Sa longueur (1750 nm) est presque quatre fois supérieure à la distance entre électrodes. Les chemins C et D représentent les chemins les plus courants. Leur longueur est presque le double de la distance entre les électrodes. Enfin, comme le montre la FIG 3.20, des trajets de même longueur peuvent avoir des conductances très différentes. Par exemple, les chemins C et D (FIG 3.21) ont des longueurs très similaires mais des conductances très différentes. La conductance du chemin C est presque trois fois supérieure à celle du chemin D.

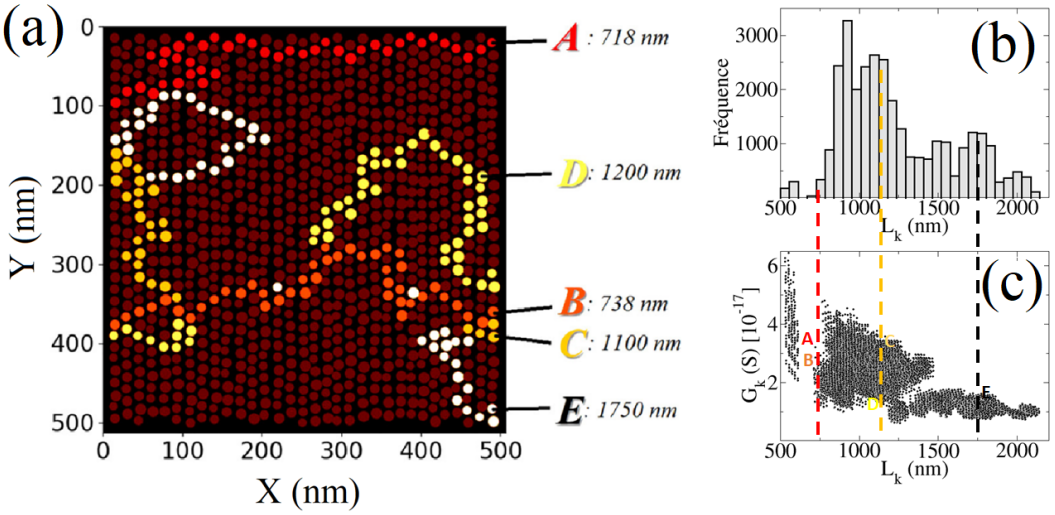

FIGURE 3.21 – (a) Distribution spatiale de plusieurs chemins de conduction calculés numériquement à 10 kHz. (b) l'histogramme des longueurs de chemin et (c) la conductance en fonction de la longueur des chemins. Les conductances et longueurs associées aux chemins sont : $A \rightarrow (G_A = 3.19 \times 10^{-17}$ S, $L_A = 718$ nm) ; $B \rightarrow (G_B = 2.56 \times 10^{-17}$ S, $L_B = 738$ nm) ; $C \rightarrow (G_C = 3.12 \times 10^{-17}$ S, $L_C = 1100$ nm) ; $D \rightarrow (G_D = 1.3 \times 10^{-17}$ S, $L_D = 1200$ nm) ; $E \rightarrow (G_E = 1.26 \times 10^{-17}$ S, $L_E = 1750$ nm).

De plus, nous remarquons que les chemins de conduction peuvent partager des portions communes (chemins D et B et C, B et E). D'autres, comme Les chemins A et E, ne montrent pas de portion commune mais certaines de leurs nanoparticules sont premières voisines (coordonnées $x = 100$ nm, $y = 100$ nm). Cette situation montre qu'il existe des interactions entre les chemins. Ces interactions peuvent impliquer des chemins "dead-ends" qui, sans contribuer directement à la conductance, influencent les phénomènes de transport le long des chemins connectant les électrodes.

En résumé, nous avons trouvé un accord général entre les propriétés électriques du réseau de nanoparticules prédites par les simulations numériques et le modèle analytique proposé par Papathanassiou et al. L'utilisation de la loi de puissance de Jonscher est limitée aux fréquences $\omega < \omega_c$ car celle-ci est incapable de rendre compte de la saturation de la conductance à hautes fréquences. Le modèle analytique est basé sur des hypothèses concernant les propriétés électriques des chemins de conduction et leur distribution

statistique. Ces chemins peuvent être extraits et étudiés grâce aux simulations numériques à la fois au niveau individuel (impédance associée au chemin) et global (histogrammes des longueurs de chemin), ce qui permet d'aborder les hypothèses du modèle analytique :

- Les histogrammes de longueurs de chemin dépendent de la fréquence, ils suivent plus ou moins la distribution log-normale du modèle analytique. À hautes fréquences, la conduction est moins sensible au désordre (dépendance logarithmique de la capacité), la distribution des chemins suit bien une loi log-normale.
- La conductance et la capacité des chemins de conduction sont inversement proportionnelles à leurs longueurs uniquement pour un réseau ordonné. Le désordre introduit une certaine dispersion des valeurs de conductance et de capacité par rapport au réseau ordonné.
- Les chemins de conduction de même longueur peuvent avoir des admittances très différentes.

IV Vers l'échelle macroscopique

IV.1 De l'échelle mésoscopique à l'échelle macroscopique

À partir des interactions physiques locales, nous avons construit un circuit électrique équivalent (R_{ij}, C_{ij} parallèle) décrivant les propriétés de transport de charges à l'échelle d'une nano-jonction. À partir de cette brique de base, nous avons simulé des réseaux de plusieurs centaines de nanomètres 100×100 nm^2 et 500×500 nm^2. Cependant, ces dimensions de réseaux modèles restent mésoscopiques et bien en dessous de la taille réelle des jauges mesurées par spectroscopie d'impédance dans le chapitre 2. Les jauges C12-AuNPs présentent une surface active de 1 mm^2 (FIG. 3.22 (a)), soit une surface environ quatre ordres de grandeur plus grande que celles des réseaux simulés. Des simulations numériques à l'échelle macroscopique demanderaient des ressources en temps de calcul et en mémoire vive trop importantes, il était donc crucial de trouver une méthode pour passer de l'échelle mésoscopique à l'échelle macroscopique (FIG. 3.22).

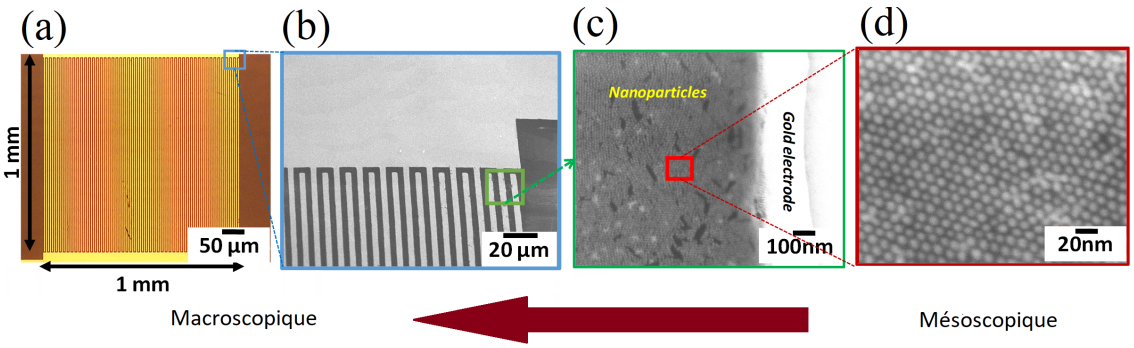

FIGURE 3.22 – (a) Schéma d'une jauge de contrainte à peignes d'électrodes inter-digitées de dimension 1×1 mm^2. (b), (c) et (d) images par microscopie électronique à balayage (MEB) à plusieurs grossissements sur une monocouche de C12-AuNPs (14nm).

Pour cela, l'idée que nous avons développée est de générer un réseau modèle macroscopique par duplication du réseau simulé mésoscopique. La FIG. 3.23 montre le processus de duplication : N_i (et respectivement N_j) est le nombre de fois où le réseau simulé est dupliqué suivant l'axe $\mathbf{X}$ (respectivement l'axe $\mathbf{Y}$). N_i et N_j permettent ainsi d'atteindre la taille réelle du réseau sur lequel nous effectuons les mesures de spectroscopie d'impédance.

L'admittance totale du réseau dupliqué s'écrit :

$$Z^{-1} = \sum_{k=1}^{N_j} \frac{1}{\sum_{l=1}^{N_i} Z_{kl}} \tag{3.32}$$

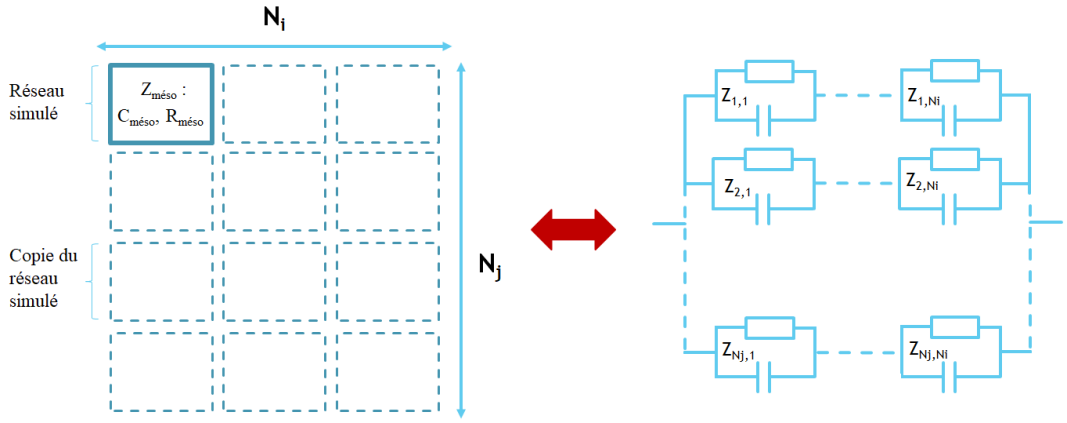

FIGURE 3.23 – Processus de duplication du réseau simulé numériquement. N_i et N_j sont déterminés par les dimensions réelles de la jauge C12-AuNPs (FIG. 3.22).

Et puisque les impédances Z_{kl} sont toutes des copies du réseau simulé nous pouvons écrire :

$$Z_{macro} = \frac{N_i}{N_j} Z_{meso} \tag{3.33}$$

Avec Z_{meso} l'impédance du réseau simulée numériquement.

Prenons un exemple : le schéma de la jauge de contrainte à nanoparticules montrée FIG. 3.22 (a) compte 50 paires d'électrodes inter-digitées de 5 micromètres d'épaisseur. La surface active entre deux électrodes est de 1 mm × 5 µm. Pour un réseau simulé de 100 × 100 nm^2, les dimensions du réseau macroscopique sont obtenues avec $N_i = 50$, $N_j = 10000$.

IV.2 Variation de la taille du réseau

Nous avons fait l'approximation de pouvoir rendre compte des propriétés macroscopiques par une duplication du réseau simulé numériquement. Cette méthode fonctionne-t-elle ? Pour y répondre, nous devons comprendre quelles conséquences ont sur l'impédance les paramètres de duplication N_i et N_j.

La FIG. 3.24 montre les diagrammes de Nyquist du réseau de 100 × 100 nm^2 de C12-AuNPs (7nm) (FIG. 3.5) obtenus pour différents N_i (FIG. 3.24 (a)) et N_j (FIG. 3.24 (b)).

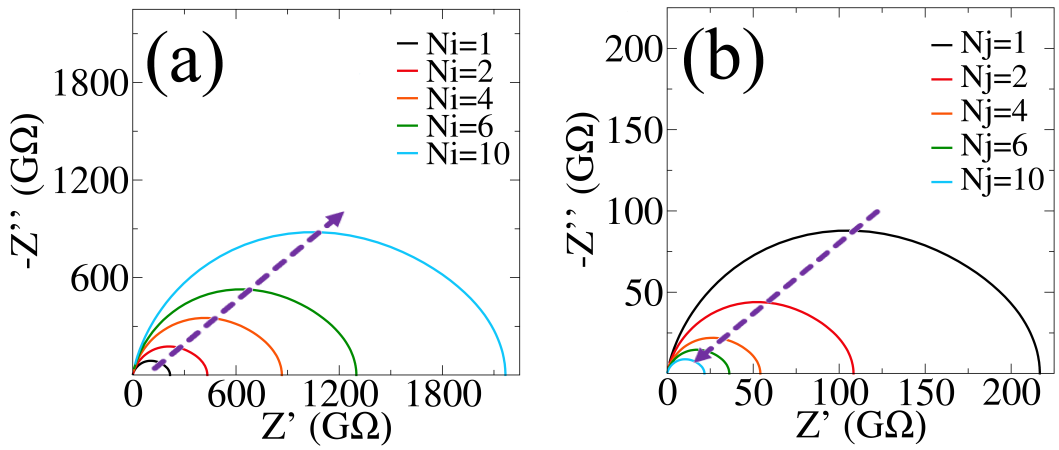

FIGURE 3.24 – Diagrammes de Nyquist (*i.e.* $-Z''$ vs Z') du réseau de 100 × 100 nm^2 de C12-AuNPs pour (a) $N_i \in [1:10]$ et (b) $N_j \in [1:10]$. Les flèches en pointillé montrent la variation d'impédance avec N_i et N_j.

Nous remarquons que l'impédance augmente lorsque N_i augmente, en revanche celle-ci diminue avec l'augmentation de N_j conformément à l'Eq. 3.33. Physiquement, l'augmentation de N_i signifie un accroissement de la distance inter-électrodes, et donc d'une augmentation de la résistance. Et d'autre part,

l'augmentation de N_j est associée à l'augmentation de la section en contact avec les électrodes, d'où une diminution de l'impédance. C'est par une maximisation de la surface active en contact avec les électrodes (1 mm), par rapport à la distance inter-électrodes (5 µm), que les peignes d'électrodes inter-digitées permettent d'obtenir des impédances mesurables de l'ordre du MΩ, comparables à celles obtenues dans le chapitre 2.

Le spectre de la partie imaginaire de l'impédance $-Z''$ est représenté en fonction de la variation de N_j (FIG. 3.25). Comme observé sur les diagrammes de Nyquist (FIG. 3.24), $-Z''$ diminue avec l'augmentation de N_j. De plus, nous remarquons que la position du pic correspondant à $-Z''_{max}$ reste constante quel que soit N_j (également le cas quel que soit N_i). Cela signifie que la fréquence caractéristique du mécanisme de relaxation est indépendante des paramètres de duplication et est donc indépendante de la taille du système. Dans le chapitre 2, nous avons établi que pour un circuit RC parallèle, la position du pic de $-Z''$ correspond à la fréquence de relaxation $f_c = 1/2\pi RC$. Physiquement, le fait que f_c soit indépendant de N_j signifie que lorsque N_j augmente, la résistance R diminue et l'augmentation de la capacité C compense parfaitement cette diminution. L'inverse est évidemment vrai pour les variations de N_i. La fréquence de relaxation est indépendante de la taille du système dans ce modèle de duplication.

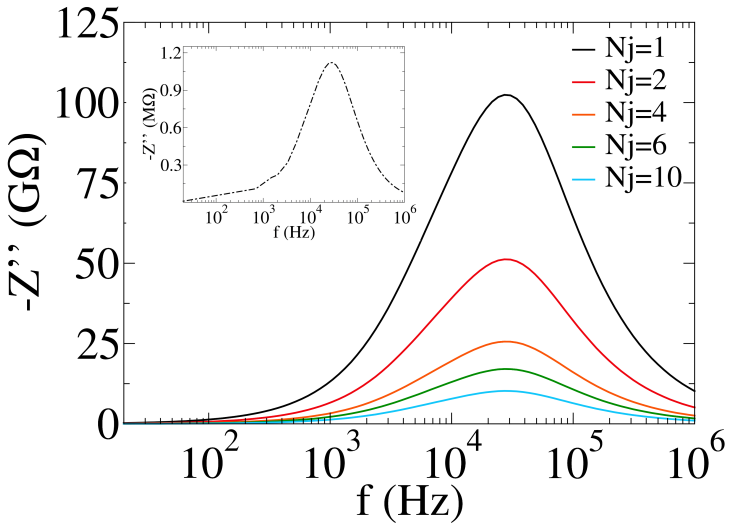

FIGURE 3.25 – Spectres de $-Z''$ du réseau de 100×100 nm^2 pour $N_j \in [1:10]$ et $N_i = 1$. En insert le spectre expérimental de $-Z''$ du C12-AuNPs (7nm) à 298K.

Cette propriété est capitale pour ajuster les paramètres de simulation aux mesures de spectroscopie d'impédance. Le paramètre R_0 dans l'expression de la résistance tunnel (Eq. 3.14) est ajusté de manière à obtenir un accord entre les fréquences simulées et mesurées. Le spectre expérimental de $-Z''$ du C12-AuNPs (7 nm) est justement inséré dans la FIG. 3.25. Cet accord reste vrai quelle que soit la taille du réseau macroscopique car f_c est indépendante de N_i et N_j.

La méthode proposée pour passer de l'échelle mésoscopique à macroscopique est résumée comme suit :

1. S'adapter aux dimensions du réseau macroscopique en définissant N_i et N_j.
2. Prendre en compte le nombre de paires d'électrodes si le contact avec l'assemblée se fait au moyen de peignes d'électrodes inter-digitées.
3. Ajuster R_0 (Eq. 3.14) pour que la fréquence f_c du pic de $-Z''$ corresponde à la fréquence mesurée par spectroscopie d'impédance.

IV.3 Étude en température

Des simulations numériques ont été effectuées sur le matériau C12-AuNPs (7nm) pour des températures allant de 265K à 337K. Les paramètres utilisés dans ces simulations numériques sont présentés dans la Table 3.7.

β (cm^{-1})	R_0 (Ω)	E_c (eV)
5	3×10^4	0.05

TABLE 3.7 – Paramètres tunnels utilisés pour le C12-AuNPs (7nm) pour l'étude en température.

Le réseau simulé (FIG. 3.5) présente une surface de 100×100 nm^2. Les paramètres de duplication utilisés pour modéliser la zone active (FIG 3.22) sont : $N_i = 50$, $N_j = 10000$. De plus, les peignes d'électrodes inter-digitées sont constitués de 50 paires d'électrodes, l'impédance simulée est ainsi multipliée par un facteur 50. Les FIG. 3.26 (a) et (b) montrent la comparaison entre les diagrammes de Nyquist calculés par simulation numérique et ceux extraits des mesures d'impédance. Les spectres des parties imaginaires $-Z''$ de l'impédance correspondant à ces diagrammes de Nyquist sont également représentés FIG. 3.26 (c).

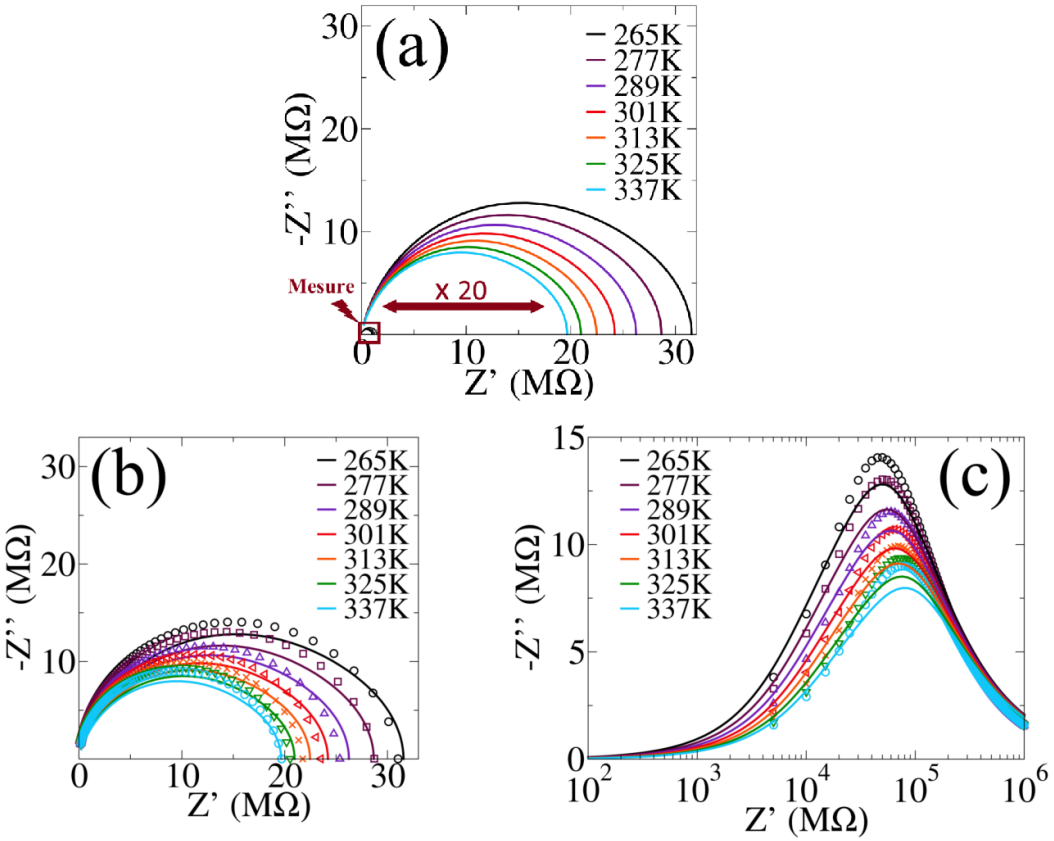

FIGURE 3.26 – (a) Comparaison entre les diagrammes de Nyquist (*i.e.* $-Z''$ vs Z') expérimentaux sur C12-AuNPs (7nm) (dans le carré rouge) et simulations numériques (traits continus) d'un réseau de 100×100 nm^2 dupliqué ($N_i = 50$, $N_j = 10000$) pour des températures variant de 265K à 337K. (b) Les diagrammes de Nyquist expérimentaux (symboles) sont multipliés par un facteur 20 et comparés aux simulations numériques (traits continus). (c) Les spectres de $-Z''$ expérimentaux (symboles) et simulés (traits continus) en fonction de la température.

Les diagrammes de Nyquist obtenus par simulation numérique ont une impédance aux basses fréquences de l'ordre de plusieurs dizaines de MΩ, contre quelques MΩ pour les diagrammes expérimentaux, soit un facteur 20 de différence (FIG 3.26 (a)). Dans nos simulations numériques, l'admittance de contact entre nanoparticules et électrodes est égale à la moyenne des admittances des nano-jonctions χ_{ij} (Eq. 3.19). Nous ne considérons donc pas les défauts de contact qui peuvent apparaître lors de la fabrication de la jauge. Cela peut, en partie, expliquer ce facteur 20 de différence.

Le rayon des demi-cercles des diagrammes simulés diminue avec la température. En effet, l'impédance basses fréquences est de 32 MΩ à 265K, et atteint environ 20 MΩ à 337K. Cette diminution de l'impédance avec la température est cohérente avec ce que nous avons vu dans le chapitre 2. En effet, cela montre que

la nature diélectrique de l'assemblée de C12-AuNPs est bien reproduite par les simulations numériques.

Après la multiplication des diagrammes de Nyquist expérimentaux par un facteur 20, les FIG. 3.26 (b) et (c) permettent une comparaison quantitative des diagrammes de Nyquist mesurés et simulés. L'évolution en température des diagrammes de Nyquist mesurés, comme montrée dans la FIG. 3.26 (b), est bien reproduite par les simulations. La FIG. 3.26 (c) présentant les spectres de $-Z''$ montre un très bon accord entre les spectres, mesurés et calculés. L'évolution de la fréquence de relaxation f_c avec la température est également bien décrite par nos simulations numériques.

Cette comparaison entre les mesures d'impédance et les simulations numériques en fonction de la température nous conforte dans le choix du modèle électrique local. Dans le circuit équivalent d'une nano-jonction, la température est présente uniquement dans la partie résistive de l'impédance (Eq. 3.14). Le modèle de résistance inter-particules utilisé rend bien compte de l'effet de la température sur le transport de charges tel qu'il est mesuré par spectroscopie d'impédance sur l'assemblée C12-AuNPs (7nm).

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les interactions électriques locales responsables du transport électronique dans des assemblées auto-organisées de nanoparticules d'or. La prise en compte des interactions inter-particules (*i.e.* transport tunnel des électrons R_{ij} et de charge C_{ij}) nous ont permis de construire un modèle électrique équivalent d'une nano-jonction. À partir de cette collection de circuits équivalents, nous avons calculé à partir des lois de Kirchhoff l'impédance équivalente d'un réseau de plusieurs centaines de nanomètres de taille. Le diagramme de Nyquist de ce réseau présente des demi-cercles, confirmant ainsi notre choix de modèle RC parallèle pour décrire une nano-jonction inter-particules.

La synthèse de nanoparticules puis leur assemblage entraînent des fluctuations sur le diamètre des particules et sur leurs positions. Nous avons étudié ce désordre structural par le biais d'une étude statistique sur des réseaux générés aléatoirement en fonction du taux de désordre. Nous avons mis en évidence une grande sensibilité de l'impédance au désordre, en particulier dans le domaine des basses fréquences où la dépendance exponentielle de la résistance tunnel avec la distance inter-particules entraîne de grandes variations d'impédance. De plus, la forme des diagrammes de Nyquist est également fortement impactée par le désordre, des demi-cercles "depressed" sont obtenus. Ces derniers peuvent ou non, présenter une symétrie autour du maximum de $-Z''$. Le caractère "depressed" et/ou asymétrique des diagrammes de Nyquist reflètent la distribution des temps de relaxation τ caractéristiques du réseau de connexions en la présence de désordre.

Les simulations numériques réalisées sur un réseau de 500×500 nm^2 ont ensuite été comparées au modèle analytique de Jonscher et de Papathanassiou et al. [17–19]. Nous avons vu que la conductivité expérimentale présente une saturation hautes fréquences, contrairement à la loi de puissance de Jonscher qui prévoit une divergence de la conductivité à l'infini. Le modèle de Papathanassiou et al. [19] décrit bien cette saturation et interprète le transport de charges le long de chemins de conduction. Ces chemins sont accessibles par simulations numériques et leurs propriétés vérifient certaines hypothèses du modèle analytique, telles que la décroissance de l'admittance des chemins en inverse de leur longueur et leur distribution statistique suivant une log-normale. De plus, nous avons vu que la distribution des chemins dépend de la fréquence.

Les simulations numériques ont été comparées aux mesures de spectroscopie d'impédance discutées dans le chapitre 2. Pour y parvenir, nous avons dû adapter le réseau simulé à la taille et à la géométrie du réseau macroscopique par duplication. Lors du passage de l'échelle mésoscopique à l'échelle macroscopique, la fréquence de relaxation f_c est conservée et est utilisée pour ajuster un seul paramètre, la résistance R_0 tunnel de contact. L'écart d'impédance obtenu entre les mesures et simulations n'est que d'un ordre de grandeur, démontrant une certaine représentativité du réseau simulé. De plus, la variation en température de l'impédance simulée est similaire à celle observée sur les mesures ce qui montre la

robustesse du modèle électrique local utilisé.

Enfin, les nanoparticules d'or possédant des propriétés plasmoniques, nous souhaitons comprendre de quels mécanismes locaux émergent les phénomènes de photoconductance (positive et négative) mis en évidence expérimentalement dans le chapitre 2. Dans le chapitre suivant, nous allons donc ajouter une composante optique dans notre modèle électrique local puis l'implémenter dans nos simulations numériques.

Chapitre 4

Simulations numériques plasmo-électroniques sur C12-AuNPs

Sommaire

I Résolution des équations de Maxwell par la méthode DDA 90
- I.1 Programme DDSCAT 90
- I.2 Description de l'objet 91
- I.3 Réponse à une onde électromagnétique 91
- I.4 Indice optique 92

II Simulation optique sur nanoparticules d'or 94
- II.1 Réponse optique d'un dimère d'or 94
- II.2 Réponse plasmonique d'une assemblée de nanoparticules d'or 96

III Modèle plasmo-électronique à l'échelle nanoscopique 100
- III.1 Modèle de la photoconductance positive 101
- III.2 Modèle de la photoconductance négative 102

IV Transport plasmo-électronique à l'échelle mésoscopique 104
- IV.1 Diagrammes de Nyquist, photoconductance positive 104
- IV.2 Chemins de conduction plasmo-électroniques 105

V Comparaison avec l'expérience sur C12-AuNPs (7nm) 107
- V.1 Photoconductance positive 107
- V.2 Photoconductance négative 108

VI Simulation d'une jauge de contrainte plasmo-électronique 109
- VI.1 Étude fréquentielle 109
- VI.2 Étude en fonction de l'intensité laser 110

Conclusion générale et perspectives 114

Objectifs

Les nanoparticules d'or possèdent des résonances plasmoniques. Cela signifie qu'une onde électromagnétique incidente, de fréquence proche de la fréquence plasma peut entraîner l'oscillation du gaz d'électrons libres des nanoparticules par rapport aux charges positives fixes. L'objectif de ce chapitre est d'étudier cette interaction lumière/matière propre aux nanoparticules d'or métalliques, et de comprendre ses conséquences et implications sur le transport électronique. Pour cela, nous avons d'abord calculé, le champ électrique rayonné par une assemblée de nanoparticules d'or soumise à une excitation optique, par la méthode d'approximation des dipôles discrets. Les simulations en champ proche optique nous ont permis d'accéder au champ électrique local d'un réseau de nanoparticules et ainsi de compléter, par l'ajout d'une photoconductance locale, le modèle électrique équivalent d'une nano-jonction. En particulier, nous étudierons différents paramètres influençant l'impédance macroscopique du réseau tels que la distance inter-particules, la fréquence de l'onde incidente et son intensité. Le couplage plasmo-électronique désormais pris en compte numériquement, les simulations seront comparées aux mesures de spectroscopie d'impédance sous excitation optique effectuées sur les échantillons de C12-AuNPs. Les phénomènes de photoconductance positive et négative observés dans le chapitre 2 seront analysés et interprétés. Enfin, nous pourrons évaluer le facteur de conversion électron-photon, et le comparer avec les données provenant de la littérature scientifique.

I Résolution des équations de Maxwell par la méthode DDA

I.1 Programme DDSCAT

La réponse plasmonique des nanoparticules d'or sous excitation laser a été calculée par le programme fortran DDSCAT. Ce programme est utilisé pour résoudre les équations de Maxwell et pour déterminer les sections efficaces d'absorption et de diffusion optiques d'un objet. La méthode permet une grande liberté en termes de formes (sphère, cylindre, cone) et de compositions (Au, Ag, Al) de l'objet [38, 98, 99]. Les simulations numériques ont été réalisées sur le supercalculateur OLYMPE. Ce cluster de calcul, d'une puissance totale de 1.365 Pflop.s^{-1}, nous permet d'effectuer des simulations numériques bien plus rapides que sur un ordinateur conventionnel.

L'objet soumis à une excitation optique est décrit par un ensemble de dipôles électriques discrets. Cette méthode, que nous nommerons dans la suite DDA ("Discrete Dipole Approximation"), fut théorisée par Purcell et Pennywacker [100] et améliorée par Draine, Goodman et Flatau [99, 101–103]. Selon la méthode DDA, l'objet simulé est constitué d'un ensemble de dipôles polarisables. Pour des systèmes sphériques, DDSCAT est en accord avec la théorie de Mie dans la mesure où la séparation inter-dipôles d respecte le critère [103] :

$$|m|kd < 1 \tag{4.1}$$

Où m est l'indice optique, $k = 2\pi/\lambda$ le vecteur d'onde incident et d la distance inter-dipôles. d doit au minima être inférieure à la longueur d'onde de l'onde incidente. De plus d doit également être plus faible que n'importe quelles autres distances caractéristiques de l'objet simulé. En augmentant le nombre N de dipôles la distance inter-dipôles d diminue, nous obtenons donc une condition sur le nombre de dipôles :

$$N > \frac{4\pi}{3}|m|^3(ka_{eq})^3 \tag{4.2}$$

Où $a_{eq} = (\frac{3V}{4\pi})^{\frac{1}{3}}$ est le rayon effectif de l'objet assimilé à une sphère de volume V.

I.2 Description de l'objet

Le matériau cible est subdivisé en N dipôles disposés suivant un réseau cubique. Le nombre de dipôles doit être suffisamment grand (Eq. 4.2) pour que la forme de l'objet simulé soit la plus proche possible de l'objet réel (continu). En effet, nous remarquons FIG. 4.1 [101] montre deux sphères construites avec $N = 1064$ et $N = 2320$, la forme de l'objet avec $N = 2320$ est plus proche de la sphère. En principe, nous pouvons toujours augmenter la précision du maillage DDA en augmentant le nombre de dipôles, mais cela a comme conséquence une augmentation du temps de calcul.

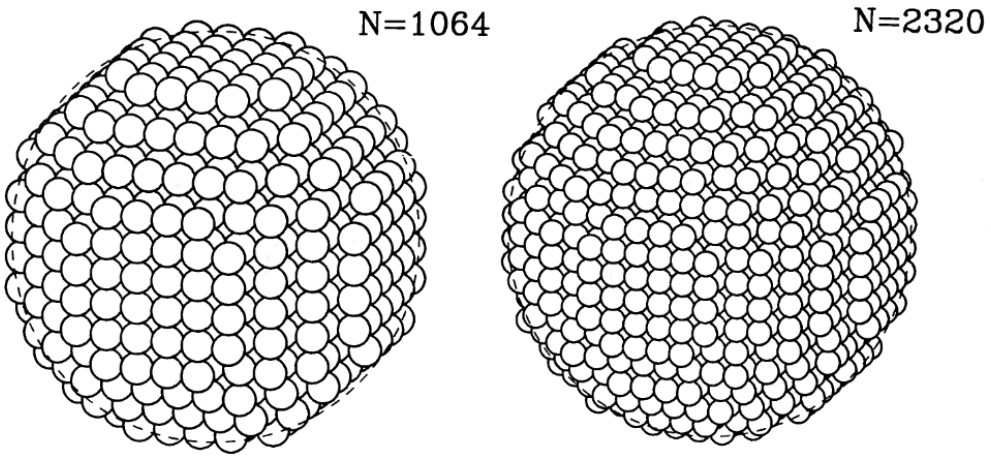

FIGURE 4.1 – Deux réseaux cubiques de dipôles formant une sphère, pour $N = 1064, 2320$. Extrait de [101].

Chaque dipôle $j \in [1 : N]$ localisé dans l'objet est défini par [102] :

— Ses coordonnées spatiales x, y, z.

— Sa polarisabilité α_j calculée à partir d'une relation de Clausius-Mossotti corrigée [104] :

$$\alpha_j = \frac{\alpha^{CM}}{1 + D} \tag{4.3}$$

Où α^{CM} est la polarisabilité de Claussius-Mossotti [103] :

$$\alpha^{CM} = \frac{3d^3}{4\pi} \frac{m_j^2 - 1}{m_j^2 + 2} \tag{4.4}$$

Avec m_j l'indice optique au point où se trouve le dipôle j. Le terme de correction D s'exprime [104] :

$$D = \frac{\alpha^{CM}}{d^3} \left[\frac{4}{3}(kd)^2 + \frac{2}{3\pi} \ln(\frac{\pi - kd}{\pi + kd})(kd)^3 + i \frac{2}{3}(kd)^3) \right] \tag{4.5}$$

I.3 Réponse à une onde électromagnétique

En réponse à une onde incidente monochromatique, les dipôles se polarisent et interagissent entre eux. La polarisation d'un dipôle j s'écrit :

$$\mathbf{P}_j = \alpha_j \mathbf{E}_j \tag{4.6}$$

Avec $\mathbf{E}_j$ le champ électrique vu par le dipôle j. Celui-ci possède deux composantes :

— Le champ $\mathbf{E}_{inc,j}$ provenant de l'onde électromagnétique incidente :

$$\mathbf{E}_{inc,j} = \mathbf{E}_0 e^{(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j - i\omega t)} \tag{4.7}$$

— Une contribution due à l'interaction entre le dipôle j et tous les autres dipôles $k \neq j$:

$$\mathbf{E}_{dip} = -\sum_{k \neq j} \mathbf{A}_{jk}\mathbf{P}_k \tag{4.8}$$

Avec $-\mathbf{A}_{jk}\mathbf{P}_k$ le champ électrique en r_j dû au dipôle k de polarisation $\mathbf{P}_k$. À partir des Eq. 4.7 et Eq. 4.8, nous pouvons réécrire la polarisation $\mathbf{P}_j$:

$$\mathbf{P}_j = \alpha_j(\mathbf{E}_0 e^{(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j - i\omega t)} - \sum_{k \neq j} \mathbf{A}_{jk}\mathbf{P}_k) \tag{4.9}$$

Nous pouvons simplifier l'Eq. 4.9 en définissant $\mathbf{A}_{jj} = \alpha_j^{-1}$ [102]. Nous obtenons un système d'équations linéaires :

$$\sum_{k=1}^{N} \mathbf{A}_{jk}\mathbf{P}_k = \mathbf{E}_{inc,j} \tag{4.10}$$

La résolution de l'Eq. 4.10 permet de trouver le vecteur polarisation $\mathbf{P}_k$.

Enfin, les sections efficaces d'absorption C_{abs} et d'extinction C_{ext} sont calculées à partir des vecteurs polarisation $\mathbf{P}_k$ [101] :

$$C_{ext} = \frac{4\pi k}{|\mathbf{E}_0|^2} \sum_{j=1}^{N} Im(\mathbf{E}^{\star}_{inc,j} \cdot \mathbf{P}_j) \tag{4.11}$$

$$C_{abs} = \frac{4\pi k}{|\mathbf{E}_0|^2} \sum_{j=1}^{N} Im(\mathbf{P}_j \cdot (\alpha_j^{-1})\mathbf{P}^{\star}_j) - \frac{2}{3}k^3|\mathbf{P}_j|^2 \tag{4.12}$$

La section efficace de diffusion s'exprime ensuite $C_{diff} = C_{ext} - C_{abs}$.

On défini les facteurs d'absorption Q_{abs} et d'extinction Q_{ext} à partir des sections efficaces d'absorption C_{abs} et d'extinction C_{ext} :

$$Q_{abs} = C_{abs}/\pi a_{eq}^2 \tag{4.13}$$

$$Q_{ext} = C_{ext}/\pi a_{eq}^2 \tag{4.14}$$

La résolution par la méthode DDA permet ainsi d'accéder (Eq. 4.10) au champ électrique local ainsi qu'aux spectres de diffusion et d'absorption en champ lointain.

I.4 Indice optique

La réponse d'un matériau à une onde électromagnétique est décrite par l'indice optique complexe m. Pour obtenir la polarisabilité α_j (Eq. 4.3), nous devons connaitre cet indice optique. L'or n'étant pas un matériau magnétique, son indice optique complexe m ne dépend que de la permittivité diélectrique ϵ :

$$m = n - ik = \sqrt{\epsilon} \tag{4.15}$$

Avec n la partie réelle et k la partie imaginaire de m. La permittivité diélectrique complexe ϵ s'écrit :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{intra}(\omega) + \epsilon_{inter}(\omega) \tag{4.16}$$

Où $\epsilon_{intra}(\omega)$ (respectivement $\epsilon_{inter}(\omega)$) est la permittivité liée au électrons libres (respectivement liés). Les deux composantes de la permittivité diélectrique s'écrivent [105, 106] :

$$\epsilon_{inter} = Q \int_{\omega_g}^{\infty} \frac{\sqrt{x-\omega_g}}{x}(1-F(x,T)) \times \frac{x^2-\omega^2+\gamma_b^2+i\,2\omega\gamma_b}{(x^2-\omega^2+\gamma_b^2)^2+4\omega^2\gamma_b^2}dx \tag{4.17}$$

$$\epsilon_{intra}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2+i\gamma\omega} \tag{4.18}$$

ϵ_{inter} décrit la contribution des électrons inter-bandes. Où $\hbar\omega_g$ est l'énergie de "gap" de l'or, $F(x,T)$ est la fonction de distribution de Fermi-Dirac de l'énergie des électrons dans la bande de conduction, γ_b est le coefficient d'amortissement des transitions inter-bandes, et Q traduit la contribution des électrons liés de la bande de valence. Scaffardi et al. [105] ont déterminé ces différents paramètres pour l'or massif.

ϵ_{intra} dépend de ω_p la pulsation plasma, et de γ un coefficient d'amortissement lié aux collisions des électrons libres dans le réseau. Pour des nanoparticules métalliques la pulsation plasma ω_p s'écrit [105] :

$$\omega_p^2 = \frac{Ne^2}{m\epsilon_0} \tag{4.19}$$

Avec m la masse effective de l'électron, et N la densité d'électrons libres du cristal.

La FIG. 4.2 montre l'indice optique (n et k) de l'or massif et d'une couche mince d'or de 35 nm en fonction de la longueur d'onde. Ces données sont prises dans les mesures effectuées par Johnson et Christy [107] pour l'or massif, et de Ciesielski et al. [108] pour la couche mince. On voit une nette augmentation de k de la couche mince par rapport au massif, particulièrement dans la gamme infrarouge.

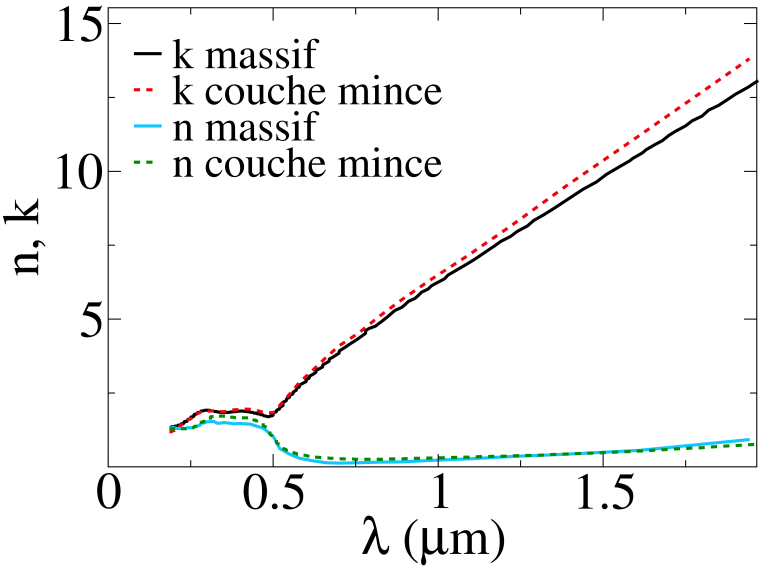

FIGURE 4.2 – Spectre des parties réelle $n = Re(m)$ et imaginaire $k = -Im(m)$ de l'indice optique m de l'or massif (traits pleins) [107] et d'une couche mince d'or (traits pointillés) [108].

La permittivité diélectrique est certes propre à chaque matériau mais est également dépendante de la taille de l'objet étudié [105, 109]. Une étude de Bohren et Huffman [110] a comparé les sections efficaces de diffusion de l'or massif (calculé par la théorie de Mie) avec des mesures effectuées sur des nanoparticules d'or de 20 nm. Ils ont ainsi mis en évidence des différences entre le spectre d'absorption mesuré sur les nanoparticules et celui calculé par la théorie de Mie. Cette différence entre l'objet massif et l'objet de taille nanométrique (ou couche mince) est en partie attribuée à une dépendance de la permittivité diélectrique avec les dimensions de l'objet [109].

Cette dépendance de la permittivité diélectrique provient de la composante décrivant le gaz d'électrons libres délocalisés ϵ_{intra} (Eq. 4.18). Dans le cas de nanoparticules d'or, plusieurs études ont montré que l'amortissement γ (Eq. 4.18) dépend de la taille moyenne des nanoparticules selon [105] :

$$\gamma = \gamma_0 + A\frac{v_F}{R} \tag{4.20}$$

Où γ_0 est le facteur d'amortissement dans le matériau massif, A une constante de diffusion comprise entre 0.1 et 2 [105] et $\frac{v_F}{R}$ (rapport de la vitesse de Fermi v_F sur le rayon R de la nanoparticule) traduit la fréquence des collisions des électrons libres avec la surface de la nanoparticule. Ce terme devient négligeable lorsque $R \gg Av_F$.

À partir de la vitesse de Fermi $v_F = 14.1 \times 10^{14}$ nm.s^{-1} et du facteur d'amortissement de l'or massif $\gamma_0 = 1.1 \times 10^{14}$ Hz [105], nous pouvons calculer le rapport $\frac{v_F/R}{\gamma_0}$. Ce rapport est égal à 3.66 pour les nanoparticules de 7 nm de diamètre et de 1.83 pour celles de 14 nm de diamètre. Par conséquent, nous devons bien prendre en compte cet effet de taille sur la permittivité diélectrique grâce à la correction :

$$\epsilon_{cor}(\omega, R) = \epsilon(\omega) + \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma_0\omega} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma(R)\omega} \tag{4.21}$$

Avec $\epsilon_{cor}(\omega, R)$ la permittivité diélectrique corrigée, celle-ci est calculée à partir de la permittivité expérimentale $\epsilon(\omega)$ de Johnson et Christy [107] mesurée sur l'or polycristallin massif. La FIG. 4.3 montre la comparaison de l'indice optique mesuré sur de l'or massif et l'indice optique corrigé pour des nanoparticules d'or de 7 nm et 14 nm de diamètre. Nous remarquons que plus le diamètre des nanoparticules est faible et plus l'indice optique corrigé s'écarte des mesures sur l'or massif.

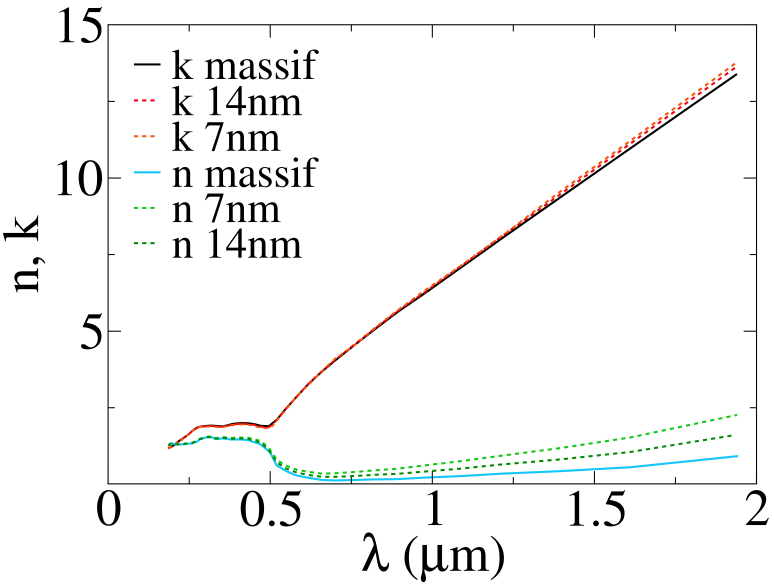

FIGURE 4.3 – Spectre des parties réelle $n = Re(m)$ et imaginaire $k = -Im(m)$ de l'indice optique m de l'or massif (traits pleins) et de nanoparticules d'or de 7 nm et 14 nm de diamètre (traits pointillés).

Enfin, les simulations DDSCAT sur les nanoparticules d'or ont toutes été effectuées en prenant l'indice optique corrigé (FIG. 4.3). Nous abordons dans la suite l'étude d'un système simple, le dimère de nanoparticules, puis nous étudierons la réponse plasmonique des assemblées de nanoparticules étudiées dans le chapitre 3.

II Simulation optique sur nanoparticules d'or

II.1 Réponse optique d'un dimère d'or

Nous avons calculé le spectre d'absorption en champ lointain d'un dimère composé de deux sphères d'or de 14 nm de diamètre. La polarisation de l'onde incidente est rectiligne et parallèle à l'axe du dimère.

La distance inter-dipôles utilisée est de 0.1 nm, chaque sphère est ainsi composée d'environ un million de dipôles (FIG. 4.1). Le milieu dans lequel baigne le système est le vide d'indice optique $m = 1$. L'indice optique utilisé pour décrire les sphères d'or est l'indice de l'or massif [107] corrigé (FIG. 4.3).

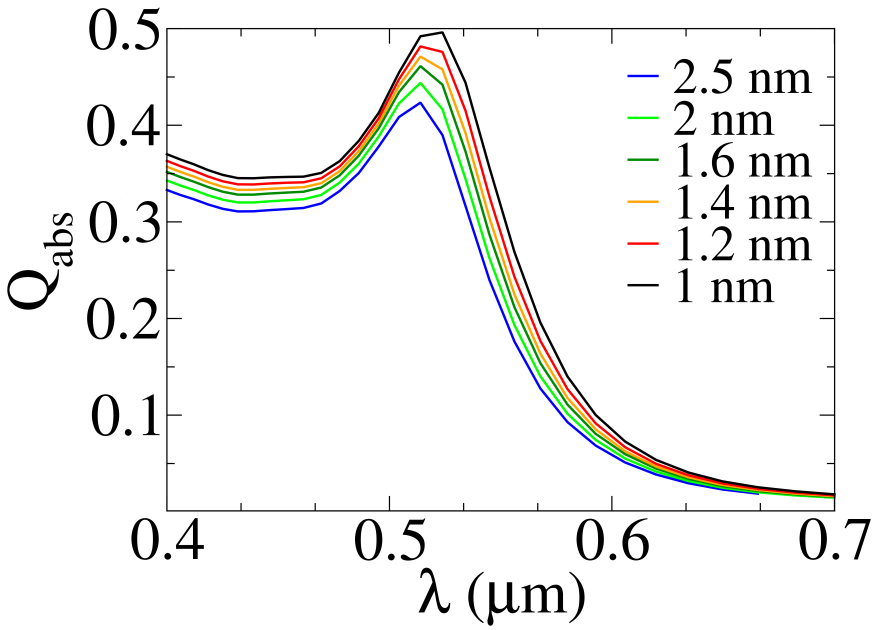

FIGURE 4.4 – Spectre d'absorption d'un dimère d'or pour une distance inter-particules de 1 nm à 2.5 nm.

La FIG. 4.4 (Eq. 4.13) montre le spectre d'absorption dans le domaine visible de ce dimère pour un espacement inter-particules de 1 nm à 2.5 nm. Pour une distance surface à surface de 2.5 nm, le spectre présente un pic d'absorption avec un maximum à $\lambda = 510$ nm correspondant à la fréquence de résonance plasmon du dimère, c'est à cette fréquence que l'amplitude d'oscillation du gaz d'électrons libres est maximale. Lorsque la distance inter-particule diminue, nous observons un décalage du pic d'absorption vers le rouge. En effet, le pic se situe à $\lambda = 521$ nm pour une distance inter-particule de 1 nm. Nous constatons également une augmentation de l'absorption. À 1 nm, nous avons $Q_{abs} = 0.5$ soit une augmentation de l'absorption de 19% par rapport au dimère avec une séparation de 2.5 nm.

L'Eq. 4.10 permet de calculer la réponse plasmonique du dimère en champ proche. La FIG. 4.5 montre la cartographie de l'exaltation $|E/E_0|$ du champ électrique local (calculé numériquement par les Eq. 4.7 et Eq. 4.8) de deux nanoparticules de 14 nm de diamètre séparées de 1 nm (FIG. 4.5) (a) et 2.5 nm (FIG. 4.5 (b)). Nous remarquons que la résonance plasmon est localisée à la surface des nanoparticules et le champ électrique local qui lui est associé atteint un maximum dans l'espace inter-particule d'où le nom de "gap plasmon" donné à ces modes.

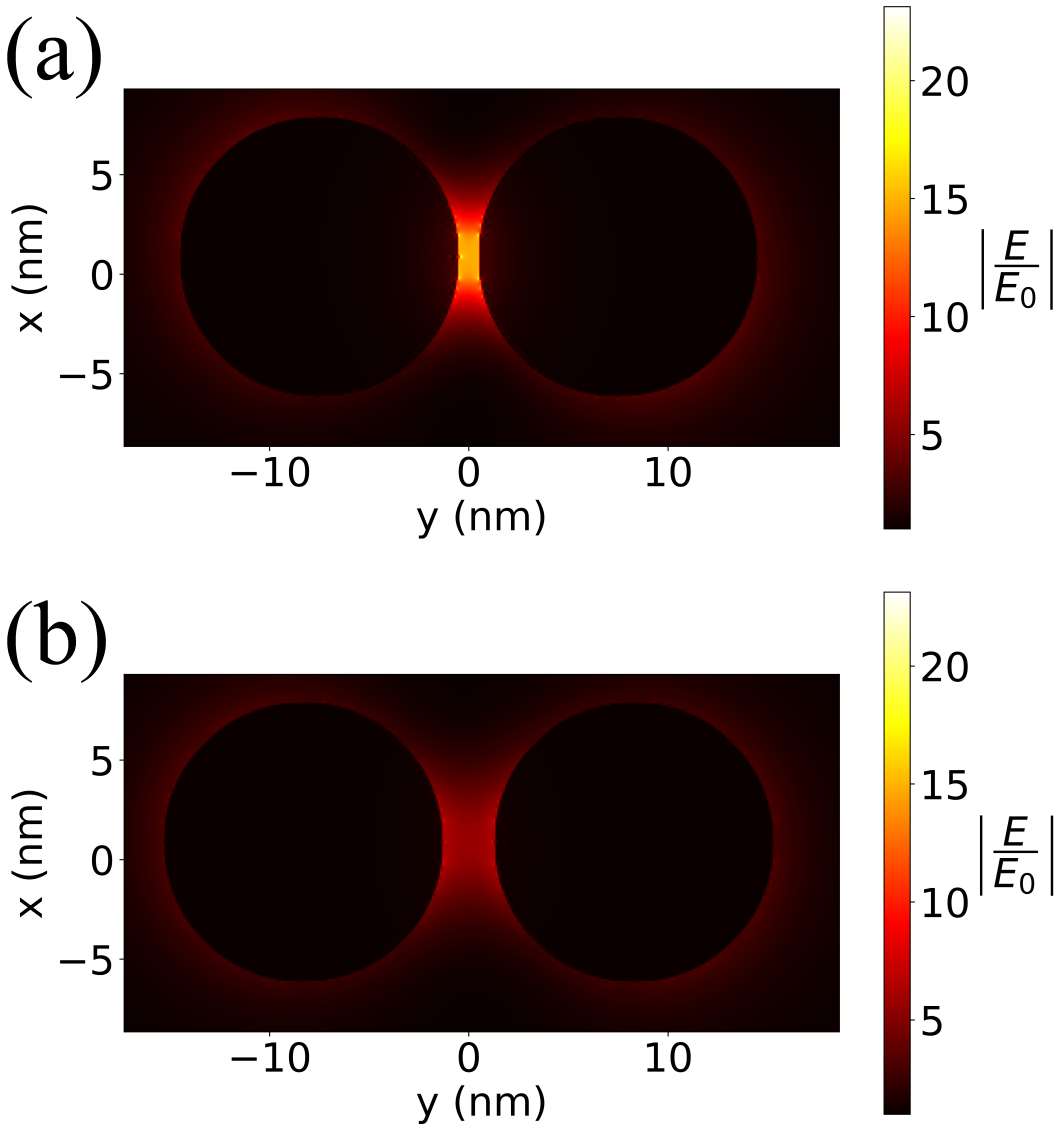

FIGURE 4.5 – Exaltation $|E/E_0|$ du champ électrique local dans un dimère soumis à une onde incidente de 525 nm. La polarisation de l'onde est rectiligne suivant l'axe y du dimère. La distance inter-particules est de 1 nm (a) et 2.5 nm (b).

L'exaltation du champ électrique $|E/E_0|$ dépend de la distance inter-particules. Sur le dimère séparé de 1nm (FIG. 4.5 (a)), l'exaltation du champ est comprise entre 10 et 20, et entre 5 et 10 pour une séparation de 2.5 nm (FIG. 4.5 (b)). Le champ associé au gap plasmon est d'autant plus intense que les nanoparticules sont proches [111].

Cette étude préalable sur le dimère permet de comprendre que pour un réseau de nanoparticules présentant des fluctuations de taille et de distances (voir chapitre 3), le champ électrique local devrait fortement dépendre du désordre structural de l'assemblée.

II.2 Réponse plasmonique d'une assemblée de nanoparticules d'or

La FIG. 4.6 montre les images MET des assemblées de nanoparticules C12-AuNPs sur lesquelles nous avons réalisé les mesures de spectroscopie d'impédance sous excitation optique (voir chapitre 2). Là ou les mesures d'impédance nous apportaient une réponse plasmonique macroscopique des composites C12-AuNPs, les simulations DDSCAT nous permettent de modéliser à l'échelle locale la réponse optique d'un réseau de nanoparticules.

Les simulations ont ainsi été effectuées sur les deux réseaux : C12-AuNPs (7nm) (FIG. 4.6 (a)) et C12-AuNPs (14nm) (FIG. 4.6 (b)). Pour rappel, les nanoparticules sont disposées suivant un réseau hexagonal

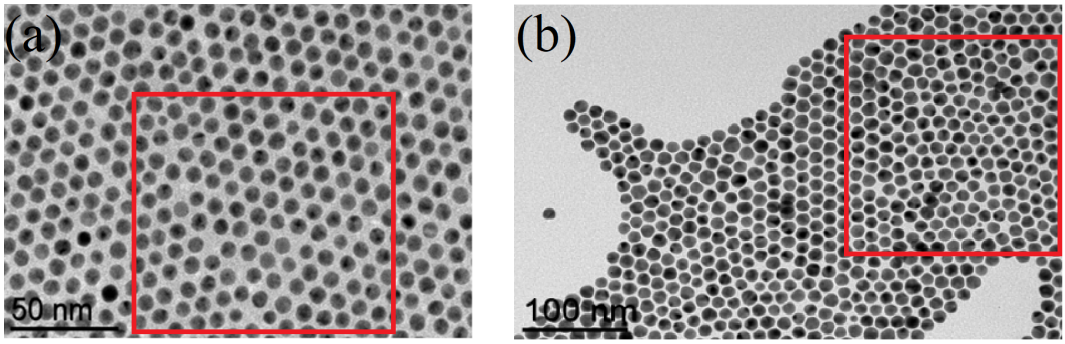

FIGURE 4.6 – Images MET des assemblées de nanoparticules (a) C12-AuNPs (7nm) et (b) C12-AuNPs (14nm). Les carrés rouges représentent les portions de réseau sur lesquelles les simulations DDA ont été effectuées.

et présentent une dispersion en taille et position d'environ 10%.

Tout d'abord, nous avons calculé numériquement le spectre d'extinction en champ lointain (FIG. 4.7) (Eq. 4.14) des deux réseaux C12-AuNPs (FIG. 4.6). Les spectres sont normalisées par les valeurs maximales Q_{max} des spectres d'extinction. Les simulations ont été réalisées pour une onde incidente polarisée circulairement car, dans l'expérience, la polarisation de l'onde en sortie de fibre n'est pas conservée. Les nanoparticules d'or sont entourées de C12 d'indice optique complexe $m = 1.4589 + i\,0.01$.

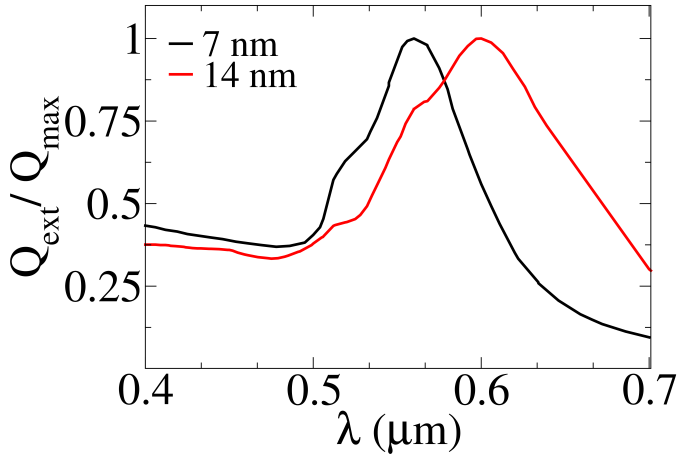

FIGURE 4.7 – Spectre d'extinction normalisé Q_{ext}/Q_{max} calculé par la méthode DDA des deux assemblées de nanoparticules C12-AuNPs (7nm) et C12-AUNPs (14nm). L'onde incidente est polarisée circulairement.

Le C12-AuNPs (7nm) présente un pic d'extinction à $\lambda = 560$ nm. Le pic d'extinction du C12-AuNPs (14nm) est décalé vers le rouge à $\lambda = 600$ nm. Le décalage de la fréquence de résonance plasmon avec la distance entre les nanoparticules est bien connue dans la littérature [112] et est dû à l'interaction en champ proche entre nanoparticules (FIG. 4.5).

Les deux spectres (FIG. 4.7) présentent des pics secondaires qui sont liés à des distances inter-particules fréquentes dans les assemblées montrées en FIG. 4.6. La FIG. 4.8 montre la cartographie de l'exaltation $|E/E_0|$ du champ électrique local calculé numériquement pour le C12-AuNPs (7nm) (FIG. 4.6 (a)). Le champ électrique local est généré pour trois longueurs d'onde : $\lambda = 560$ nm qui correspond à la fréquence de résonance plasmon, $\lambda = 445$ nm et $\lambda = 650$ nm des longueurs d'onde de part et d'autre du pic de résonance (FIG. 4.7). L'onde incidente est polarisée circulairement.

Nous remarquons que le champ électrique local le plus intense est obtenu à 560 nm (FIG. 4.8 (b)) qui correspond à la résonance plasmonique. À 445 nm (FIG. 4.8 (a)) et 650 nm (FIG. 4.8 (c)) l'exaltation

du champ électrique local est moins important, en accord avec le spectre en champ lointain montré FIG. 4.7.

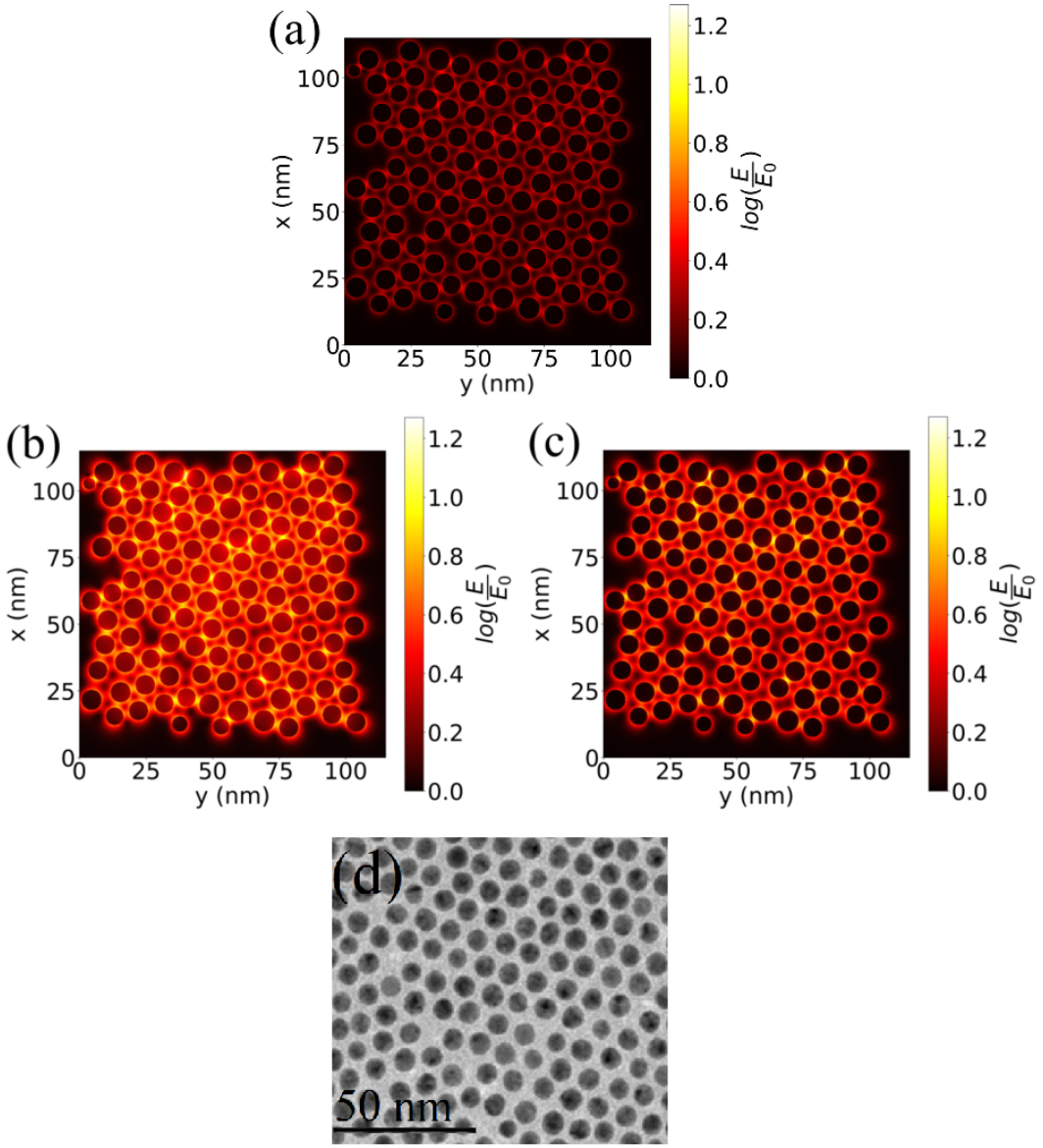

FIGURE 4.8 – Logarithme de l'exaltation $|E/E_0|$ du champ électrique local du réseau C12-AuNPs (7nm). Le champ électrique local est calculé pour une onde incidente de polarisation circulaire à 445 nm (a), 560 nm (b) et 650 nm (c). Les calculs numériques ont été effectués sur le réseau extrait de l'image MET (d).

De par la structure désordonnée de l'assemblée de nanoparticules, le champ électrique local inter-particules prend des valeurs très dispersées. Comme le montre FIG. 4.8 (b), le champ fluctue d'un facteur 10 pour un écart de quelques nanomètres en distance inter-particules. Pour comprendre l'impact du désordre en position des nanoparticules sur la réponse plasmonique, il est donc intéressant d'étudier le champ électrique local en fonction de la distance inter-particules.

Il existe plusieurs façons d'extraire le champ électrique local d'une jonction entre deux nanoparticules. La plus immédiate serait d'extraire le maximum $\frac{E_{ij}}{E_0}$ du champ inter-particules, mais cette méthode conduit à une surestimation du champ électrique inter-particules. L'autre méthode, que nous avons adoptée, est présentée FIG. 4.9. Dans cette méthode, le champ électrique est moyenné dans un rectangle de 1 nm de largeur et de longueur L_{ij} qui correspond à la distance surface à surface entre deux nanoparticules i et j (FIG. 4.9).

La FIG. 4.10 montre l'exaltation du champ électrique local inter-particules du C12-AuNPs (7nm) et C12-AuNPs (14nm) en fonction de la distance inter-particules. Chaque trait correspond au champ

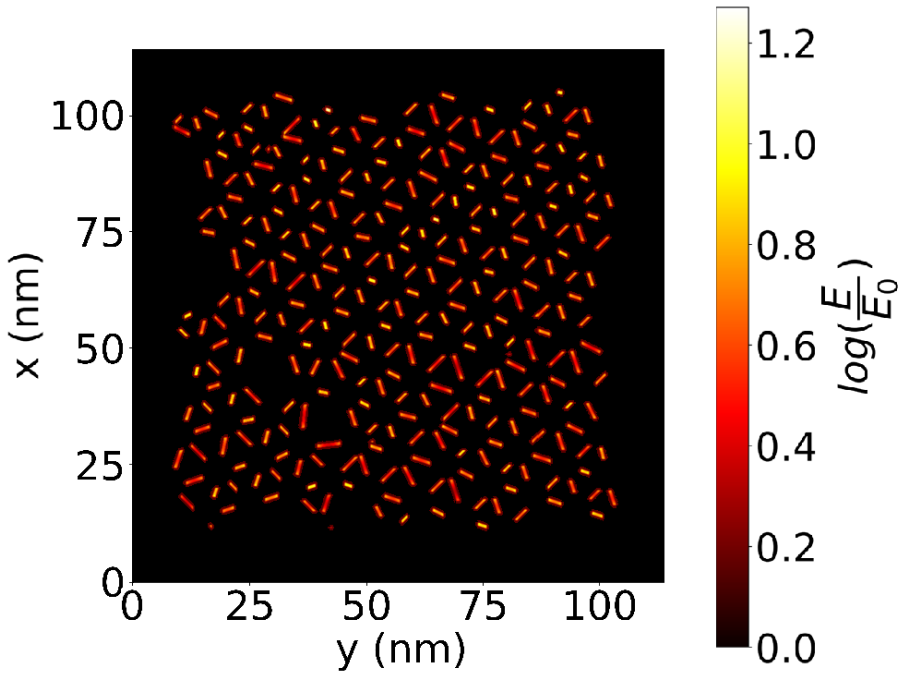

FIGURE 4.9 – Processus d'extraction de l'exaltation du champ électrique local $|E/E_0|$ sur le réseau C12-AuNPs (7nm) en échelle logarithmique.

électrique d'une jonction entre deux nanoparticules premières voisines. Du fait du désordre structural, deux couples de particules de même distance peuvent présenter un champ électrique inter-particules différent. Cela s'explique par deux phénomènes :

— Un couple de particules est entouré d'autres particules qui influencent le champ inter-particules du couple considéré.

— Les distances surface à surface de FIG. 4.10) sont indépendantes du diamètre, les fluctuations de taille conduisent à des fluctuations du champ local.

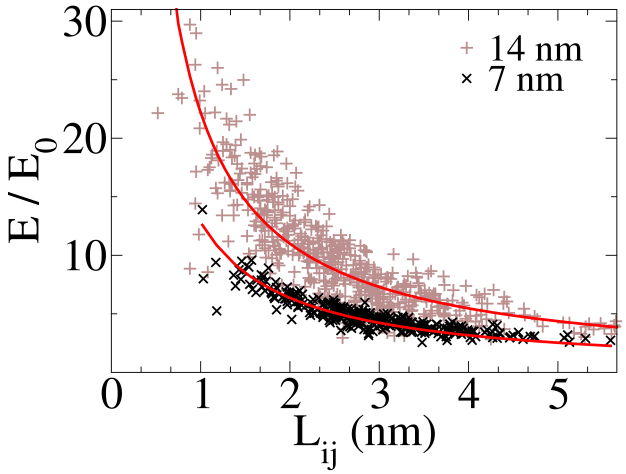

FIGURE 4.10 – Exaltation $|E/E_0|$ du champ électrique local inter-particules (symboles) du C12-AuNPs (7nm) et C12-AuNPs (14nm) en fonction de la distance surface à surface L_{ij} de deux particules. Les traits continus correspondent à l'ajustement suivant l'Eq. 4.22.

Il en résulte un champ électrique local inter-particules dispersé. La tendance observée est une décroissance du champ électrique local avec la distance inter-particules, en accord avec la FIG. 4.5. Pour analyser l'évolution du champ électrique inter-particules des deux réseaux, nous avons comparé le champ

extrait par simulation numérique à la loi de décroissance attendue pour le champ rayonné par un dipôle oscillant :

$$E(L_{ij}) \sim \frac{a_1}{L_{ij}} + \frac{a_2}{L_{ij}^2} + \frac{a_3}{L_{ij}^3} \tag{4.22}$$

Où a_1 est le paramètre de décroissance à longue distance, a_2 à distance intermédiaire, et a_3 à courte distance. Les ajustements suivant l'Eq. 4.22 décrivent efficacement la diminution du champ électrique local avec la distance inter-particules (FIG. 4.10). Les paramètres de décroissance du champ électrique du C12-AuNPs (7nm) sont : $a_1 = 12.7$ et $a_2 = 0.08$ et $a_3 = 0.001$. Pour le C12-AuNPs (14nm), nous trouvons : $a_1 = 21.7$ et $a_2 = 0.5$ et $a_3 = 0.002$.

Dans la suite, nous souhaitons associer une réponse optique à chaque jonction de nanoparticules premières voisines, et donc compléter le circuit électrique équivalent local du chapitre 3.

III Modèle plasmo-électronique à l'échelle nanoscopique

Les mesures de spectroscopie d'impédance sous excitation optique sur le C12-AuNPs (chapitre 2) ont fait émerger deux types de réponses antagonistes : une photoconductance positive qui augmente le courant et une photoconductance négative qui le diminue. Ces deux types de réponse ont été intégrés dans le circuit équivalent macroscopique permettant ainsi d'expliquer le transport plasmo-électronique à l'échelle macroscopique. Néanmoins, nous avons vu que la réponse plasmonique du C12-AuNPs émerge des interactions locales entre nanoparticules et est contrôlée par leurs tailles et leurs séparations.

Nous introduisons donc un modèle nanoscopique, qui, à partir du champ électrique local calculé numériquement, rend compte des phénomènes de photoconductance à l'échelle d'une jonction entre deux nanoparticules. Pour cela, nous faisons l'hypothèse suivante : Les phénomènes de photoconductance sont pris en compte dans le circuit électrique équivalent modélisant le transport électronique entre deux nanoparticules i et j par l'ajout des termes g_{ij}^+ et g_{ij}^- de photoconductance positive et négative locales (FIG. 4.11). L'admittance associée χ_{ij} à la jonction entre les deux particules s'écrit :

$$\chi_{ij} = \frac{1}{R_{ij}} + jC_{ij}\omega + g_{ij}^+ + g_{ij}^- \tag{4.23}$$

Où R_{ij} et C_{ij} sont la résistance et la capacité entre deux nanoparticules i et j discutées dans le chapitre 3 (Eq. 3.14 et Eq. 3.18).

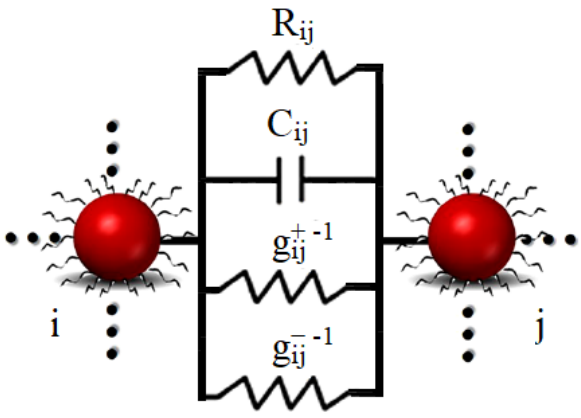

FIGURE 4.11 – Circuit électrique équivalent local d'une jonction entre deux nanoparticules i, j incluant les photoconductances positive g_{ij}^+ et négative g_{ij}^-.

III.1 Modèle de la photoconductance positive

L'effet de l'excitation optique d'un réseau de nanoparticules a déjà été étudié dans le littérature. Pour un système comparable au C12-AuNPs, composé de nanoparticules d'or, Mangold et al. [52, 113] et Gauvin et al. [51] (équipe Nanotech) ont montré que pour une intensité laser inférieure au $\frac{\text{kW}}{\text{cm}^2}$, la photoconductance macroscopique augmente linéairement avec l'intensité du laser. Les mesures de spectroscopie d'impédance sur le C12-AuNPs (voir chapitre 2) ont été justement réalisées à des intensités lasers de l'ordre du $\frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$. La photoconductance macroscopique de nos systèmes C12-AuNPs est ainsi linéaire avec l'intensité laser (voir chapitre 1). Sur la base de cette observation expérimentale, nous introduisons la photoconductance nanoscopique g_{ij}^{+} locale :

$$g_{ij}^{+} = k_{ij}(\lambda) e^{-\frac{E_a}{k_B T}} F_{ij}^2(\lambda) I_0 \tag{4.24}$$

Où I_0 est l'intensité du laser incident et $F_{ij}(\lambda) = \frac{E_{ij}}{E_0}$ est l'exaltation du champ électrique local entre la particule i et j. $F_{ij}(\lambda)$ prend en compte les propriétés plasmoniques à l'échelle locale des différents couples de nanoparticules premières voisines. De plus $F_{ij}(\lambda)$ dépend de la longueur d'onde et décrit donc la résonance plasmonique.

Le terme $k_{ij}(\lambda)$ est le facteur de conversion électron/photon impliquant les particules i et j mais aussi les molécules de C12 qui occupent l'espace inter-particules. Il rend compte de la transduction de l'énergie électromagnétique en courant électrique. Nous supposons que les charges photo-générées circulent à travers le réseau par effet tunnel. $k_{ij}(\lambda)$ dépend de la longueur d'onde optique car le processus d'effet tunnel implique des états photo-excités à haute énergie.

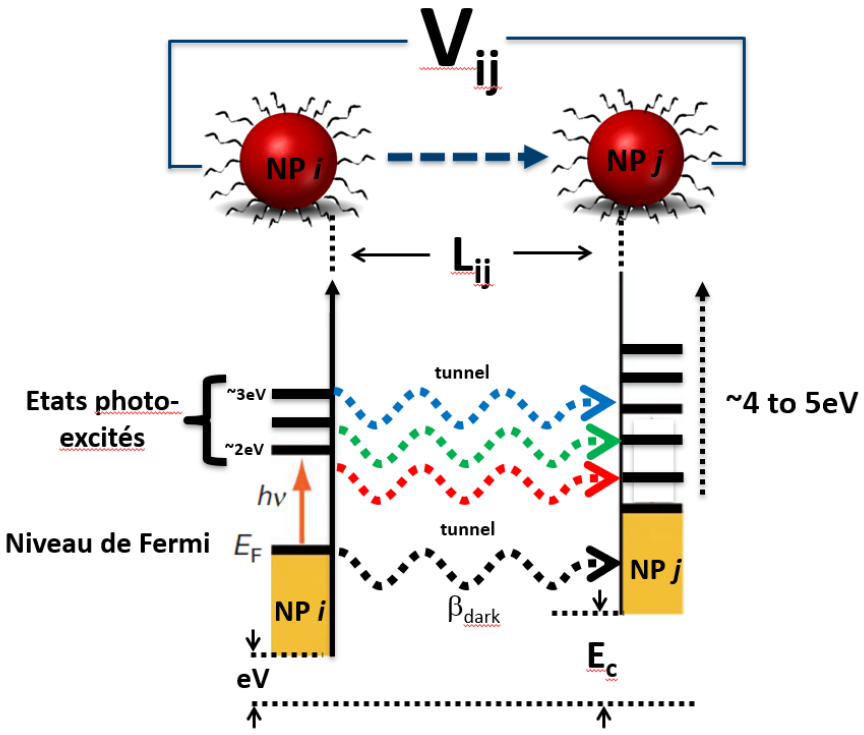

FIGURE 4.12 – Diagramme d'énergie détaillant le transport tunnel entre deux nanoparticules i et j sans excitation optique (flèche noire) et sous excitation laser (flèches de couleur).

La FIG. 4.12 montre l'influence de ces états photo-excités sur le transport tunnel. Le courant tunnel comporte ainsi deux composantes :

— Une composante traduisant le transport d'électrons non excités par le laser. Le passage de la barrière de potentiel est décrit par la constante de décroissance tunnel β_{dark} contenu dans R_{ij} (Eq. 3.14).

— Une composante de transport tunnel des électrons photo-induits. La constante de décroissance tunnel $\beta(\lambda)$ de ces électrons de plus haute énergie s'écrit :

$$\beta(\lambda) = \sqrt{2m^* \frac{V_b - E_\gamma(\lambda)}{\hbar}} \tag{4.25}$$

Où V_b est la hauteur de barrière, m^* est la masse effective des porteurs de charge et $E_\gamma(\lambda) = \frac{hc}{\lambda}$ est l'énergie des photons incidents. Le paramètre de décroissance tunnel $\beta(\lambda)$ est estimé par rapport aux propriétés électriques du C12 : $V_b = 4.16$ eV et $m^* = 0.28$ [114].

Nous supposons que le paramètre de conversion électron/photon $k_{ij}(\lambda)$ s'écrit :

$$k_{ij}(\lambda) = k_0(\lambda) e^{-2\beta(\lambda) L_{ij}} \tag{4.26}$$

Où $k_0(\lambda)$ correspond à la photo-génération de paires électron-trou dans la limite où la séparation $L_{i,j}$ entre particules est très faible devant $\beta(\lambda)^{-1}$ (limite contact). La décroissance exponentielle de $k_{ij}(\lambda)$ avec L_{ij} traduit la probabilité de transport tunnel des charges photo-générées entre les particules i et j.

La photoconductance g_{ij}^+ est calculée entre nanoparticules premières voisines, donc pour chaque nano-jonction. Ainsi, il y a le même nombre de termes g_{ij}^+ (Eq. 4.24) que de termes R_{ij} (Eq. 3.14) et C_{ij} (Eq. 3.18). La photoconductance positive apporte à chaque connexion inter-particules une contribution de transport tunnel assisté optiquement, qui complète l'admittance locale χ_{ij}. La FIG. 4.13 montre la comparaison entre les admittances locales du C12-AuNPs (7nm) sans éclairement laser et avec un éclairement de 9 W/cm^2. L'admittance augmente lorsque le laser est présent. Mais, cette augmentation n'est pas uniforme car le champ électrique local associé à la nano-jonction dépend de la distance L_{ij} entre nanoparticules (FIG. 4.10). La résistance tunnel, quant à elle, dépend exponentiellement de la distance L_{ij} (voir chapitre 3).

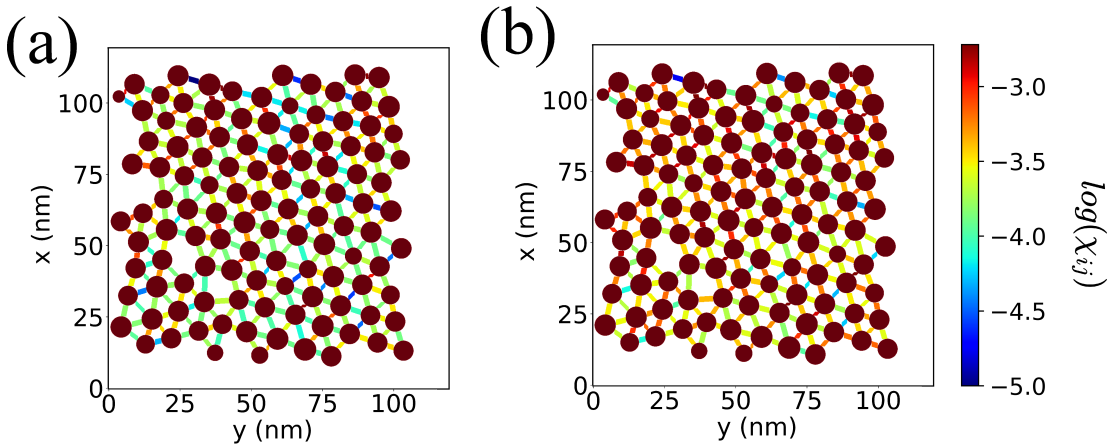

FIGURE 4.13 – Logarithme de l'admittance χ_{ij} (unité. arb.) des différentes connexions du C12-AuNPs (7nm) sans éclairement laser (a) et pour un éclairement laser de 9 W/cm^2 (λ = 560 nm, polarisation circulaire).

III.2 Modèle de la photoconductance négative

Les mesures sur le C12-AuNPs (7nm) sous excitation optique ont montré, après chauffage de l'échantillon jusqu'à 345K puis refroidissement à température ambiante, une diminution du courant avec l'intensité laser (voir chapitre 2). À l'inverse de la photoconductance positive décrite comme une conséquence de la réponse plasmonique des nanoparticules d'or, la photoconductance négative proviendrait de la réponse optique du polymère C12 entourant les nanoparticules.

Le passage d'une charge d'une particule à l'autre peut s'accompagner selon Weiss et al. d'un réarrangement conformationnel [115] des molécules organiques qui entourent les nanoparticules. Cette situation

est illustrée schématiquement dans le diagramme cinétique FIG. 4.14.

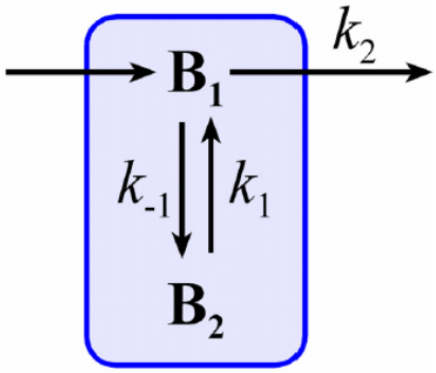

FIGURE 4.14 – Diagramme cinétique d'un pont moléculaire inter-particules à deux états B_1 et B_2.

La conformation B_1 est plus fortement couplée énergétiquement aux états conducteurs des NPs, et est donc plus favorable au transfert d'électrons que la conformation B_2. Par conséquent, nous pouvons considérer que B_2 représente un état piège du polymère. L'augmentation de la température peut pousser l'équilibre conformationnel vers la conformation B_2 défavorable au transfert de charges. [115].

Ce processus peut être décrit quantitativement lorsque le système atteint son état d'équilibre entre électrons mobiles et piégés [53]. Dans ces conditions, les probabilités d'occupation des états B_1 ou B_2 sont caractérisées par leur valeur d'équilibre K_{eq} :

$$K_{eq} = \frac{p(B_1)}{p(B_2)} = \frac{k_1}{k_{-1}} \tag{4.27}$$

Où k_{-1} est le taux de piégeage d'un porteur dans l'état B_1 vers l'état B_2 et k_1 représente le taux d'échappement du porteur de l'état B_2 vers l'état propice à la conduction B_1, ce taux d'échappement s'écrit :

$$k_1 = k_{-1} e^{-\frac{\Delta G}{k_B T}} \tag{4.28}$$

Où $\Delta G = G_1 - G_2$ est la différence d'énergie libre entre les deux états B_1 et B_2 du pont moléculaire (FIG. 4.14). De plus, le taux de fuite r du pont moléculaire est donné par :

$$r = k_2 \cdot p(B_1) \tag{4.29}$$

Où k_2 est la constante de transport tunnel, elle s'écrit :

$$k_2 = C e^{-\frac{E_a}{k_B T}} \tag{4.30}$$

Avec C la constante de transport tunnel dans la limite où $k_B T \ll E_a$ et E_a est l'énergie d'activation associée au transport tunnel. À l'équilibre, le taux de fuite r est donné par :

$$r = \frac{k_2 k_1}{k_{-1} + k_2} \cdot p(B_2) \tag{4.31}$$

Il est intéressant de noter que le taux de transfert sur le pont moléculaire est négligé, car le taux d'échappement de l'Eq. 4.28 est le processus limitant le taux de transfert de charge inter-particules. Comme montré par Weiss et al. [115], le passage tunnel à travers le pont moléculaire vers la nanoparticule voisine est beaucoup plus lent que le réarrangement conformationnel entre les états B_1 et B_2. Nous avons donc $k_2 \ll k_{-1}$ ce qui simplifie l'Eq. 4.31 :

$$r = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} p(B_2) = k_{app} \cdot p(B_2) \tag{4.32}$$

Où k_{app} est la constante de fuite apparente du transport tunnel du pont moléculaire. k_{app} est le produit de k_2 (Eq. 4.30) et de la constante d'équilibre K_{eq} (Eq. 4.27 et Eq. 4.28). Elle caractérise l'équilibre conformationnel entre les deux états B_1 et B_2 du pont moléculaire :

$$k_{app} = Ce^{\frac{-E_a}{k_B T}} e^{-\frac{\Delta G}{k_B T}} \tag{4.33}$$

L'énergie d'activation apparente est $E_{app} = E_a + \Delta G$. Alors que E_a est une quantité strictement positive, ΔG peut être positive ou négative. Comme mesuré par Nakanishi et al. [53] pour des AuNPs entourés de molécules C11OH, l'énergie d'activation du processus de transport tunnel est $E_a \sim 0,1$ eV et la différence d'énergie libre entre les deux conformations du pont est estimée à $\Delta G \sim -1$ eV. Le courant étant proportionnel au taux de transfert de charge entre particules. Il s'ensuit :

$$j \propto -k_{app} \cdot p(B_2) \tag{4.34}$$

Dans l'approche de Warren et al. [35], le photo-courant s'exprime comme la combinaison linéaire des contributions venant des photoconductances positive et négative. Le signe moins dans l'Eq. 4.34 permet ainsi de décrire la diminution du courant due aux porteurs piégés. Les deux composantes traduisent ainsi la réponse optique du matériau composite sur les propriétés de transport et dépendent toutes deux de l'intensité du laser incident et de sa longueur d'onde. Nous écrivons donc la photoconductance négative g_{ij}^{-} associée à la réponse optique du polymère selon :

$$g_{ij}^{-} = -k_{ij}(\lambda) e^{-\frac{E_a}{k_B T}} e^{-\frac{\Delta G}{k_B T}} F_{ij}(\lambda)^2 I_0 \tag{4.35}$$

Ou F_{ij} est l'exaltation du champ électrique local décrivant la réponse plasmonique entre deux nanoparticules i et j, et I_0 l'intensité laser.

IV Transport plasmo-électronique à l'échelle mésoscopique

IV.1 Diagrammes de Nyquist, photoconductance positive

La FIG. 4.15 (a) montre les diagrammes de Nyquist calculés par simulations numériques sur le réseau C12-AuNPs (7nm) (FIG. 4.6 (a)) à la résonance plasmonique (560 nm) et en fonction de l'intensité laser.

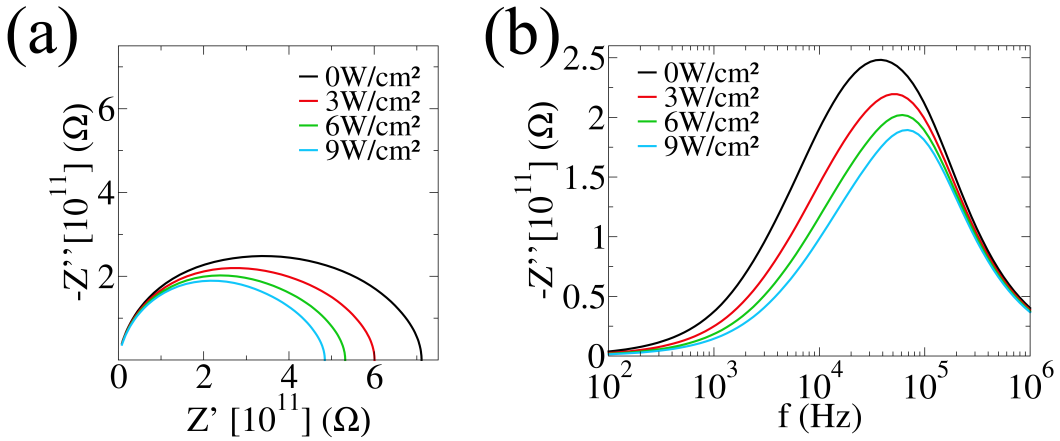

FIGURE 4.15 – (a) Diagrammes de Nyquist (*i.e.* $-Z''$ vs Z') calculés à partir des simulations numériques du réseau C12-AuNPs (7nm) en fonction de l'intensité laser ($\lambda = 560$ nm) (b) Spectre simulé de $-Z''$ en fonction de l'intensité laser, les largeurs à mi-hauteur des pics sans éclairement et sous excitation optique d'intensité 9 W/cm^2 sont en flèches pointillés.

La composante optique de l'impédance prise en compte dans ces simulations est la seule photo-conductance positive (Eq. 4.24). Nous remarquons que lorsque l'intensité laser augmente, le rayon des demi-cercles diminue traduisant l'augmentation de la conductance globale de l'assemblée ce qui est bien en accord avec les mesures de spectroscopie d'impédance présentées dans le chapitre 2.

La dépendance fréquentielle de $-Z''$ (FIG. 4.15) montre le phénomène observé expérimentalement dans le chapitre 2 de décalage du pic de relaxation vers les hautes fréquences lorsque l'intensité laser augmente. Sans éclairement laser, la fréquence de relaxation f_c est de 36 kHz et atteint 66 kHz pour une intensité laser de 9 W/cm^2, soit une augmentation de 83% de la fréquence de relaxation f_c traduisant ainsi une diminution de la résistance de l'assemblée.

La FIG. 4.16 présente les diagrammes de Nyquist normalisés par $|Z|_{max}$ en fonction de l'intensité laser.

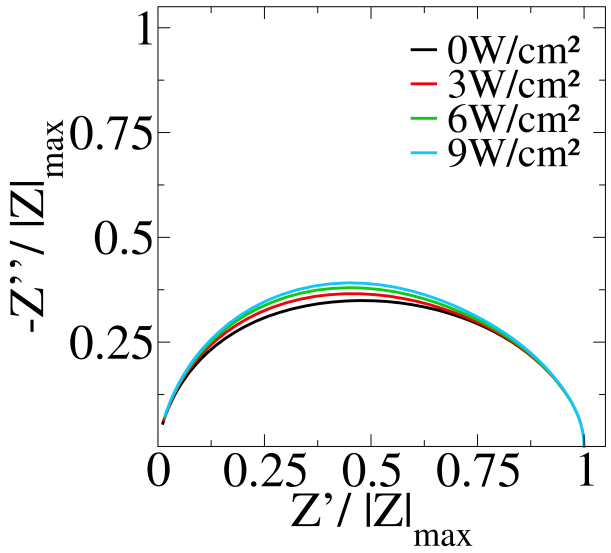

FIGURE 4.16 – Diagrammes de Nyquist normalisés par $|Z|_{max}$ du réseau simulé C12-AuNPs (7nm) en fonction de l'intensité laser.

À 0 W/cm^2, le maximum de $-Z''/|Z|$ est de 0.35, puis atteint 0.4 à 9 W/cm^2. Ainsi, la forme des diagrammes de Nyquist est également impactée par l'intensité laser. L'augmentation de $-Z''/|Z|$ avec l'intensité laser signifie que le caractère "depressed" des demi-cercles devient moins marqué. Dans le chapitre 2, nous avons établi que les demi-cercles "depressed" étaient décrits par une distribution de circuits $R||C$. L'ajout de la photoconductance positive dans le circuit électrique équivalent, par son influence sur les formes des diagrammes de Nyquist qui s'approche du demi-cercle avec l'intensité laser, entrainent le resserrement de la distribution des circuits $R_{ij}C_{ij}$ autour d'une valeur moyenne RC visible également dans la largeur à mi-hauteur des pics de $-Z''(\omega)$ (FIG. 4.15 (b)). Cet effet peut être compris comme une atténuation des effets de désordre sur le caractère résistif par l'ajout d'une photoconductance. Par conséquent, l'impact du désordre en taille et position sur l'impédance (chapitre 3) est moins important sous excitation optique.

IV.2 Chemins de conduction plasmo-électroniques

Comme nous l'avons montré dans le chapitre 3, l'introduction des termes g_{ij}^{+} (Eq. 4.24) et g_{ij}^{-} (Eq. 4.35) dans le circuit équivalent décrivant la nano-jonction atténue les effets des fluctuations de taille et position qui impactaient fortement R_{ij}. Nous pouvons, à l'échelle mésoscopique (centaines de nanomètres), extraire les différents chemins de conduction et les étudier par une approche statistique.

La FIG. 4.17 montre les histogrammes des longueurs de chemin calculés numériquement à la fréquence $f_c = 37$ kHz de relaxation du réseau (FIG. 4.15 (b)) C12-AuNPs. Les chemins sont calculés

pour une assemblée de nanoparticules sans éclairement (FIG. 4.17 (a)) et avec éclairement (FIG. 4.17 (b)) d'intensité 9 W/cm^2. Nous remarquons que l'histogramme des longueurs de chemin sans éclairement s'approche d'une distribution log-normale avec cependant un second pic indiquant la présence de chemins de conduction plus longs entre 300 nm et 400 nm.

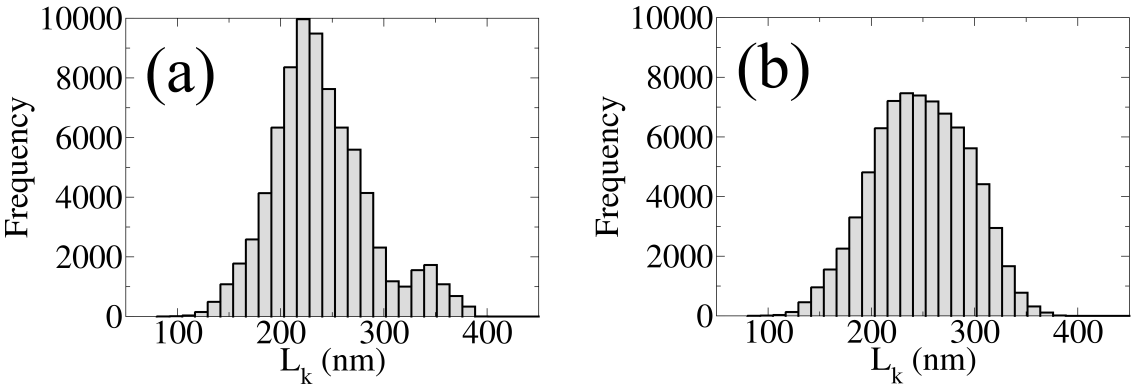

FIGURE 4.17 – Histogrammes des chemins de conduction à $f_c = 36$ kHz extraits du réseau simulé C12-AuNPs (7nm) : (a) sans éclairement laser et (b) pour un éclairement laser de 9 W/cm^2 à 560 nm.

Au contraire, l'histogramme des longueurs de chemin sous illumination laser se symétrise et prend une forme gaussienne. L'excitation optique a donc comme effet une uniformisation des longueurs des différents chemins et un resserrement autour d'une valeur moyenne. Cet effet est bien sûr corrélé à celui observé en FIG. 4.16 (diagrammes de Nyquist plus proches du demi-cercle).

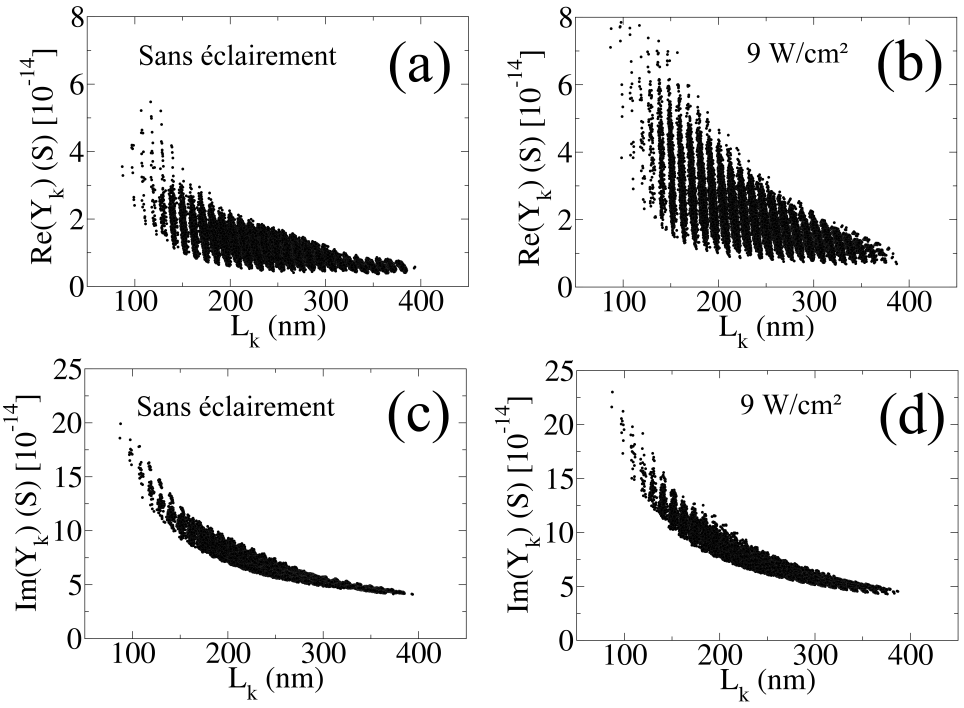

FIGURE 4.18 – Conductance $Re(Y_k)$ (a)(b) et susceptance $Im(Y_k)$ (c)(d) des chemins de conduction à $f_c = 36$ kHz du réseau simulé C12-AuNPs (7nm) en fonction de leurs longueurs L_k, sans éclairement laser et sous éclairement de 9 W/cm^2 à 560 nm.

La FIG. 4.18 montre la variation de la conductance $Re(Y_k)$ et de la susceptance $Im(Y_k)$ des chemins de conduction en fonction de leurs longueurs L_k pour un réseau sans éclairement (FIG. 4.18 (a)(c)) et pour une intensité de 9 W/cm^2 (FIG. 4.18 (b)(d)). Nous retrouvons une dispersion des valeurs d'admit-

tance, due au désordre en position et taille des nanoparticules, particulièrement plus prononcée pour la conductance tunnel inter-particules (voir chapitre 3). De plus, $Re(Y_k)$ et $Im(Y_k)$ sont tous deux de l'ordre de 10^{-14} Ω : $Re(Y_k) \approx Im(Y_k)$ car l'admittance est calculée à la fréquence de relaxation $f_c = \frac{1}{2\pi RC}$ du matériau, donc lorsque le déphasage est de 45 degrés.

Les diagrammes de Nyquist calculés numériquement sur le réseau C12-AuNPs (7nm) ont montré une augmentation de la conductance lorsque l'assemblée est éclairée. Cet effet est également observé pour les chemins de conduction. Nous remarquons sur la FIG. 4.18 (b) une augmentation de $Re(Y_k)$ avec l'intensité d'éclairement. De plus, la décroissance en $1/L_k$ de la conductance est conservée sous éclairement laser.

En revanche la susceptance $Im(Y_k)$ des chemins (FIG. 4.18 (c)(d)) n'est que très peu impactée par le laser. Dans le circuit équivalent de la nano-jonction, la photoconductance (positive ou négative) est une grandeur réelle qui vient s'ajouter à la conductance tunnel local R_{ij}^{-1}. La composante capacitive globale de l'assemblée est donc peu affectée.

V Comparaison avec l'expérience sur C12-AuNPs (7nm)

V.1 Photoconductance positive

Les simulations numériques DDA et de transport de charges (Kirchhoff) ont été réalisées sur le réseau C12-AuNPs (7nm) (FIG. 4.6) d'environ 100×100 nm^2. Les systèmes macroscopiques étudiés dans le chapitre 2 présentent une surface active de 1 mm^2. Pour rendre compte des dimensions réelles de l'objet étudié, nous fixons les paramètres de dimension : $N_i = 10000$, $N_j = 50$. L'assemblée de nanoparticules est connectée à 50 paires d'électrodes inter-digitées, nous devons donc multiplier l'impédance du réseau par 50 (voir chapitre 3).

Trois longueurs d'onde incidentes ont été utilisées dans les expériences : 445 nm, 560 nm et 650 nm. Nous souhaitons comparer quantitativement les mesures d'impédance effectuées à ces longueurs d'onde aux simulations numériques DDA-Kirchhoff. L'objectif de cette comparaison est l'estimation du facteur de conversion électron-photon $k_{ij}(\lambda)$ (Eq. 4.24). L'impédance calculée par simulation numérique est comparée aux mesures expérimentales en utilisant le facteur pré-exponentiel $k_0(\lambda)$ dans $k_{ij}(\lambda)$ (Eq. 4.26) comme seul paramètre ajustable.

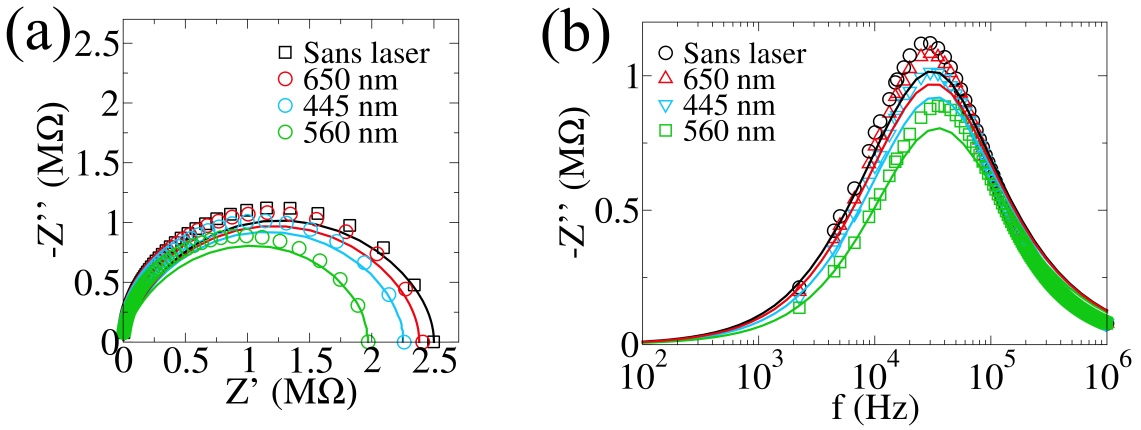

FIGURE 4.19 – (a) Diagrammes de Nyquist (*i.e.* $-Z''$ vs Z') du C12-AuNPs (7nm) mesurés expérimentalement (symboles) et calculés par simulations numériques (traits continus) pour différentes longueurs d'onde d'excitation optique, et (b) les spectres des $-Z''$ correspondants. Le laser incident entraîne l'apparition d'une photoconductance positive.

La FIG. 4.19 montre la comparaison entre les mesures de spectroscopie d'impédance et l'impédance calculée par simulations numériques. Les simulations ont été réalisées en utilisant les paramètres de photoconductance positive de la Table 4.1. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, les diagrammes

de Nyquist (FIG. 4.19 (a)) obtenus par simulations numériques présentent un caractère "depressed" plus prononcé que ceux issus des mesures. Cette différence s'observe aussi sur le spectre de $-Z''$ (FIG. 4.19 (b)) : le maximum de $-Z''$ est moins prononcé et le pic plus large pour l'impédance simulée en comparaison à l'impédance mesurée. En revanche, les positions des pics de relaxation sont très proches, et ceci pour les différentes longueurs d'onde considérées, ce qui indique que la résistance et capacité mesurées sont bien décrites par les simulations numériques.

λ (nm)	E (eV)	β (nm^{-1})	$k_0(\lambda)$ ($nS.cm^2/W$)
445	3.06	2.83	0.57
560	2.33	3.66	18
650	1.91	4.06	7.9

TABLE 4.1 – Les paramètres physiques de la photoconductance positive (Eq. 4.24) utilisés pour l'estimation du facteur de conversion électron-photon $k_{ij}(\lambda)$

Les valeurs de $k_0(\lambda)$ obtenues grâce à l'ajustement sont reportées dans la Table 4.1. La valeur maximale de $k_0(\lambda)$ est obtenue pour $\lambda = 560$ nm, c'est-à-dire à la résonance plasmonique, ce qui traduit un maximum d'efficacité de génération de paires électron-trou.

Les valeurs de $k_0(\lambda)$ obtenues sont plus grandes d'un facteur 10^6 par rapport à celles trouvées par Nesser et al. [16], où $k = 16$ $pS.cm^2/kW$ et 5 $pS.cm^2/kW$ pour 532 nm et 405 nm. Si on prend en compte le facteur exponentiel $e^{-\beta L_{ij}}$, nous pouvons comparer le k_0 local à son équivalent macroscopique [16]. Pour $\beta = 3.66$ nm^{-1} (dans le vert), et $< L_{ij} >= 2.8$ nm la distance inter-particules moyenne, on obtient $k_{0,global} = 0.45$ $nS.cm^2/W$, contre $k_0 = 18$ $nS.cm^2/W$ pour l'approche locale. Cette différence, d'un facteur 40, entre $k_{0,global}$ et k_0 peut s'expliquer par le modèle plus fin utilisé pour la photoconductance locale prenant bien en compte les fluctuations de taille et position des nanoparticules, alors que dans les travaux de Nesser et al. [16] la photoconductance inter-particules est considérée comme uniforme.

V.2 Photoconductance négative

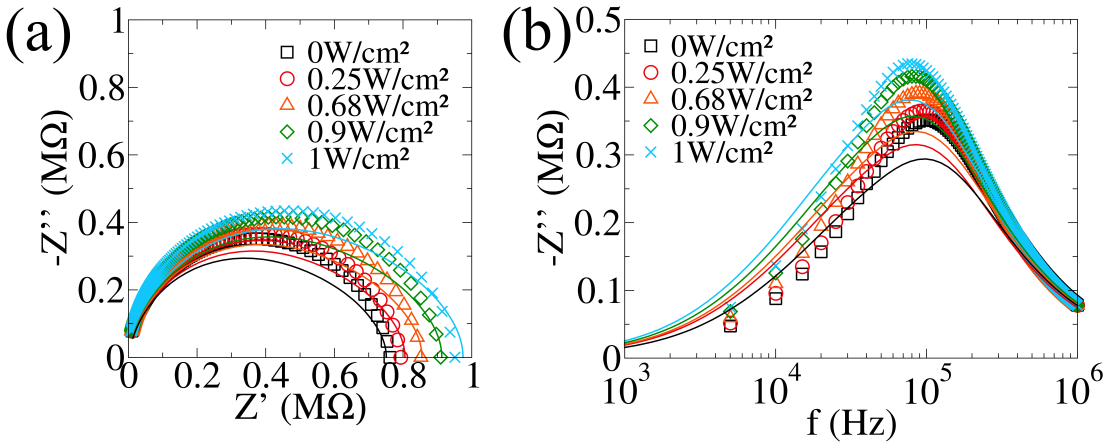

FIGURE 4.20 – (a) Diagrammes de Nyquist (*i.e.* $-Z''$ vs Z') du C12-AuNPs (7nm) mesurés (symboles) et calculés par simulations numériques (traits continus) pour différentes intensités laser, et (b) le spectre de $-Z''$ correspondant. L'effet du laser incident de longueur d'onde 560 nm met en évidence une photoconductance négative.

Les termes de photoconductance positive g_{ij}^{+} (Eq. 4.24) et négative g_{ij}^{-} (Eq. 4.35) décrivent la réponse optique du matériau C12-AuNPs soumis à une onde électromagnétique incidente.

Dans le chapitre 2, le C12-AuNPs (7nm) est chauffé à 345K, puis les mesures d'impédance sont réalisées à température ambiante après refroidissement du matériau. Les mesures montraient une augmentation de l'impédance avec l'intensité d'excitation optique, c'est-à-dire une photoconductance négative.

La FIG. 4.20 montre l'impédance mesurée par spectroscopie d'impédance et l'impédance simulée numériquement en fonction de l'intensité laser ($\lambda = 560$ nm). La compétition entre les deux types de photoconductance est clairement dominée par la photoconductance négative g_{ij}^{-}, avec une impédance aux basses fréquences de 0.75 MΩ sans éclairement à 0.94 MΩ pour une intensité laser de 1 W/cm^2.

Le paramètre pré-exponentiel $k_0(\lambda)$ (Eq. 4.26) de la photoconductance positive (Eq. 4.24) est pris dans la Table 4.1 ($k_0(\lambda) = 18$ nS.cm^2/W). Pour obtenir une décroissance de l'impédance simulée avec l'intensité laser, nous avons utilisé le paramètre d'ajustement ΔG (Eq. 4.28) présent dans la photoconductance négative (Eq. 4.35). L'énergie d'activation E_a est fixée à 20 meV. Le paramètre d'ajustement trouvé est : $G = -55$ meV. La valeur ΔG extraite ici est environ un facteur 10 plus faible que celle calculée par Nakanishi et al. [53]. Dans notre modèle de photoconductance négative (Eq. 4.35), on considère une augmentation de résistance sur toutes les nano-jonctions, donc des états pièges entre chaque nanoparticule de l'assemblée. Cela reste bien évidemment sujet à discussion, par exemple dans le cas ou certaines nano-jonctions serait piégées et d'autres non. Pour comprendre cela, il nous faudrait prendre en compte une distribution des conformations des ligands.

L'extraction des valeurs de conversion k_{ij} nous permettent maintenant d'envisager de comprendre l'impact des effets plasmo-électroniques sur les caractéristiques des jauges plasmo-électroniques.

VI Simulation d'une jauge de contrainte plasmo-électronique

Nous avons effectué des simulations numériques sur le réseau C12-AuNPs (7nm) à plusieurs taux de déformation $\epsilon \in [-1 : 1]$ et sous une excitation optique de 532 nm, proche de la résonance plasmonique. Lorsque $\epsilon > 0$ (respectivement $\epsilon < 0$), la déformation correspond à une sollicitation mécanique de traction (respectivement compression). Pour une déformation ϵ suivant l'axe x, les positions x_i et y_i d'une nanoparticule i dans le réseau C12-AuNPs sont calculées par :

$$x_i \to x_i(1 + s\epsilon) \tag{4.36}$$

$$y_i \to y_i(1 - s\nu\epsilon) \tag{4.37}$$

Où ν est le coefficient de Poisson qui vaut ici 0.37, et s le coefficient de glissement. Il est fixé à 1 dans ces simulations et représente le glissement éventuel des nanoparticules sur le substrat lorsqu'il est soumis à une déformation.

VI.1 Étude fréquentielle

L'impédance est calculée numériquement dans la gamme de fréquence 10Hz-1MHz. Nous considérons dans la suite la partie réelle Z' (en Ω) de l'impédance et la susceptance S (en F.s^{-1}) (Eq. 3.30) qui nous donnent les informations sur les résistances et capacités de la jauge de contrainte. Les variations relatives de Z' et S/ω sont extraites en fonction de la déformation et s'expriment :

$$\frac{\Delta Z'(\epsilon)}{Z'_0} = \frac{Z'(\epsilon) - Z'_0}{Z'_0} \tag{4.38}$$

$$\frac{\Delta S(\epsilon)}{S_0} = \frac{S(\epsilon) - S_0}{S_0} \tag{4.39}$$

Où Z'_0 et S_0 sont les valeurs de résistance et de susceptance sans déformation.

La FIG. 4.21 montre les variations de Z' et S/ω avec la déformation sous éclairement laser de 4 W/cm^2, et à plusieurs fréquences.

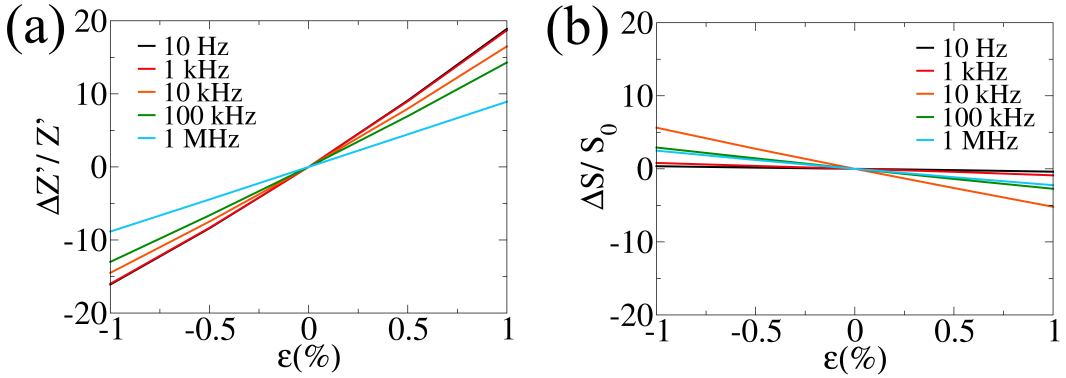

FIGURE 4.21 – Variations relatives de Z' (a) et $-Z''$ (b) en fonction de la déformation et à plusieurs fréquences sous éclairement de 4 W/cm^2.

Par la nature granulaire des réseaux C12-AuNPs, nous savons que les variations de résistance ne sont pas linéaires avec la déformation mais exponentielles [1, 15], les variations de Z' en fonction de la déformation suivent une exponentielle, que nous pouvons donc écrire :

$$\Delta Z'/Z'_0 = e^{\epsilon \cdot G_{Z'}} - 1 \tag{4.40}$$

Où $G_{Z'}$ est une constante exprimant la sensibilité de Z' à la déformation.

Nous remarquons ainsi sur la FIG. 4.21 (a) une diminution de $G_{Z'}$ avec la fréquence. En effet, à 10 Hz et pour un taux de déformation de 1%, $\Delta Z'(\epsilon)/Z'_0$ vaut environ 20%, contre moins de 10% à 1MHz (pour le même ϵ).

La FIG. 4.21 (b) montre que si l'on applique une déformation croissante, S diminue avec la déformation. De plus, et contrairement à Z', $\Delta S(\epsilon)/S_0$ présente une évolution linéaire avec la déformation que l'on peut modéliser comme :

$$\Delta S/S_0 = \epsilon \cdot G_S \tag{4.41}$$

Où G_S est une constante exprimant la sensibilité de S à la déformation.

Comparativement aux variations de Z', les variations de S/ω avec le taux de déformation sont moins importantes (FIG. 4.21 (b)), la variation relative $\Delta S(\epsilon)/S_0$ maximale atteinte est de 5%, contre 20% pour Z'. Nous pouvons en déduire que les jauges résistives sont plus sensibles que les jauges capacitives dans le domaine fréquentiel étudié.

VI.2 Étude en fonction de l'intensité laser

Les sensibilités de $G_{Z'}$ et G_S ont ensuite été extraites sur toute la gamme de fréquence 10Hz-1MHz en fonction de l'intensité laser (0 W/cm^2 à 4 W/cm^2), elles sont montrées FIG. 4.22.

La sensibilité $G_{Z'}$ est constante à basses fréquences, puis diminue à partir de 1 kHz. Elle atteint ensuite un plateau entre 10 kHz et 100 kHz, avant de décroître à nouveau jusqu'à 1 MHz. À basses fréquences, l'excitation optique entraîne une diminution de la sensibilité $G_{Z'}$, elle vaut 18.6 sans éclairement laser et atteint 17.4 à $I_0 = 4$ W/cm^2.

La sensibilité G_S, quant à elle, présente un maximum d'environ 5.5 entre 20 kHz et 30 kHz qui correspondrait à la fréquence de relaxation f_c de l'assemblée de nanoparticules.

La FIG. 4.22 montre que la sensibilité de la jauge n'est pas monotone vis-à-vis de l'intensité laser. En effet, en dessous de la fréquence de relaxation qui correspondant au pic observé sur la FIG. 4.22, la sensibilité de la partie résistive diminue si l'on augmente l'intensité laser alors que la partie capacitive (S) est exaltée par l'intensité laser. Cette tendance s'inverse au-delà de la fréquence de relaxation située aux alentours de 20 kHz pour S. En revanche, pour la partie résistive, nous observons cette inversion

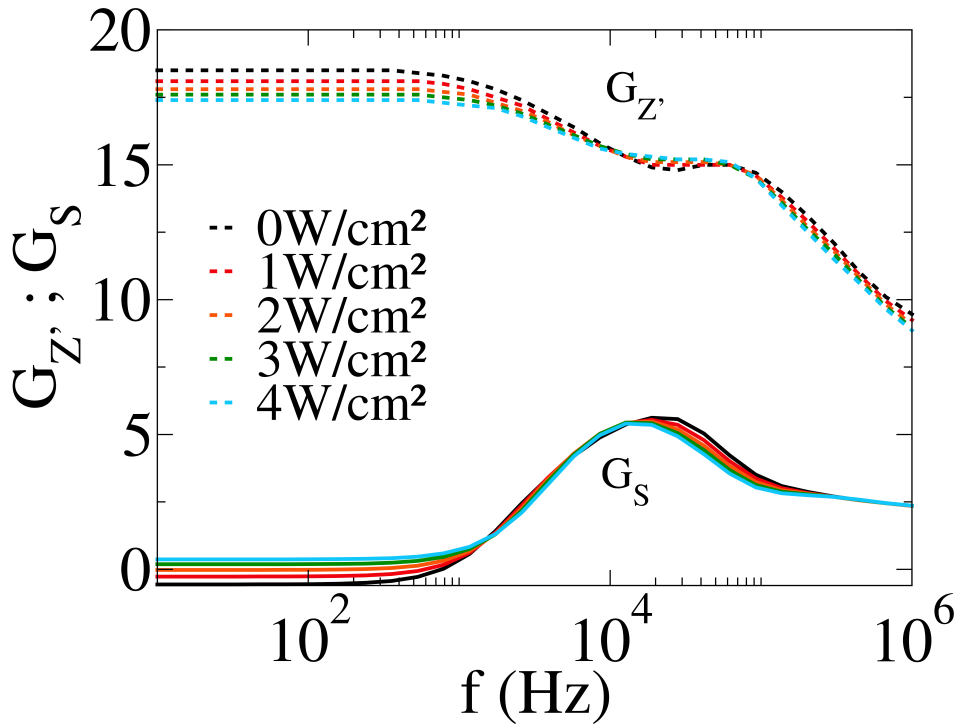

FIGURE 4.22 – Sensibilité à la déformation G'_Z (traits pointillés) et G_S (traits continus) en fonction de la fréquence et pour plusieurs intensités laser.

uniquement autour de la fréquence de relaxation.

Ces simulations plasmo-électroniques montrent donc que nous pourrions utiliser la fréquence d'excitation électrique pour adapter les usages de la jauge de contrainte. Par exemple, si nous voulons maximiser la sensibilité de la jauge capacitive, il faudra se positionner aux alentours de la fréquence de relaxation, cependant la jauge aura alors tendance à consommer davantage. Au contraire, nous pourrions réduire sa consommation à des fréquences où son impédance est plus élevée, mais ceci engendrerait probablement une moindre sensibilité. En revanche, en ce qui concerne la partie résistive, nous obtiendrons toujours la sensibilité maximale à basses fréquences, et qui correspond également à la situation d'impédance maximale, là même où la jauge consommera le moins. Ces simulations ouvrent donc la voie à de l'ingénierie des jauges de contrainte plasmo-électroniques.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la méthode d'approximation des dipôles discrets (DDA) permettant de modéliser la réponse à une excitation optique des assemblées hybrides C12-AuNPs. Le programme fortran DDSCAT, qui implémente numériquement DDA, nous a permis de sonder les propriétés plasmoniques des nanoparticules d'or. Les problèmes d'absorption et de diffusion de l'onde incidente par les nanoparticules sont résolus en champ lointain et également en champ proche. Avant d'effectuer ces simulations numériques, le paramètre intrinsèque d'indice optique de l'or a dû être adapté aux tailles nanométriques des nanoparticules étudiées.

En premier lieu, les simulations DDA ont été effectuées sur un dimère d'or, un système simple permettant d'appréhender les propriétés plasmoniques de la brique de base des assemblées auto-organisées de nanoparticules. Nous avons étudié la réponse plasmonique du dimère en fonction de la distance entre les deux nanoparticules et de la longueur d'onde d'excitation laser. Les simulations en champ proche nous permettent d'accéder au champ électrique local, *i.e.* à une cartographie spatiale du champ électrique.

La réponse optique du C12-AuNPs a été étudiée sur des réseaux de nanoparticules de 7 nm et 14 nm de

diamètre. Les spectres optiques en champ lointain montrent un décalage vers le rouge du pic d'absorption du C12-AuNPs (14nm) par rapport au C12-AuNPs (7nm). Le champ électrique local des deux assemblées a ensuite été calculé pour les longueurs d'onde correspondant à leurs résonances plasmoniques, ainsi que pour les longueurs d'onde de part et d'autre du pic d'absorption (450 nm et 650 nm). Les cartographies du champ électrique local mettent en évidence de grandes fluctuations de son intensité avec la distance inter-particules qui s'expliquent par le désordre en taille et position des nanoparticules. Le champ électrique local entre nanoparticules premières voisines est ensuite extrait en vue de l'implémentation d'une photoconductance locale.

L'utilisation des simulations DDA dans le simulateur de transport électronique (voir chapitre 3) nécessite la mise au point d'un modèle de photoconductance. Pour cela, nous avons introduit une photoconductance locale qui s'exprime suivant deux composantes :

— Une photoconductance positive g_{ij}^{+} qui augmente le courant et est due à la réponse plasmonique des nanoparticules d'or. Dans ce modèle, g_{ij}^{+} est proportionnelle à l'exaltation du champ électrique local $F_{ij}^{2}(\lambda)$ ainsi qu'au facteur $k_{ij}(\lambda)$ de conversion électron-photon.

— Une photoconductance négative g_{ij}^{-} qui diminue le courant, elle est la conséquence d'un changement conformationnel du polymère C12 entourant les nanoparticules et favorisant le piégeage des porteurs de charge. Elle est également proportionnelle à $F_{ij}(\lambda)^{2}$.

Les photoconductances sont intégrées dans le circuit électrique équivalent local, elles s'ajoutent en parallèle avec les termes de résistance R_{ij} et de capacité C_{ij}. Le circuit équivalent est désormais de nature plasmo-électronique. Nous avons étudié l'impact de l'intensité d'excitation optique sur la distribution des chemins de conduction. L'admittance des chemins augmente à travers leurs parties réelles $Re(Y_k)$, la conductance. De plus, nous avons observé à la fréquence de relaxation du matériau, une uniformisation des chemins de conduction sous éclairement et une symétrisation ainsi qu'un resserrement de la distribution des chemins.

Une fois que les propriétés électriques locales (résistance, capacité et photoconductance) du matériau sont modélisées à l'échelle nanoscopique, l'approche basée sur la duplication du réseau mésoscopique est appliquée pour prédire les propriétés électriques à l'échelle macroscopiques. Après la prise en compte des dimensions de l'objet mesuré (1 mm^2), l'impédance simulée numériquement a été comparée avec les mesures de spectroscopie d'impédance sous éclairement optique. Le facteur de conversion électron-photon nanoscopique a été estimé ici pour la première fois. Il est de l'ordre de la dizaine de $nS.cm^2/W$. La photoconductance négative observée sur C12-AuNPs (7nm) a également été modélisée, nous avons extrait le "gap" d'énergie ΔG entre les états libres et piégés dans la barrière polymère. En se basant sur les valeurs de conversion k_{ij} trouvées, j'ai pu simulé théoriquement le comportement d'une jauge plasmo-électronique en fonction de la fréquence d'excitation électrique.

Les méthodes de simulations développées durant cette thèse, couplées à la technique de spectroscopie d'impédance, proposent une description multi-échelle des propriétés de transport plasmo-électronique du matériau composite C12-AuNPs. Cette approche est généralisable pour tous les systèmes granulaires composés de nanoparticules. Le modèle plasmo-électronique peut toujours être amélioré, par exemple en prenant en compte l'interaction plasmon-phonon. Cette interaction pourrait entraîner une élévation de la température dans les assemblées de nanoparticules, cela nécessiterait d'introduire un paramètre local de température T_{ij}. Cet aspect pourra faire l'objet de futures études expérimentales et numériques.

Conclusion générale et perspectives

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit sont issus d'une collaboration entre l'équipe Nanotech du LPCNO (Pr. J. Grisolia) et l'équipe NeO du CEMES (Pr. A. Mlayah). Les mesures de spectroscopie d'impédance et les simulations numériques ont été réalisées au LPCNO, au sein du campus de l'INSA Toulouse, et les simulations optiques DDA sur le calculateur Olympe de CALMIP.

Dans cette thèse, je me suis attaché à développer le domaine de la plasmo-électronique grâce au couplage entre les mesures de spectroscopie d'impédance et la modélisation numérique basée sur une approche intégrative DDA-Kirchhoff.

J'ai, tout d'abord, présenté, dans le chapitre 2, les résultats expérimentaux des propriétés de transport de charges en régime dynamique de deux matériaux composites : PBLG-PtNPs et C12-AuNPs. L'objectif était de comprendre et de modéliser à l'échelle macroscopique, les propriétés électriques de ces deux systèmes en l'absence de toute excitation optique. Les mesures de spectroscopie d'impédance nous ont permis d'extraire les modèles électriques macroscopiques équivalents. Dans le cas du composé PBLG-PtNPs, un circuit électrique modèle RC parallèle permet de décrire la conductivité dynamique et la relaxation diélectrique. Ce modèle se traduit par des diagrammes de Nyquist en forme de demi-cercles parfaits en accord avec les mesures. Les mesures de spectroscopie d'impédance nous ont permis de mettre en évidence l'impact de l'organisation lamellaire du composé, due à la présence des nanoparticules de Pt, sur la conductivité dynamique ainsi que le caractère dipolaire des phénomènes de relaxation diélectrique. La conductivité dynamique du PBLG-PtNPs a été discutée et comparée aux prédictions théoriques du modèle proposé par Jonscher et al.

Le composite C12-AuNPs est, quant à lui, caractérisé par des diagrammes de Nyquist expérimentaux qui ne présentent pas de demi-cercles parfaits mais un caractère « depressed ». J'ai pu montrer que ce caractère « depressed » des diagrammes de Nyquist est lié au fait que le temps de relaxation diélectrique du C12-AuNPs (7nm) n'est pas unique mais distribué statistiquement à cause des effets de désordre générés par les fluctuations de position et de taille des nanoparticules auto-organisées.

L'échantillon C12-AuNPs (14nm) enrichit nos observations et met en évidence un redressement des diagrammes de Nyquist aux basses fréquences modélisé dans le circuit électrique équivalent par l'ajout de l'impédance de Warburg.

Enfin, les mesures de spectroscopie d'impédance sous excitation optique ont fait émerger deux types de réponse. Une photoconductance positive, qui augmente le courant dans l'assemblée, et une photoconductance négative qui au contraire le diminue. La photoconductance totale est ajoutée comme nouveau paramètre photo-électrique en parallèle dans le circuit modèle équivalent.

Le chapitre 3 avait pour objectif de simuler les propriétés de transport de charges et les propriétés plasmo-électroniques d'assemblées de nanoparticules de plusieurs centaines de nanomètres, en partant des propriétés locales à l'échelle nanoscopique. Ces simulations numériques permettent de combler le "gap" entre les échelles nanoscopique, mésoscopique et macroscopique et fournissent une base générique de modélisation des propriétés de transport de charges dans les assemblées de nanoparticules.

A partir des lois de Kirchhoff, j'ai pu calculer l'impédance équivalente d'un réseau de plusieurs centaines de nanomètres de taille. Le diagramme de Nyquist de ce réseau présente des demi-cercles "depressed", comme observé expérimentalement, et valide ainsi notre choix de modèle RC parallèle décrire le

transport de charges dans une nano-jonction inter-particules.

J'ai ensuite étudié le désordre structural, inhérent à ces systèmes hybrides, par le biais d'une étude statistique sur des réseaux générés aléatoirement pour différents taux de désordre. J'ai alors mis en évidence une grande sensibilité de l'impédance au désordre, en particulier dans le domaine des basses fréquences où la dépendance exponentielle de la résistance tunnel avec la distance inter-particules entraîne de grandes variations d'impédance. De plus, la forme des diagrammes de Nyquist est également fortement impactée par le désordre, des demi-cercles « depressed » sont obtenus, ce qui reflète la distribution des temps de relaxation caractéristiques du réseau de connexions désordonné, confirmant ainsi les interprétations proposées.

Les simulations numériques réalisées sur un réseau de 500×500 nm^2 ont ensuite été comparées au modèle analytique de Jonscher et al. et de Papathanassiou et al. Nous avons vu que la conductivité expérimentale présente une saturation aux hautes fréquences, contrairement à la loi de puissance de Jonscher et al. qui prévoit une divergence à l'infini de la conductivité. Le modèle de Papathanassiou et al. décrit bien cette saturation et interprète le transport de charges le long de chemins de conduction dont les caractéristiques électriques ont été discutées. Ces chemins sont extraits de nos simulations numériques et j'ai montré que leurs propriétés vérifient bien certaines hypothèses du modèle analytique, telles que la décroissance de l'admittance des chemins en inverse de leur longueur et leur distribution statistique log-normale. De plus, j'ai pu montrer que la distribution des chemins dépend de la fréquence. Les simulations numériques ont été comparées aux mesures de spectroscopie d'impédance discutées dans le chapitre 2. Pour y parvenir, j'ai pu adapter le réseau simulé à la taille et à la géométrie du réseau macroscopique par une méthode de réplication. Enfin, la variation en température de l'impédance simulée est en accord avec celle mesurée, mettant ainsi en évidence la robustesse du modèle électrique local utilisé.

Le dernier chapitre 4 avait pour objectif de comprendre de quels mécanismes locaux émergent les phénomènes de photoconductance (positive et négative) mis en évidence par les mesures présentées dans le chapitre 2. Les simulations numériques électrodynamiques par la méthode DDA m'ont permis de calculer le champ électrique local excité optiquement dans les assemblées de nanoparticules auto-organisées. Les cartographies du champ local ont montré de grandes fluctuations d'intensité avec la distance inter-particules qui s'expliquent par le désordre en taille et position des nanoparticules. Le champ électrique localisé dans le gap entre nanoparticules premières voisines est extrait des simulations numériques et est utilisé pour implémenter dans le modèle de circuit de nano-jonction une photoconductance à deux composantes :

- Une photoconductance positive due à la réponse plasmonique des nanoparticules d'or et qui augmente le courant.
- Une photoconductance négative, conséquence d'un changement conformationnel du polymère C12 entourant les nanoparticules et favorisant le piégeage des porteurs de charge.

Le circuit électrique équivalent local désormais de nature plasmo-électronique est utilisé pour générer le réseau de nano-jonctions formé par l'assemblée de nanoparticules auto-organisées. Les simulations numériques DDA-Kirchhoff m'ont permis de modéliser les propriétés plasmo-électroniques des assemblées. J'ai étudié l'impact de l'intensité et de la longueur d'onde d'excitation (résonance plasmonique) optique sur la distribution des chemins de conduction et leurs caractéristiques électriques. J'ai mis en évidence une uniformisation des chemins de conduction due à l'excitation optique et une symétrisation de leur distribution statistique. L'approche que j'ai développée dans ce travail permet de déterminer les propriétés électriques macroscopiques des assemblées de nanoparticules en interaction et soumises à une excitation optique.

Les résultats obtenus par simulations numériques ont été comparés aux mesures de spectroscopie d'impédance et j'en ai déduit le facteur de conversion photon-courant estimé autour de la dizaine de pS.cm^2/kW, comparable à ce qui est obtenu dans la littérature. La photoconductance négative a également été simulée, et comparée aux mesures effectuées sur l'assemblée C12-AuNPs (7nm). Cette comparaison m'a permis d'extraire le "gap" d'énergie ΔG entre deux états localisés dans la barrière polymère :

un état duquel les porteurs de charge peuvent traverser le polymère et un état de piège. Enfin, des simulations DDA-Kirchhoff sur les assemblées soumises à une contrainte uniaxiale ont été présentées et permettent de comprendre les paramètres physiques importants des jauges de contrainte à nanoparticules métalliques. Ce travail permet ainsi d'entrevoir une optimisation de leurs performances.

Perspectives

Les méthodes de simulations numériques DDA-Kirchhoff développées dans cette thèse, couplées à la technique de spectroscopie d'impédance, proposent une description multi-échelle des propriétés de transport électronique et plasmo-électronique des matériaux composites PBLG-PtNPs et C12-AuNPs. Cette approche est généralisable pour les systèmes granulaires composés de nanoparticules conductrices dispersées dans une matrice isolante.

Le modèle plasmo-électronique introduit à l'échelle de la nano-jonction peut être amélioré, par exemple en prenant en compte l'interaction plasmon-electron-phonon responsable d'une élévation de température locale qui peut impacter le transfert tunnel interparticules. La température locale a été implémentée dans le simulateur DDA-Kirchhoff et sera bientôt exploitée pour des simulations thermo-plasmo-électroniques des propriétés macroscopiques des assemblées de nanoparticules auto-organisées.

Par ailleurs, il est à fait possible de raffiner le modèle plasmonique par la prise en compte des effets quantiques. Effectivement, la conductivité tunnel de l'espace inter-particules modifie les propriétés plasmoniques (décalage spectral vers les grandes longueurs d'onde, atténuation du champ proche) et donc le courant plasmo-électronique.

Enfin, ce travail de thèse pourrait apporter un éclairage fondamental au domaine des mémoires à multi-valeurs proposées par Karpov et al. [116]. En effet, Karpov et al. développent une théorie de la conduction des impulsions électriques dans les matériaux à percolation tels que les semi-conducteurs non cristallins et les composites nanométriques qui se base sur l'ingénierie de chemins de conduction et de trains d'impulsions. Ils montrent que pour des impulsions de tensions courtes, les courants électriques sont inversement proportionnels à la longueur de l'impulsion et présentent une non-ohmicité significative due à de forts champs locaux dans les régions résistives le long des chemins de percolation. Ces champs peuvent déclencher des événements de commutation à l'échelle locale qui modifient de façon incrémentielle les résistances en réponse aux trains d'impulsions. Cette théorie ouvre la voie à une classe de mémoires non volatiles à valeurs multiples.

Dans ce contexte, les modèles de nano-jonctions et les outils numériques que j'ai développés au cours de ma thèse peuvent s'avérer utiles pour l'étude et la compréhension des propriétés des chemins de conduction en fonction de la fréquence et de la longueur des impulsions électriques. Du point de vue expérimental, cela implique une architecture à connexions électriques multiples permettant d'implémenter des fonctions de commandes électriques des mémoires.

Enfin, la connaissance approfondie des phénomènes plasmo-électroniques dans ces systèmes hybrides laisse entrevoir des applications notamment pour le développement de dispositifs photovoltaïques.

Bibliographie

[1] J. Herrmann et al. “Nanoparticle films as sensitive strain gauges”. en. In : *Applied Physics Letters* 91.18 (oct. 2007), p. 183105. ISSN : 0003-6951, 1077-3118. DOI : 10.1063/1.2805026. URL : http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.2805026.

[2] Cosmin Farcau et al. “Monolayered Wires of Gold Colloidal Nanoparticles for High-Sensitivity Strain Sensing”. In : *The Journal of Physical Chemistry C* 115.30 (4 août 2011), p. 14494-14499. ISSN : 1932-7447, 1932-7455. DOI : 10.1021/jp202166s. URL : https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp202166s.

[3] J Grisolia et al. “Electron transport within transparent assemblies of tin-doped indium oxide colloidal nanocrystals”. In : *Nanotechnology* 26.33 (21 août 2015), p. 335702. ISSN : 0957-4484, 1361-6528. DOI : 10.1088/0957-4484/26/33/335702. URL : https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0957-4484/26/33/335702.

[4] Neralagatta M. Sangeetha et al. “Nanoparticle-Based Strain Gauges Fabricated by Convective Self Assembly : Strain Sensitivity and Hysteresis with Respect to Nanoparticle Sizes”. en. In : *The Journal of Physical Chemistry C* 117.4 (jan. 2013), p. 1935-1940. ISSN : 1932-7447, 1932-7455. DOI : 10.1021/jp310077r. URL : https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp310077r.

[5] Helena Moreira et al. “Electron transport in gold colloidal nanoparticle-based strain gauges”. In : *Nanotechnology* 24.9 (8 mar. 2013), p. 095701. ISSN : 0957-4484, 1361-6528. DOI : 10.1088/0957-4484/24/9/095701. URL : https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0957-4484/24/9/095701.

[6] K. Lance Kelly et al. “The Optical Properties of Metal Nanoparticles : The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment”. en. In : *The Journal of Physical Chemistry B* 107.3 (jan. 2003), p. 668-677. ISSN : 1520-6106, 1520-5207. DOI : 10.1021/jp026731y. URL : https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp026731y.

[7] Kyeong-Seok Lee et Mostafa A. El-Sayed. “Gold and Silver Nanoparticles in Sensing and Imaging : Sensitivity of Plasmon Response to Size, Shape, and Metal Composition”. en. In : *The Journal of Physical Chemistry B* 110.39 (oct. 2006), p. 19220-19225. ISSN : 1520-6106, 1520-5207. DOI : 10.1021/jp062536y. URL : https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp062536y.

[8] Keiko Munechika et al. “Plasmon Line Widths of Single Silver Nanoprisms as a Function of Particle Size and Plasmon Peak Position”. en. In : *The Journal of Physical Chemistry C* 111.51 (déc. 2007), p. 18906-18911. ISSN : 1932-7447, 1932-7455. DOI : 10.1021/jp076099e. URL : https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp076099e.

[9] Emilie Ringe et al. “Unraveling the Effects of Size, Composition, and Substrate on the Localized Surface Plasmon Resonance Frequencies of Gold and Silver Nanocubes : A Systematic Single-Particle Approach”. en. In : *The Journal of Physical Chemistry C* 114.29 (juil. 2010), p. 12511-12516. ISSN : 1932-7447, 1932-7455. DOI : 10.1021/jp104366r. URL : https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp104366r.

[10] Vasudevanpillai Biju. “Chemical modifications and bioconjugate reactions of nanomaterials for sensing, imaging, drug delivery and therapy”. en. In : *Chem. Soc. Rev.* 43.3 (2014), p. 744-764. ISSN : 0306-0012, 1460-4744. DOI : 10.1039/C3CS60273G. URL : http://xlink.rsc.org/?DOI=C3CS60273G.

[11] Kathryn M. Mayer et Jason H. Hafner. “Localized Surface Plasmon Resonance Sensors”. en. In : *Chemical Reviews* 111.6 (juin 2011), p. 3828-3857. ISSN : 0009-2665, 1520-6890. DOI : 10.1021/cr100313v. URL : https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr100313v.

[12] Nathaniel L. Rosi et Chad A. Mirkin. “Nanostructures in Biodiagnostics”. en. In : *Chemical Reviews* 105.4 (avr. 2005), p. 1547-1562. ISSN : 0009-2665, 1520-6890. DOI : 10.1021/cr030067f. URL : https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr030067f.

[13] Avelino Corma et Hermenegildo Garcia. “Supported gold nanoparticles as catalysts for organic reactions”. en. In : *Chemical Society Reviews* 37.9 (2008), p. 2096. ISSN : 0306-0012, 1460-4744. DOI : 10.1039/b707314n. URL : http://xlink.rsc.org/?DOI=b707314n.

[14] Marie-Christine Daniel et Didier Astruc. “Gold Nanoparticles : Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology”. en. In : *Chemical Reviews* 104.1 (jan. 2004), p. 293-346. ISSN : 0009-2665, 1520-6890. DOI : 10.1021/cr030698+. URL : https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr030698%2B.

[15] H. Nesser et al. “Towards wireless highly sensitive capacitive strain sensors based on gold colloidal nanoparticles”. In : *Nanoscale* 10.22 (2018), p. 10479-10487. ISSN : 2040-3364, 2040-3372. DOI : 10.1039/C7NR09685B. URL : http://xlink.rsc.org/?DOI=C7NR09685B.

[16] H. Nesser et al. “Plasmonic photocapacitance of self-assembled gold colloidal nanoparticle monolayers”. In : *Materials Today Nano* 4 (1er déc. 2018), p. 38-45. ISSN : 2588-8420. DOI : 10.1016/j.mtnano.2018.12.001. URL : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2588842018301329.

[17] A. K. Jonscher. “A new understanding of the dielectric relaxation of solids”. In : *Journal of Materials Science* 16.8 (août 1981), p. 2037-2060. ISSN : 0022-2461, 1573-4803. DOI : 10.1007/BF00542364. URL : http://link.springer.com/10.1007/BF00542364.

[18] A. K. Jonscher. “The ‘universal’ dielectric response”. In : *Nature* 267.5613 (juin 1977). Number : 5613 Publisher : Nature Publishing Group, p. 673-679. ISSN : 1476-4687. DOI : 10.1038/267673a0. URL : https://www.nature.com/articles/267673a0.

[19] A. N. Papathanassiou, I. Sakellis et J. Grammatikakis. “Universal frequency-dependent ac conductivity of conducting polymer networks”. In : *Applied Physics Letters* 91.12 (17 sept. 2007). Publisher : American Institute of Physics, p. 122911. ISSN : 0003-6951. DOI : 10.1063/1.2779255. URL : https://aip.scitation.org/doi/full/10.1063/1.2779255.

[20] Amir Zabet-Khosousi et Al-Amin Dhirani. “Charge Transport in Nanoparticle Assemblies”. en. In : *Chemical Reviews* 108.10 (oct. 2008), p. 4072-4124. ISSN : 0009-2665, 1520-6890. DOI : 10.1021/cr0680134. URL : https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr0680134.

[21] I. S. Beloborodov et al. “Granular electronic systems”. In : *Reviews of Modern Physics* 79.2 (2 avr. 2007), p. 469-518. ISSN : 0034-6861, 1539-0756. DOI : 10.1103/RevModPhys.79.469. URL : https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.79.469.

[22] Minh Anh Luong et al. “On Some Unique Specificities of Ge-Rich GeSbTe Phase-Change Material Alloys for Nonvolatile Embedded-Memory Applications”. en. In : *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters* 15.3 (mar. 2021), p. 2170015. ISSN : 1862-6254, 1862-6270. DOI : 10.1002/pssr.202170015. URL : https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pssr.202170015.

[23] Ghada Manai. “Bidimensional lamellar assembly by coordination of peptidic homopolymers to platinum nanoparticles”. In : 11.2051 (2020).

[24] S. C. van der Marck. “Percolation thresholds and universal formulas”. en. In : *Physical Review E* 55.2 (fév. 1997), p. 1514-1517. ISSN : 1063-651X, 1095-3787. DOI : 10.1103/PhysRevE.55.1514. URL : https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.55.1514.

[25] K. -H. Müller et al. “Three-dimensional percolation effect on electrical conductivity in films of metal nanoparticles linked by organic molecules”. In : *Physical Review B* 68.15 (9 oct. 2003), p. 155407. ISSN : 0163-1829, 1095-3795. DOI : 10.1103/PhysRevB.68.155407. URL : https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.68.155407.

[26] Adrien Bourgine et al. “On the charge transport mechanisms in Ge-rich GeSbTe alloys”. In : *Solid-State Electronics* 172 (2020), p. 107871. ISSN : 0038-1101. DOI : https://doi.org/10.1016/j.sse.2020.107871. URL : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038110120303385.

[27] J. Ross Macdonald. “Impedance spectroscopy”. In : *Annals of Biomedical Engineering* 20.3 (mai 1992), p. 289-305. ISSN : 1573-9686. DOI : 10.1007/BF02368532. URL : https://doi.org/10.1007/BF02368532.

[28] Hicham Bakkali et al. “Universality of the electrical transport in granular metals”. In : *Scientific Reports* 6.1 (juil. 2016), p. 29676. ISSN : 2045-2322. DOI : 10.1038/srep29676. URL : http://www.nature.com/articles/srep29676.

[29] Lu Wang, Morteza Hasanzadeh Kafshgari et Michel Meunier. “Optical Properties and Applications of Plasmonic-Metal Nanoparticles”. In : *Advanced Functional Materials* 30.51 (2020). _eprint : https ://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/adfm.202005400, p. 2005400. DOI : https://doi.org/10.1002/adfm.202005400. URL : https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adfm.202005400.

[30] Jin-Ho Lee et al. “Application of Gold Nanoparticle to Plasmonic Biosensors”. In : *International Journal of Molecular Sciences* 19.7 (2018). ISSN : 1422-0067. DOI : 10.3390/ijms19072021. URL : https://www.mdpi.com/1422-0067/19/7/2021.

[31] Florian Kretschmer et al. “Survey of Plasmonic Nanoparticles : From Synthesis to Application”. In : *Particle & Particle Systems Characterization* 31.7 (2014). _eprint : https ://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/ppsc.201300309, p. 721-744. DOI : https://doi.org/10.1002/ppsc.201300309. URL : https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/ppsc.201300309.

[32] Moustafa R. K. Ali, Yue Wu et Mostafa A. El-Sayed. “Gold-Nanoparticle-Assisted Plasmonic Photothermal Therapy Advances Toward Clinical Application”. In : *The Journal of Physical Chemistry C* 123.25 (juin 2019). Publisher : American Chemical Society, p. 15375-15393. ISSN : 1932-7447. DOI : 10.1021/acs.jpcc.9b01961. URL : https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b01961.

[33] Na Liu et al. “Infrared Perfect Absorber and Its Application As Plasmonic Sensor”. In : *Nano Letters* 10.7 (juil. 2010). Publisher : American Chemical Society, p. 2342-2348. ISSN : 1530-6984. DOI : 10.1021/nl9041033. URL : https://doi.org/10.1021/nl9041033.

[34] Anil Yuksel et al. “Near-field plasmonics of gold nanoparticles in dielectric media”. en. In : *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 254 (oct. 2020), p. 107207. ISSN : 00224073. DOI : 10.1016/j.jqsrt.2020.107207. URL : https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022407319308520.

[35] Scott C. Warren, David A. Walker et Bartosz A. Grzybowski. “Plasmoelectronics : Coupling Plasmonic Excitation with Electron Flow”. en. In : *Langmuir* 28.24 (juin 2012), p. 9093-9102. ISSN : 0743-7463, 1520-5827. DOI : 10.1021/la300377j. URL : https://pubs.acs.org/doi/10.1021/la300377j.

[36] Yimin KANG et al. "Plasmonic Hot Electron Induced Structural Phase Transition in a MoS $_2$ Monolayer". en. In : *Advanced Materials* 26.37 (oct. 2014), p. 6467-6471. ISSN : 09359648. DOI : 10.1002/adma.201401802. URL : https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.201401802.

[37] Jie CAO, Tong SUN et Kenneth T.V. GRATTAN. "Gold nanorod-based localized surface plasmon resonance biosensors : A review". en. In : *Sensors and Actuators B : Chemical* 195 (mai 2014), p. 332-351. ISSN : 09254005. DOI : 10.1016/j.snb.2014.01.056. URL : https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400514000732.

[38] Ankit AGRAWAL, Ilka KRIEGEL et Delia J. MILLIRON. "Shape-Dependent Field Enhancement and Plasmon Resonance of Oxide Nanocrystals". en. In : *The Journal of Physical Chemistry C* 119.11 (mar. 2015), p. 6227-6238. ISSN : 1932-7447, 1932-7455. DOI : 10.1021/acs.jpcc.5b01648. URL : https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.5b01648.

[39] Matthew T. SHELDON et al. "Plasmoelectric potentials in metal nanostructures". en. In : *Science* 346.6211 (nov. 2014), p. 828-831. ISSN : 0036-8075, 1095-9203. DOI : 10.1126/science.1258405. URL : https://www.science.org/doi/10.1126/science.1258405.

[40] Inés URDANETA et al. "Laser-induced nonlinear response in photoassisted resonant electronic transport". en. In : *The Journal of Chemical Physics* 127.15 (oct. 2007), p. 154110. ISSN : 0021-9606, 1089-7690. DOI : 10.1063/1.2787656. URL : http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.2787656.

[41] J. K. VILJAS, F. PAULY et J. C. CUEVAS. "Modeling elastic and photoassisted transport in organic molecular wires : Length dependence and current-voltage characteristics". en. In : *Physical Review B* 77.15 (avr. 2008), p. 155119. ISSN : 1098-0121, 1550-235X. DOI : 10.1103/PhysRevB.77.155119. URL : https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.77.155119.

[42] J NELAYAH et al. "Mapping Surface Plasmons on a Single Mmetallic Nanoparticle using Sub-nm Resolved EELS Spectrum-Imaging". en. In : *Microscopy and Microanalysis* 13.S02 (août 2007). ISSN : 1431-9276, 1435-8115. DOI : 10.1017/S1431927607076167. URL : http://www.journals.cambridge.org/abstract_S1431927607076167.

[43] Xuanhua LI, Jinmeng ZHU et Bingqing WEI. "Hybrid nanostructures of metal/two-dimensional nanomaterials for plasmon-enhanced applications". en. In : *Chem. Soc. Rev.* 45.11 (2016), p. 3145-3187. ISSN : 0306-0012, 1460-4744. DOI : 10.1039/C6CS00195E. URL : http://xlink.rsc.org/?DOI=C6CS00195E.

[44] C. F BOHREN et D. R HUFFMAN. *Absorption and scattering of light by small particles*. en. Wiley-VCH.

[45] Arnim HENGLEIN, Paul MULVANEY et Thomas LINNERT. "Chemistry of Ag aggregates in aqueous solution : non-metallic oligomeric clusters and metallic particles". In : *Faraday Discuss.* 92.0 (1991). Publisher : The Royal Society of Chemistry, p. 31-44. DOI : 10.1039/FD9919200031. URL : http://dx.doi.org/10.1039/FD9919200031.

[46] Matthew T. SHELDON et Harry A. ATWATER. *The plasmoelectric effect : optically induced electrochemical potentials in resonant metallic structures*. 2012. DOI : 10.48550/ARXIV.1202.0301. URL : https://arxiv.org/abs/1202.0301.

[47] Guillermo GARCIA et al. "Dynamically Modulating the Surface Plasmon Resonance of Doped Semiconductor Nanocrystals". en. In : *Nano Letters* 11.10 (oct. 2011), p. 4415-4420. ISSN : 1530-6984, 1530-6992. DOI : 10.1021/nl202597n. URL : https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nl202597n.

[48] Carolina Novo et al. “Electrochemical Charging of Single Gold Nanorods”. en. In : *Journal of the American Chemical Society* 131.41 (oct. 2009), p. 14664-14666. ISSN : 0002-7863, 1520-5126. DOI : 10.1021/ja905216h. URL : https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja905216h.

[49] S. K. Dondapati et al. “Voltage-Induced Adsorbate Damping of Single Gold Nanorod Plasmons in Aqueous Solution”. en. In : *Nano Letters* 12.3 (mar. 2012), p. 1247-1252. ISSN : 1530-6984, 1530-6992. DOI : 10.1021/nl203673g. URL : https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nl203673g.

[50] Ana M. Brown, Matthew T. Sheldon et Harry A. Atwater. “Electrochemical Tuning of the Dielectric Function of Au Nanoparticles”. en. In : *ACS Photonics* 2.4 (avr. 2015), p. 459-464. ISSN : 2330-4022, 2330-4022. DOI : 10.1021/ph500358q. URL : https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ph500358q.

[51] M. Gauvin et al. “Plasmonic photo-current in freestanding monolayered gold nanoparticle membranes”. In : *Nanoscale* 8.36 (2016), p. 16162-16167. ISSN : 2040-3364, 2040-3372. DOI : 10.1039/C6NR05091C. URL : http://xlink.rsc.org/?DOI=C6NR05091C.

[52] Markus A. Mangold et al. “Resonant Photoconductance of Molecular Junctions Formed in Gold Nanoparticle Arrays”. en. In : *Journal of the American Chemical Society* 133.31 (août 2011), p. 12185-12191. ISSN : 0002-7863, 1520-5126. DOI : 10.1021/ja204240v. URL : https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja204240v.

[53] Hideyuki Nakanishi et al. “Photoconductance and inverse photoconductance in films of functionalized metal nanoparticles”. In : *Nature* 460.7253 (juil. 2009), p. 371-375. ISSN : 0028-0836, 1476-4687. DOI : 10.1038/nature08131. URL : http://www.nature.com/articles/nature08131.

[54] M. A. Mangold et al. “Surface plasmon enhanced photoconductance of gold nanoparticle arrays with incorporated alkane linkers”. en. In : *Applied Physics Letters* 94.16 (avr. 2009), p. 161104. ISSN : 0003-6951, 1077-3118. DOI : 10.1063/1.3116148. URL : http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.3116148.

[55] Jorik van de Groep et al. “Thermodynamic theory of the plasmoelectric effect”. en. In : *Scientific Reports* 6.1 (sept. 2016), p. 23283. ISSN : 2045-2322. DOI : 10.1038/srep23283. URL : http://www.nature.com/articles/srep23283.

[56] Xiaohua Huang et Mostafa A. El-Sayed. “Gold nanoparticles : Optical properties and implementations in cancer diagnosis and photothermal therapy”. en. In : *Journal of Advanced Research* 1.1 (jan. 2010), p. 13-28. ISSN : 20901232. DOI : 10.1016/j.jare.2010.02.002. URL : https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2090123210000056.

[57] César Clavero. “Plasmon-induced hot-electron generation at nanoparticle/metal-oxide interfaces for photovoltaic and photocatalytic devices”. In : *Nature Photonics* 8.2 (fév. 2014), p. 95-103. ISSN : 1749-4893. DOI : 10.1038/nphoton.2013.238. URL : https://doi.org/10.1038/nphoton.2013.238.

[58] Yocefu Hattori et al. “Phonon-Assisted Hot Carrier Generation in Plasmonic Semiconductor Systems”. en. In : *Nano Letters* 21.2 (jan. 2021), p. 1083-1089. ISSN : 1530-6984, 1530-6992. DOI : 10.1021/acs.nanolett.0c04419. URL : https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.nanolett.0c04419.

[59] Young-Ju Kim et al. “Preparation of piezoresistive nano smart hybrid material based on graphene”. In : *Current Applied Physics* 11.1 (jan. 2011), S350-S352. ISSN : 15671739. DOI : 10.1016/j.cap.2010.11.022. URL : https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S156717391000372X.

[60] Aidan J. Quinn et al. “Manipulating the Charging Energy of Nanocrystal Arrays”. In : *Small* 1.6 (juin 2005), p. 613-618. ISSN : 1613-6810, 1613-6829. DOI : 10.1002/smll.200500057. URL : https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/smll.200500057.

[61] Christophe SCHATZ et al. "Polysaccharide-block-polypeptide Copolymer Vesicles : Towards Synthetic Viral Capsids". In : *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009), p. 2572-2575.

[62] Simon TRICARD et al. "Chemical tuning of Coulomb blockade at room-temperature in ultra-small platinum nanoparticle self-assemblies". In : *Materials Horizons* 4.3 (2017). Publisher : cRoyal Society of Chemistry, p. 487-492. DOI : 10.1039/c6mh00419a. URL : https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01552606.

[63] T JAWOREK et al. "Electromechanical Properties of an Ultrathin Layer of Directionally Aligned Helical Polypeptides". In : *Science* 279 (1998), p. 57-62.

[64] Takayuki KUWABARA et al. "Characterization of Inverted-Type Organic Solar Cells with a ZnO Layer as the Electron Collection Electrode by ac Impedance Spectroscopy". In : *ACS Applied Materials & Interfaces* 1.10 (28 oct. 2009), p. 2107-2110. ISSN : 1944-8244, 1944-8252. DOI : 10.1021/am900446x. URL : https://pubs.acs.org/doi/10.1021/am900446x.

[65] Tapan K. SAHA et Prithwiraj PURKAIT. "Investigations of Temperature Effects on the Dielectric Response Measurements of Transformer Oil-Paper Insulation System". In : *IEEE Transactions on Power Delivery* 23.1 (jan. 2008), p. 252-260. ISSN : 0885-8977. DOI : 10.1109/TPWRD.2007.911123. URL : http://ieeexplore.ieee.org/document/4400733/.

[66] M. COŞKUN et al. "Frequency and temperature dependent electrical and dielectric properties of LaCrO3 and Ir doped LaCrO3 perovskite compounds". In : *Journal of Alloys and Compounds* 740 (2018), p. 1012-1023. ISSN : 0925-8388. DOI : https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.022. URL : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838818300227.

[67] S. NASRI, M. MEGDICHE et M. GARGOURI. "DC conductivity and study of AC electrical conduction mechanisms by non-overlapping small polaron tunneling model in LiFeP2O7 ceramic". In : *Ceramics International* 42.1 (jan. 2016), p. 943-951. ISSN : 02728842. DOI : 10.1016/j.ceramint.2015.09.023. URL : https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884215017319.

[68] Tomoyuki MORITA et Shunsaku KIMURA. "Long-Range Electron Transfer over 4 nm Governed by an Inelastic Hopping Mechanism in Self-Assembled Monolayers of Helical Peptides". In : *Journal of the American Chemical Society* 125.29 (juil. 2003), p. 8732-8733. ISSN : 0002-7863, 1520-5126. DOI : 10.1021/ja034872n. URL : https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja034872n.

[69] M. COŞKUN et al. "The electrical modulus and other dielectric properties by the impedance spectroscopy of LaCrO $_3$ and LaCr $_{0.90}$ Ir $_{0.10}$ O $_3$ perovskites". In : *RSC Advances* 8.9 (2018), p. 4634-4648. ISSN : 2046-2069. DOI : 10.1039/C7RA13261A. URL : http://xlink.rsc.org/?DOI=C7RA13261A.

[70] Petr TOMAN et al. "Modelling of the charge carrier mobility in disordered linear polymer materials". In : *Physical Chemistry Chemical Physics* 19.11 (15 mar. 2017). Publisher : The Royal Society of Chemistry, p. 7760-7771. ISSN : 1463-9084. DOI : 10.1039/C6CP07789G. URL : https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/cp/c6cp07789g.

[71] Allen HUNT. "AC hopping conduction : Perspective from percolation theory". In : *Philosophical Magazine Part B* 81 (1er sept. 2001), p. 875-913. DOI : 10.1080/13642810110060133.

[72] S. CAPACCIOLI et al. "Dielectric response analysis of a conducting polymer dominated by the hopping charge transport". In : *Journal of Physics : Condensed Matter* 10.25 (juin 1998). Publisher : IOP Publishing, p. 5595-5617. ISSN : 0953-8984. DOI : 10.1088/0953-8984/10/25/011. URL : https://doi.org/10.1088/0953-8984/10/25/011.

[73] Jeppe C. DYRE et Thomas B. SCHRØDER. "Universality of ac conduction in disordered solids". In : *Reviews of Modern Physics* 72.3 (1er juil. 2000). Publisher : American Physical Society, p. 873-892. DOI : 10.1103/RevModPhys.72.873. URL : https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.72.873.

[74] H. Jain et J. N. Mundy. “Analysis of ac conductivity of glasses by a power law relationship”. In : *Journal of Non Crystalline Solids* 91.3 (juin 1987), p. 315-323. DOI : 10.1016/S0022-3093(87)80342-3.

[75] Yao Liu et al. “Dependence of Carrier Mobility on Nanocrystal Size and Ligand Length in PbSe Nanocrystal Solids”. In : *Nano Letters* 10.5 (12 mai 2010), p. 1960-1969. ISSN : 1530-6984, 1530-6992. DOI : 10.1021/nl101284k. URL : https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nl101284k.

[76] S.R. Elliott. “Frequency-dependent conductivity in ionic glasses : A possible model”. In : *Solid State Ionics* 27.3 (1988), p. 131-149. ISSN : 0167-2738. DOI : https://doi.org/10.1016/0167-2738(88)90003-3. URL : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0167273888900033.

[77] V. Senthil et al. “Relaxation and conduction mechanism of PVA : BYZT polymer composites by impedance spectroscopy”. In : *Journal of Polymer Research* 19.3 (mar. 2012), p. 9838. ISSN : 1022-9760, 1572-8935. DOI : 10.1007/s10965-012-9838-0. URL : http://link.springer.com/10.1007/s10965-012-9838-0.

[78] S. Nasri, M. Megdiche et M. Gargouri. *DC conductivity and study of AC electrical conduction mechanisms by non-overlapping small polaron tunneling model in LiFeP2O7 ceramic*. 2016. URL : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884215017319.

[79] J Macdonald. “Comparison of the universal dynamic response power-law fitting model for conducting systems with superior alternative models”. In : *Solid State Ionics* 133.1 (1er août 2000), p. 79-97. ISSN : 01672738. DOI : 10.1016/S0167-2738(00)00737-2. URL : https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167273800007372.

[80] J.Ross MacDonald et G.B. Cook. “Reply to comments by Almond and West on Na β-alumina immittance data analysis”. In : *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 193.1 (1985), p. 57-74. ISSN : 0022-0728. DOI : https://doi.org/10.1016/0022-0728(85)85052-X. URL : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002207288585052X.

[81] R.H. Chen, R.Y. Chang et S.C. Shern. “Dielectric and AC ionic conductivity investigations in K 3 H(SeO 4) 2 single crystal”. In : *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 63.11 (nov. 2002), p. 2069-2077. ISSN : 00223697. DOI : 10.1016/S0022-3697(02)00196-8. URL : https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022369702001968.

[82] Hiroki Hiramatsu et Frank E. Osterloh. “A Simple Large-Scale Synthesis of Nearly Monodisperse Gold and Silver Nanoparticles with Adjustable Sizes and with Exchangeable Surfactants”. In : *Chemistry of Materials* 16.13 (1er juin 2004), p. 2509-2511. ISSN : 0897-4756, 1520-5002. DOI : 10.1021/cm049532v. URL : https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cm049532v.

[83] Vladimir Privman et al. “Mechanism of Formation of Monodispersed Colloids by Aggregation of Nanosize Precursors”. In : *Journal of Colloid and Interface Science* 213.1 (1er mai 1999), p. 36-45. ISSN : 0021-9797. DOI : 10.1006/jcis.1999.6106. URL : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979799961064.

[84] Detlev Ristau et Tobias Gross. “Ion beam sputter coatings for laser technology”. In : Optical Systems Design 2005. Sous la dir. de Claude Amra, Norbert Kaiser et H. Angus Macleod. Jena, Germany, 30 sept. 2005, p. 596313. DOI : 10.1117/12.624772. URL : http://proceedings.spiedigitallibrary.org/proceeding.aspx?doi=10.1117/12.624772.

[85] Markus Hahn et al. “Optimized Process Parameters for a Reproducible Distribution of Relaxation Times Analysis of Electrochemical Systems”. In : *Batteries* 5.2 (5 mai 2019), p. 43. ISSN : 2313-0105. DOI : 10.3390/batteries5020043. URL : https://www.mdpi.com/2313-0105/5/2/43.

[86] Tien Quang NGUYEN et Cornelia BREITKOPF. "Determination of Diffusion Coefficients Using Impedance Spectroscopy Data". In : *Journal of The Electrochemical Society* 165.14 (2018), E826-E831. ISSN : 0013-4651, 1945-7111. DOI : 10.1149/2.1151814jes. URL : https://iopscience.iop.org/article/10.1149/2.1151814jes.

[87] V.S. MURALIDHARAN. "Warburg impedance - basics revisited". In : *Anti-Corrosion Methods and Materials* 44.1 (1er jan. 1997). Publisher : MCB UP Ltd, p. 26-29. ISSN : 0003-5599. DOI : 10.1108/00035599710157387. URL : https://doi.org/10.1108/00035599710157387.

[88] Noya LOEW et al. "Electrochemical impedance spectroscopy : Simultaneous detection of different diffusion behaviors as seen in finite element method simulations of mediator-type enzyme electrodes". In : *Electrochimica Acta* 421 (20 juil. 2022), p. 140467. ISSN : 0013-4686. DOI : 10.1016/j.electacta.2022.140467. URL : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468622006296.

[89] Patrick LAGONOTTE et Yves EICHENLAUB. "Réseaux électrocinétiques et algèbre linéaire (notions-fondamentales)". In : *J3eA* 5 (2006), p. 001. ISSN : 1638-5705. DOI : 10.1051/j3ea:2006017. URL : http://www.j3ea.org/10.1051/j3ea:2006017.

[90] K.-H. MÜLLER et al. "Percolation model for electron conduction in films of metal nanoparticles linked by organic molecules". In : *Physical Review B* 66.7 (26 août 2002), p. 075417. ISSN : 0163-1829, 1095-3795. DOI : 10.1103/PhysRevB.66.075417. URL : https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.66.075417.

[91] B. ABELES et al. "Structural and electrical properties of granular metal films". In : *Advances in Physics* 24.3 (mai 1975), p. 407-461. ISSN : 0001-8732, 1460-6976. DOI : 10.1080/00018737500101431. URL : http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00018737500101431.

[92] K.-H. MULLER et al. "Electron transport in nanoparticle assemblies". In : *2010 International Conference on Nanoscience and Nanotechnology*. 2010 International Conference on Nanoscience and Nanotechnology (ICONN). Sydney, Australia : IEEE, fév. 2010, p. 316-318. ISBN : 978-1-4244-5261-3. DOI : 10.1109/ICONN.2010.6045236. URL : http://ieeexplore.ieee.org/document/6045236/.

[93] Ayumi TOYOTA, Naotoshi NAKASHIMA et Takamasa SAGARA. "UV–visible transmission–absorption spectral study of Au nanoparticles on a modified ITO electrode at constant potentials and under potential modulation". In : *Journal of Electroanalytical Chemistry* 565.2 (2004), p. 335-342. ISSN : 1572-6657. DOI : https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2003.10.036. URL : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022072803006685.

[94] C. LIANG et al. "Dielectric and conductivity properties of composite polyaniline/polyurethane network". In : *Journal of Applied Physics* 114.12 (28 sept. 2013), p. 124106. ISSN : 0021-8979, 1089-7550. DOI : 10.1063/1.4822310. URL : http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4822310.

[95] Tong In OH et al. "Validation of a multi-frequency electrical impedance tomography (mfEIT) system KHU Mark1 : impedance spectroscopy and time-difference imaging". In : *Physiological Measurement* 29.3 (1er mar. 2008), p. 295-307. ISSN : 0967-3334, 1361-6579. DOI : 10.1088/0967-3334/29/3/002. URL : https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0967-3334/29/3/002.

[96] I W ESSAM, D S GAUNT et A J GUTTMANN. "Percolation theory at the critical dimension". In : *Journal of Physics A : Mathematical and General* 11.10 (oct. 1978), p. 1983-1990. ISSN : 0305-4470, 1361-6447. DOI : 10.1088/0305-4470/11/10/016. URL : https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0305-4470/11/10/016.

[97] Roberto Kawakami Harrop Galvao et al. "Multivariate analysis of the dielectric response of materials modeled using networks of resistors and capacitors". In : *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* 20.3 (juin 2013), p. 995-1008. ISSN : 1070-9878. DOI : 10.1109/TDEI.2013.6518970. URL : http://ieeexplore.ieee.org/document/6518970/.

[98] Josef Michl. "Imaging of conformational changes". In : (mar. 2016). DOI : 10.2172/1241293. URL : https://www.osti.gov/biblio/1241293.

[99] Bruce T. Draine et Piotr J. Flatau. "Discrete-dipole approximation for periodic targets : theory and tests". In : *Journal of the Optical Society of America A* 25.11 (oct. 2008), p. 2693. DOI : 10.1364/josaa.25.002693. URL : https://doi.org/10.1364%2Fjosaa.25.002693.

[100] Edward M. Purcell et Carlton R. Pennypacker. "Scattering and Absorption of Light by Nonspherical Dielectric Grains". In : *apj* 186 (déc. 1973), p. 705-714. DOI : 10.1086/152538.

[101] B. T. Draine. "The Discrete-Dipole Approximation and Its Application to Interstellar Graphite Grains". In : *apj* 333 (oct. 1988), p. 848. DOI : 10.1086/166795.

[102] B. T. Draine et Jeremy Goodman. "Beyond Clausius-Mossotti : Wave Propagation on a Polarizable Point Lattice and the Discrete Dipole Approximation". In : *apj* 405 (mar. 1993), p. 685. DOI : 10.1086/172396.

[103] Bruce T. Draine et Piotr J. Flatau. "Discrete-Dipole Approximation For Scattering Calculations". en. In : *Journal of the Optical Society of America A* 11.4 (avr. 1994), p. 1491. ISSN : 1084-7529, 1520-8532. DOI : 10.1364/JOSAA.11.001491. URL : https://opg.optica.org/abstract.cfm?URI=josaa-11-4-1491.

[104] B. T. Draine et P. J. Flatau. *User Guide for the Discrete Dipole Approximation Code DDSCAT 7.3*. 2013. DOI : 10.48550/ARXIV.1305.6497. URL : https://arxiv.org/abs/1305.6497.

[105] Lucía B. Scaffardi et Jorge O. Tocho. "Size dependence of refractive index of gold nanoparticles". In : *Nanotechnology* 17.5 (fév. 2006). Publisher : IOP Publishing, p. 1309-1315. DOI : 10.1088/0957-4484/17/5/024. URL : https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/5/024.

[106] Hideyuki Inouye et al. "Ultrafast dynamics of nonequilibrium electrons in a gold nanoparticle system". In : *Phys. Rev. B* 57 (18 mai 1998), p. 11334-11340. DOI : 10.1103/PhysRevB.57.11334. URL : https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.57.11334.

[107] P. B. Johnson et R. W. Christy. "Optical Constants of the Noble Metals". In : *Phys. Rev. B* 6 (12 déc. 1972), p. 4370-4379. DOI : https://doi.org/10.1103/PhysRevB.6.4370. URL : https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.6.4370.

[108] Arkadiusz Ciesielski et al. "Evidence of germanium segregation in gold thin films". In : *Surface Science* 674 (2018), p. 73-78. ISSN : 0039-6028. DOI : https://doi.org/10.1016/j.susc.2018.03.020. URL : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602817309524.

[109] Patrick Stoller, Volker Jacobsen et Vahid Sandoghdar. "Measurement of the complex dielectric constant of a single gold nanoparticle". en. In : *Optics Letters* 31.16 (août 2006), p. 2474. ISSN : 0146-9592, 1539-4794. DOI : 10.1364/OL.31.002474. URL : https://opg.optica.org/abstract.cfm?URI=ol-31-16-2474.

[110] Craig F. Bohren et Donald R. Huffman. "Measured Optical Properties". In : *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. John Wiley & Sons, Ltd, 1998. ISBN : 978-3-527-61815-6. URL : https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9783527618156.ch10.

[111] Isabel Romero et al. "Plasmons in nearly touching metallic nanoparticles : singular response in the limit of touching dimers". In : *Opt. Express* 14.21 (oct. 2006). Publisher : Optica Publishing Group, p. 9988-9999. DOI : 10.1364/OE.14.009988. URL : https://opg.optica.org/oe/abstract.cfm?URI=oe-14-21-9988.

[112] Norsyahidah Md Saleh et A. Abdul Aziz. “Simulation of Surface Plasmon Resonance on Different Size of a Single Gold Nanoparticle”. en. In : *Journal of Physics : Conference Series* 1083 (août 2018), p. 012041. ISSN : 1742-6588, 1742-6596. DOI : 10.1088/1742-6596/1083/1/012041. URL : https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/1083/1/012041.

[113] Markus A. Mangold et al. “Negative Differential Photoconductance in Gold Nanoparticle Arrays in the Coulomb Blockade Regime”. en. In : *ACS Nano* 6.5 (mai 2012), p. 4181-4189. ISSN : 1936-0851, 1936-086X. DOI : 10.1021/nn300673t. URL : https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nn300673t.

[114] Hylke B. Akkerman et al. “Electron tunneling through alkanedithiol self-assembled monolayers in large-area molecular junctions”. en. In : *Proceedings of the National Academy of Sciences* 104.27 (juil. 2007), p. 11161-11166. ISSN : 0027-8424, 1091-6490. DOI : 10.1073/pnas.0701472104. URL : https://pnas.org/doi/full/10.1073/pnas.0701472104.

[115] Emily A. Weiss et al. “Conformationally Gated Switching between Superexchange and Hopping within Oligo- *p* -phenylene-Based Molecular Wires”. en. In : *Journal of the American Chemical Society* 127.33 (août 2005), p. 11842-11850. ISSN : 0002-7863, 1520-5126. DOI : 10.1021/ja052901j. URL : https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja052901j.

[116] V.G. Karpov et al. “Pulse percolation conduction and multi-valued memory”. In : *AIP Advances* 10 (avr. 2020), p. 045324. DOI : 10.1063/5.0003765.

Table des figures

1.1 (a) Image de microscopie électronique à transmission (MET) d'un matériau granulaire composé de nanoparticules d'Ag (zones sombres) et de dodecanethiol (zones claires), (b) Image de microscopie électronique à balayage (MEB) d'Indium dans du SiO_2. Extrait de [20, 21]. 6

1.2 Conductivité normalisée σ/σ_{Au} mesurée et calculée d'une couche de nanoparticule d'or d'épaisseur d. Adapté de [25]. 7

1.3 (a) Image de microscopie à force atomique d'une jauge de contrainte résistive composée d'une couche mince de nanoparticules d'or de 220 nm d'épaisseur, (b) schéma de l'assemblage de nanoparticules de diamètre d et d'espacement l. Extrait de [1]. 8

1.4 Variation relative $\Delta R/R$ de résistance en fonction de la déformation ϵ d'une couche mince de nanoparticules d'or (traits rouges) et d'une jauge de contrainte métallique sans nanoparticule (traits discontinus). Extrait de [1]. 8

1.5 Variation relative $\Delta R/R$ de résistance en fonction de la déformation d'une couche mince de nanoparticules d'or, et pour plusieurs tailles de nanoparticules. Extrait de [4]. 9

1.6 (a) Schéma d'une jauge de contrainte à nanoparticules de $1mm \times 1mm$, (b) (c) (d) Images de microscopie électronique à balayage (MEB) à plusieurs grossissements. Extrait de [15]. 10

1.7 Variation relative $\Delta C/C$ de la capacité mesurée (a) et calculée par l'Eq. 1.5 (b) en fonction de la déformation et pour plusieurs diamètres de nanoparticules. Extrait de [15]. 11

1.8 Conductivité réelle σ' du $Pd - ZrO_2$ en fonction de la fréquence dans la gamme de température de 40-280 K. Adapté de [28]. 12

1.9 Modèle de conductivité électrique en courant alternatif d'un film mince granulaire de $Pd - ZrO_2$ dans le régime diélectrique. Extrait de [28]. 12

1.10 Schéma de différentes applications à base de nanoparticules plasmoniques. Extrait de [29]. 13

1.11 Distribution du champ électrique local $|E/E_0|$ de deux nanoparticules d'or sous excitation optique $\lambda = 532$ nm. Extrait de [34]. 14

1.12 Couplage plasmo-électronique. Extrait de [35]. 15

1.13 Couches minces de nanoparticules d'or entourées de ligands neutres (a) ou chargés (b). L'excitation laser peut augmenter (c) ou diminuer (d) leur conductivité avec $\Delta j = j - j_0$ la variation relative de densité de courant où j_0 est la densité de courant sans excitation optique. Extrait de [35]. 16

1.14 Commutateur agissant sur le signe de la photoconductance. Les nanoparticules d'or sont entourées de tétrathiafulvalène (TTF) dans un état non chargé (a) ou chargé (b) dépendant l'état redox de la molécule. Et (c) la variation de la densité de courant en fonction de la tension appliquée. Extrait de [35]. 16

1.15 (a) Schéma d'un dispositif plasmo-électronique composé de nanoparticules tétraédriques et (b) la comparaison de la photoconductance mesurée entre nanoparticules sphériques et tétraédriques. Extrait de [35]. 17

1.16 Influence de la densité électronique sur la résonance plasmon. Injecter ou retirer des électrons dans le matériau modifie sa réponse optique. Extrait de [35]. 18
1.17 Spectres d'absorption de nanoparticules d'Ag en milieu aqueux pour différents taux d'agent oxydant. Extrait de [45]. 19
1.18 Décalage vers le bleu de la résonance plasmon avec la tension appliquée sur un réseau de nanoparticules d'ITO. Extrait de [47]. 19
1.19 Schéma de la coupe transversale d'une membrane de nanoparticules d'or sous excitation optique. Le système est relié à des électrodes d'or massif. Extrait de [51]. 20
1.20 (a) Spectre d'extinction (traits bleus) et intensité normalisée (symboles rouges) dans les longueurs d'onde visibles. La figure insérée montre l'intensité électrique sans lumière incidente (en gris) et sous une excitation laser (en rouge) de 638 nm à 5.2 kW/cm^2. (b) Champ proche optique simulé de l'assemblée de nanoparticules pour une onde incidente de 532 nm et 638 nm. Extrait de [51]. 20
1.21 Photoconductance en fonction de l'intensité laser. La longueur d'onde du laser est de 638 nm. Extrait de [51]. 21
1.22 (a) Schéma du modèle : une nanoparticule d'argent de rayon R dans le vide est connectée électriquement à la terre. Une onde électromagnétique monochromatique est absorbée et excite une résonance plasmonique. (b) Section efficace d'absorption calculée pour une nanoparticule d'Ag (10 nm de rayon) pour des densités électroniques n_e égales à $0.98 \times n_{Ag}$, n_{Ag}, et $1.02 \times n_{Ag}$. Extrait de [55]. 22
1.23 (a) Potentiel électrochimique μ, (b) entropie S et (c) dépendance de la température induite par la réponse plasmonique dT/dN pour une particule d'Ag (10 nm de rayon) dans le vide sous une lumière monochromatique de 100 W/m^2 en fonction de la densité d'électrons et de la longueur d'onde. Extrait de [55]. 22
1.24 Efficacité d'extinction calculée ($\sigma_{ext}/\sigma_{geo}$) pour une sphère d'Ag dans le vide en fonction du diamètre de la particule. Les modes résonants dipolaires (D) et quadripolaires (Q) sont étiquetés en conséquence et (b) le nombre moyen d'électrons transférés. Extrait de [55]. . 23
1.25 Schéma d'une jauge de contrainte à nanoparticules d'or sur substrat souple. L'assemblée est excitée optiquement par laser. Extrait de [16]. 23
1.26 Variation relative de résistance (a) et capacité (b) de la jauge de contrainte (FIG. 1.25) en fonction de l'intensité laser et pour plusieurs longueurs d'onde (405 nm, 532 nm, 640 nm). Extrait de [16]. 24
1.27 (a) (b) (c) Images MEB à plusieurs grossissements de la jauge de contrainte à nanoparticule d'or et ligand C12. (d) Circuit équivalent macroscopique et (e) circuit équivalent microscopique. Extrait de [16]. 24
1.28 Variation relative de capacité mesurée (a) et simulée (b) en fonction de la déformation et pour plusieurs longueurs d'onde (405 nm, 532 nm, 640 nm). Extrait de [16]. 25

2.1 Synthèse chimique du PBLG. À gauche le monomère de γ-benzyl-L-glutamate N-carboxyanhydride, à droite le PBLG avec x le degré de polymérisation (DP). Extrait de [23]. 29
2.2 (a) Image MET des nanoparticules de Pt et (b) image MET du composite PBLG-PtNPs. Extrait de [23]. 30
2.3 Peignes d'électrodes inter-digitées du PBLG-PtNPs. 30
2.4 Image MET de PBLG-PtNPs à plusieurs degrés de polymérisation (DP) : (a) PBLG1 : DP=69, (b) PBLG2 : DP=120, (c) PBLG3 : DP=217, (d) PBLG4 : DP=481. Les zones sombres sont les régions à forte densité de nanoparticules de Pt et les régions plus claires sont composées majoritairement de PBLG. (e) Largeur des zones claires et sombres en fonction du degré de polymérisation. Adapté de [23]. 31

2.5 Schéma représentant le polymère PBLG en hélice α seul (a), en organisation désordonnée dans le cas du PBLG sans PtNPs (b), et en organisation lamellaire du composite PBLG-PtNPs (c). Les flèches orange représentent les dipôles du peptide et les flèches rouge le dipôle total d'une chaîne de PBLG. 32
2.6 Photographie du banc expérimental pour les mesures de spectroscopie d'impédance. . . . 32
2.7 Diagrammes de Nyquist (*i.e.* $-Z''$ vs Z') de PBLG1, PBLG2, PBLG3, PBLG4 (a) et PBLG sans PtNPs (b) à 300K. Les données expérimentales sont représentées en symboles et les ajustements en traits continus (a) et discontinus (b). L'impédance est importante à basses fréquences (BF) et minimal à hautes fréquences (HF). 33
2.8 Partie imaginaire de l'impédance $-Z''$ en fonction de la fréquence de PBLG1, PBLG2, PBLG3, PBLG4 (a) et PBLG sans PtNPs (b). Les données expérimentales sont représentées en symboles et les ajustements en traits continus dans (a) et discontinus dans (b). . . 34
2.9 Circuit électrique équivalent du PBLG-PtNPs. R_s est la résistance de contact électrode/couche. 34
2.10 Diagrammes de Nyquist (*i.e.* $-Z''$ vs Z') du PBLG2 pour des températures variant de 297K à 335.5K. Les données expérimentales sont représentées en symboles et les ajustements en traits continus. 35
2.11 Variation relative $\frac{\Delta R}{R}$ et $\frac{\Delta C}{C}$ de la résistance et de la capacité en fonction de la température. 36
2.12 (a) Spectre de $-Z''$ et (b) module électrique M' de PBLG2 pour des températures variant de 297K à 335.5K. Les données expérimentales sont représentées en symboles et les ajustements en traits continus dans (a) et discontinus dans (b). 36
2.13 $\ln(f_c)$ en fonction de $1000/T$ pour les quatre échantillons : PBLG1, PBLG2, PBLG3, PLBG4. Les symboles représentent les données expérimentales et les droites l'ajustement linéaire à partir de l'Eq. 2.4. 37
2.14 Diagramme de Nyquist (a) et dépendance fréquentielle de $-Z''$ (b) du PBLG2 à 300K pour des tensions DC de 0V à 2.5V. Les données expérimentales sont représentées en symboles et les ajustements en traits continus. 38
2.15 Diagramme de Nyquist (a) et dépendance fréquentielle de $-Z''$ (b) du PBLG sans PtNPs à 300K pour des tensions continue de 0V à 2.5V. Les symboles représentent les mesures expérimentales et les traits pointillés correspondent à l'extrapolation selon l'Eq. 2.1 du modèle RC parallèle. 38
2.16 Energie d'activation en fonction de la tension continue appliquée (V) pour PBLG1, PBLG2, PBLG3, PBLG4. A chaque symbole est associé une énergie d'activation mesurée à partir de f_c en fonction de T et l'ajustement linéaire est représenté en traits continus. 39
2.17 Partie réelle de la conductivité en fonction de la fréquence pour les échantillons PBLG1, PBLG2, PBLG3, PBLG4 à 300K. 40
2.18 (a) (b) (c) (d) Partie réelle de la conductivité des composites PBLG1-4 pour des températures comprises entre 297K et 341K. Les symboles représentent les données expérimentales et les traits continus les ajustements à partir de l'Eq. 2.6. 41
2.19 Logarithme de la conductivité σ_{DC} en fonction de $1000/T$ des composites PBLG-PtNPs. Les symboles proviennent des mesures de la conductivité et les traits continus de l'ajustement linéaire selon l'Eq. 2.10. 42
2.20 Fréquence de transition f_t des PBLG1-4 en fonction de la température extraites des ajustements de l'Eq. 2.6 aux mesures de $\sigma(\omega)'$. 43
2.21 Conductivité σ' en fonction de la fréquence (échelle logarithmique) du PBLG1 à différentes températures 43
2.22 (a) (b) (c) (d) Exposant s de la loi de puissance extrait de la conductivité hautes fréquences σ_{AC} des échantillons PBLG1, PBLG2, PBLG3, PBLG4 en fonction de la température (295K-340K). 44

2.23 Partie réelle σ' de la conductivité en fonction de la fréquence angulaire : (a) polyaniline conducteur, (b) 10% zéolite 90% polypyrrole conducteur, (c) 20% polypyrrole conducteur 80% polyaniline, (d) (e) (f) polypyrrole conducteur pour différent degrés de dopage. Extrait de [19]. 45
2.24 Spectres de la conductivité réelle σ' des échantillons PBLG1 (a), PBLG2 (b), PBLG3 (c), PBLG4 (d) pour des tensions appliquées de 0V à 2.5V à 300K. 45
2.25 Conductivité σ' des PBLG1-4 à 300K et à 2.5V de tension DC. Le PBLG3 présente un début de saturation à hautes fréquences. 46
2.26 Exposant s en fonction de la température (295K-345K) des échantillons PBLG1 (a), PBLG2 (b), PBLG3 (c), PBLG4 (d) pour des tensions appliquées de 0V à 2.5V. 46
2.27 Dynamique de croissance de la taille des nanoparticules d'Au dans du toluène à 380K. Extrait de [82]. 48
2.28 Procédé de fabrication d'une jauge de contrainte à nanoparticules d'or. Extrait de [15]. . . 48
2.29 (a) Peignes interdigités avec électrode d'Au en clair et assemblée de nanoparticule d'Au en sombre. (b) Agrandissement sur l'assemblée de nanoparticules. (c) Image MEB de l'assemblée de nanoparticules. 49
2.30 Images MET d'assemblées de AuNPs de 7 nm (a) et 14 nm de diamètre (b). 49
2.31 (a) Diagrammes de Nyquist (*i.e.* $-Z''$ vs Z') du C12-AuNPs (7nm) pour des températures variant de 265K à 337K et (b) les diagrammes de Nyquist normalisés correspondant. . . . 50
2.32 Partie imaginaire de l'impédance $-Z''$ en fonction de la fréquence du C12-AuNPs (7nm) pour des températures variant de 265K à 337K. 51
2.33 Circuit électrique équivalent d'une distribution continue de circuits $R||C$. 51
2.34 (a) Diagrammes de Nyquist (*i.e.* $-Z''$ vs Z') du C12-AuNPs (14nm) pour des températures variant de 282K à 345K et (b) spectres de $-Z''$ correspondant. 52
2.35 Circuit électrique équivalent d'une distribution de circuits $R||C$ comprenant une impédance de Warburg Z_W. R_{eq} et C_{eq} sont des distributions de résistance et capacité. 53
2.36 (a) Diagrammes de Nyquist (*i.e.* $-Z''$ vs Z') du C12-AuNPs (14nm) en fonction de l'intensité laser et (b) le spectre de $-Z''$ correspondant. La longueur d'onde du laser est de 532nm et la température de 345K. 53
2.37 Circuit électrique équivalent d'une distribution de circuits $R||C$ comprenant une impédance de Warburg Z_W et sous excitation laser. R_{eq} et C_{eq} sont des distributions de résistance et capacité, et G_{photo}^{-1} l'inverse de la photoconductance. 54
2.38 Diagrammes de Nyquist (*i.e.* $-Z''$ vs Z') du C12-AuNPs (7nm) en fonction de l'intensité laser à 298K (a) et après recuit à 345K (b). La longueur d'onde du laser est de 532nm. Les flèchent traduisent l'évolution des demi-cercle ("depressed") lorsque l'intensité laser augmente. 55
2.39 Circuit électrique équivalent d'une distribution de circuits $R||C$ comprenant une impédance de Warburg Z_W et sous excitation laser. R_{eq} et C_{eq} sont des distributions de résistance et capacité, et ${G_{photo}^{-}}^{-1}$ (respectivement ${G_{photo}^{+}}^{-1}$) l'inverse de la photoconductance négative (respectivement positive). 55

3.1 (a) Circuit électrique équivalent macroscopique (R, C) et (b) circuit électrique équivalent local (R_{ij}, C_{ij}) entre deux nanoparticules. 59
3.2 Circuit électrique équivalent d'un réseau d'admittances. 60
3.3 Diagramme d'énergie entre deux nanoparticules i, j séparées d'une distance L. Dans le cas (a) (respectivement (b)), l'électron doit avoir une énergie supérieure à $E_c - eV$ (respectivement $E_c + eV$) pour être transféré à la particule voisine j (respectivement i). Extrait de [25]. 62

3.4 Exemple d'un réseau de nanoparticules de 7 nm de diamètre et modèle électrique équivalent d'une jonction formée par deux nanoparticules i et j voisines. 64
3.5 (a) Image MET du composite C12-AuNPs (7nm) et (b) le réseau simulé associé. 65
3.6 (a) Diagramme de Nyquist simulé (*i.e.* $-Z''$ vs Z') du réseau MET et (b) le diagramme de Nyquist normalisé correspondant. 65
3.7 (a) Assemblée de nanoparticules de 14 nm de diamètre organisées en réseau hexagonal parfait. (b) Réseau avec un désordre de 10% en position des nanoparticules. (c) Réseau montrant un désordre de 10% en diamètre des nanoparticules (zoom sur 160 nm × 140 nm). 66
3.8 (a) Diagrammes de Nyquist simulés (*i.e.* $-Z''$ vs Z') du réseau hexagonal parfaitement ordonné (FIG. 3.7 (a)) et (b) le diagramme de Nyquist normalisés correspondant. 67
3.9 (a) (respectivement (c)) Diagrammes de Nyquist de 50 réseaux simulés de nanoparticules de 14 nm de diamètre présentant 15 % de désordre de position (respectivement taille) et (b) (respectivement (d)) l'agrandissement sur les diagrammes de Nyquist de plus basse impédance. Chaque diagramme correspond à un tirage de valeurs de taille et de position dans les mêmes distributions. 68
3.10 Diagrammes de Nyquist normalisés par $|Z|_{max}$ pour des réseaux de nanoparticules de 14 nm en moyenne et présentant un désordre de position (a) et de taille (b) de 15%. Chaque diagramme correspond à un tirage de valeurs de taille et de position dans les mêmes distributions. 68
3.11 Diagrammes de Nyquist de 50 réseaux simulés de nanoparticules de 14 nm de diamètre. À chaque graphe correspond un pourcentage de dispersion des positions x_i, y_i : (a) : 1%, (b) : 5%, (c) : 10%, (d) : 15%. 69
3.12 Diagrammes de Nyquist normalisés par $|Z|_{max}$ d'un réseau de nanoparticules de 14 nm présentant à plusieurs pourcentages de désordre de position x_i, y_i : (a) : 1%, (b) : 5%, (c) : 10%, (d) : 15%. 70
3.13 (a) Moyenne et écart-type de $|Z|_{max}$ des réseaux de 100×100 nm^2 pour plusieurs dispersions en position de nanoparticules de 14 nm de diamètre moyen. Et (b) la moyenne et l'écart-type de $-Z''/|Z|_{max}$ venant des diagrammes de Nyquist normalisés par $|Z|_{max}$. 70
3.14 (a) Diagrammes de Nyquist de l'assemblée 100×100 nm^2 et les diagrammes normalisés par $|Z|_{max}$ (c) ; et (b) les diagrammes de Nyquist de l'assemblée 500×500 nm^2 et les mêmes diagrammes normalisés par $|Z|_{max}$ (d). Les assemblées ont un désordre de position de 10%. 71
3.15 Réseau de nanoparticules de 500×500 nm^2, les nanoparticules font 14 nm de diamètre en moyenne. La dispersion en taille et position est de 15%. 76
3.16 Conductance $G(\omega)$ (a) et capacité $C(\omega)$ (b) normalisées par $G(\infty)$ et $C(0)$. Les traits discontinus montrent les résultats des simulations numériques, les symboles représentent le modèle analytique et les traits continus proviennent de la loi de puissance de Jonscher (UPL). 77
3.17 À basses fréquences, la majorité des nanoparticules sont connectées électriquement aux électrodes. À hautes fréquences, certains chemins sont court-circuités par les capacités. Extrait de [28]. 78
3.18 Histogrammes des chemins de conduction extraits du réseau C12-AuNPs de 500×500 nm^2 (FIG. 3.15) présentant 15% de dispersion en taille et position. Les trais continus représentent l'ajustement par la loi log-normale (Eq. 3.23) des histogrammes. Les simulations ont été effectuées à basses fréquences (10 Hz) (a) : $L_0 \approx 1400$ nm, $\Delta L \approx 900$ nm et hautes fréquences (10^7 Hz) (b) : $L_0 \approx 570$ nm, $\Delta L \approx 175$ nm. Avec L_0 la position du pic et ΔL la largeur à mi-hauteur. 79
3.19 Variations de L_0 et ΔL avec la fréquence. En insertion dans la figure est représentée la phase de l'impédance du réseau en fonction de la fréquence. 80

3.20 Conductance (a) et capacité (b) en fonction de la longueur de chemin du réseau à 15% de dispersion en position et taille (points noirs) et un réseau ordonné (traits rouges) à 10 kHz. 80
3.21 (a) Distribution spatiale de plusieurs chemins de conduction calculés numériquement à 10 kHz. (b) l'histogramme des longueurs de chemin et (c) la conductance en fonction de la longueur des chemins. Les conductances et longueurs associées aux chemins sont : $A \rightarrow (G_A = 3.19 \times 10^{-17}$ S, $L_A = 718$ nm) ; $B \rightarrow (G_B = 2.56 \times 10^{-17}$ S, $L_B = 738$ nm) ; $C \rightarrow (G_C = 3.12 \times 10^{-17}$ S, $L_C = 1100$ nm) ; $D \rightarrow (G_D = 1.3 \times 10^{-17}$ S, $L_D = 1200$ nm) ; $E \rightarrow (G_E = 1.26 \times 10^{-17}$ S, $L_E = 1750$ nm). 81
3.22 (a) Schéma d'une jauge de contrainte à peignes d'électrodes inter-digitées de dimension 1×1 mm^2. (b), (c) et (d) images par microscopie électronique à balayage (MEB) à plusieurs grossissements sur une monocouche de C12-AuNPs (14nm). 82
3.23 Processus de duplication du réseau simulé numériquement. N_i et N_j sont déterminés par les dimensions réelles de la jauge C12-AuNPs (FIG. 3.22). 83
3.24 Diagrammes de Nyquist (*i.e.* $-Z''$ vs Z') du réseau de 100×100 nm^2 de C12-AuNPs pour (a) $N_i \in [1:10]$ et (b) $N_j \in [1:10]$. Les flèches en pointillé montrent la variation d'impédance avec N_i et N_j. 83
3.25 Spectres de $-Z''$ du réseau de 100×100 nm^2 pour $N_j \in [1:10]$ et $N_i = 1$. En insert le spectre expérimental de $-Z''$ du C12-AuNPs (7nm) à 298K. 84
3.26 (a) Comparaison entre les diagrammes de Nyquist (*i.e.* $-Z''$ vs Z') expérimentaux sur C12-AuNPs (7nm) (dans le carré rouge) et simulations numériques (traits continus) d'un réseau de 100×100 nm^2 dupliqué ($N_i = 50$, $N_j = 10000$) pour des températures variant de 265K à 337K. (b) Les diagrammes de Nyquist expérimentaux (symboles) sont multipliés par un facteur 20 et comparés aux simulations numériques (traits continus). (c) Les spectres de $-Z''$ expérimentaux (symboles) et simulés (traits continus) en fonction de la température. 85

4.1 Deux réseaux cubiques de dipôles formant une sphère, pour $N = 1064, 2320$. Extrait de [101]. 91
4.2 Spectre des parties réelle $n = Re(m)$ et imaginaire $k = -Im(m)$ de l'indice optique m de l'or massif (traits pleins) [107] et d'une couche mince d'or (traits pointillés) [108]. 93
4.3 Spectre des parties réelle $n = Re(m)$ et imaginaire $k = -Im(m)$ de l'indice optique m de l'or massif (traits pleins) et de nanoparticules d'or de 7 nm et 14 nm de diamètre (traits pointillés). 94
4.4 Spectre d'absorption d'un dimère d'or pour une distance inter-particules de 1 nm à 2.5 nm. 95
4.5 Exaltation $|E/E_0|$ du champ électrique local dans un dimère soumis à une onde incidente de 525 nm. La polarisation de l'onde est rectiligne suivant l'axe y du dimère. La distance inter-particules est de 1 nm (a) et 2.5 nm (b). 96
4.6 Images MET des assemblées de nanoparticules (a) C12-AuNPs (7nm) et (b) C12-AuNPs (14nm). Les carrés rouges représentent les portions de réseau sur lesquelles les simulations DDA ont été effectuées. 97
4.7 Spectre d'extinction normalisé Q_{ext}/Q_{max} calculé par la méthode DDA des deux assemblées de nanoparticules C12-AuNPs (7nm) et C12-AUNPs (14nm). L'onde incidente est polarisée circulairement. 97
4.8 Logarithme de l'exaltation $|E/E_0|$ du champ électrique local du réseau C12-AuNPs (7nm). Le champ électrique local est calculé pour une onde incidente de polarisation circulaire à 445 nm (a), 560 nm (b) et 650 nm (c). Les calculs numériques ont été effectués sur le réseau extrait de l'image MET (d). 98
4.9 Processus d'extraction de l'exaltation du champ électrique local $|E/E_0|$ sur le réseau C12-AuNPs (7nm) en échelle logarithmique. 99

4.10 Exaltation $|E/E_0|$ du champ électrique local inter-particules (symboles) du C12-AuNPs (7nm) et C12-AuNPs (14nm) en fonction de la distance surface à surface L_{ij} de deux particules. Les traits continus correspondent à l'ajustement suivant l'Eq. 4.22. 99
4.11 Circuit électrique équivalent local d'une jonction entre deux nanoparticules i, j incluant les photoconductances positive g_{ij}^{+} et négative g_{ij}^{-}. 100
4.12 Diagramme d'énergie détaillant le transport tunnel entre deux nanoparticules i et j sans excitation optique (flèche noire) et sous excitation laser (flèches de couleur). 101
4.13 Logarithme de l'admittance χ_{ij} (unité. arb.) des différentes connexions du C12-AuNPs (7nm) sans éclairement laser (a) et pour un éclairement laser de 9 W/cm^2 (λ = 560 nm, polarisation circulaire). 102
4.14 Diagramme cinétique d'un pont moléculaire inter-particules à deux états B_1 et B_2. 103
4.15 (a) Diagrammes de Nyquist (*i.e.* $-Z''$ vs Z') calculés à partir des simulations numériques du réseau C12-AuNPs (7nm) en fonction de l'intensité laser (λ = 560 nm) (b) Spectre simulé de $-Z''$ en fonction de l'intensité laser, les largeurs à mi-hauteur des pics sans éclairement et sous excitation optique d'intensité 9 W/cm^2 sont en flèches pointillés. . . . 104
4.16 Diagrammes de Nyquist normalisés par $|Z|_{max}$ du réseau simulé C12-AuNPs (7nm) en fonction de l'intensité laser. 105
4.17 Histogrammes des chemins de conduction à f_c = 36 kHz extraits du réseau simulé C12-AuNPs (7nm) : (a) sans éclairement laser et (b) pour un éclairement laser de 9 W/cm^2 à 560 nm. 106
4.18 Conductance $Re(Y_k)$ (a)(b) et susceptance $Im(Y_k)$ (c)(d) des chemins de conduction à f_c = 36 kHz du réseau simulé C12-AuNPs (7nm) en fonction de leurs longueurs L_k, sans éclairement laser et sous éclairement de 9 W/cm^2 à 560 nm. 106
4.19 (a) Diagrammes de Nyquist (*i.e.* $-Z''$ vs Z') du C12-AuNPs (7nm) mesurés expérimentalement (symboles) et calculés par simulations numériques (traits continus) pour différentes longueurs d'onde d'excitation optique, et (b) les spectres des $-Z''$ correspondants. Le laser incident entraîne l'apparition d'une photoconductance positive. 107
4.20 (a) Diagrammes de Nyquist (*i.e.* $-Z''$ vs Z') du C12-AuNPs (7nm) mesurés (symboles) et calculés par simulations numériques (traits continus) pour différentes intensités laser, et (b) le spectre de $-Z''$ correspondant. L'effet du laser incident de longueur d'onde 560 nm met en évidence une photoconductance négative. 108
4.21 Variations relatives de Z' (a) et $-Z''$ (b) en fonction de la déformation et à plusieurs fréquences sous éclairement de 4 W/cm^2. 110
4.22 Sensibilité à la déformation G'_Z (traits pointillés) et G_S (traits continus) en fonction de la fréquence et pour plusieurs intensités laser. 111