



HAL
open science

Empilements avec nanoparticules plasmoniques : de la synthèse par pulvérisation à l'impact du couplage entre les particules sur les propriétés optiques

Marie-Caroline Solignac

► **To cite this version:**

Marie-Caroline Solignac. Empilements avec nanoparticules plasmoniques : de la synthèse par pulvérisation à l'impact du couplage entre les particules sur les propriétés optiques. Optique [physics.optics]. Sorbonne Université, 2023. Français. NNT : 2023SORUS154 . tel-04307318

HAL Id: tel-04307318

<https://theses.hal.science/tel-04307318>

Submitted on 26 Nov 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.



THÈSE DE DOCTORAT SORBONNE UNIVERSITÉ

Spécialité : Physico-Chimie des Matériaux

École doctorale: « Physique et Chimie des Matériaux »

réalisée aux laboratoires

Surface du Verre et Interfaces, UMR 125 CNRS/Saint-Gobain

Laboratoire Photonique, Numérique et Nanosciences, UMR 5298 CNRS/IOGS/Univ. Bordeaux

présentée par :

Marie-Caroline SOLIGNAC

pour obtenir le grade de :

DOCTEUR DE SORBONNE UNIVERSITÉ

Sujet de la thèse :

Empilements avec nanoparticules plasmoniques : de la synthèse par pulvérisation à l'impact du couplage sur les propriétés optiques

soutenue publiquement le 25 mai 2023

devant le jury composé de :

Mme Nathalie Destouches	Professeur, LHC	Rapporteur
M. David Babonneau	Directeur de recherche, PPrime	Rapporteur
M. Olivier Pluchery	Professeur, INSP	Président du jury
M. Romain Pierrat	Chargé de recherche, Institut Langevin	Examineur
M. Philippe Lalanne	Directeur de recherche, LP2N	Directeur de thèse
Mme Iryna Gozhyk	Ingénieur de recherche, SGRP-SVI	Invité
M. Kevin Vynck	Chargé de recherche, iLM	Invité

Résumé

Les résonances plasmoniques des nanoparticules de métal conduisent à une très forte extinction (par absorption ou par diffusion) de la lumière autour d'une longueur d'onde bien précise liée aux propriétés des nanoparticules et de leur environnement. Ces résonances peuvent être mises à profit pour améliorer les performances optiques des vitrages fonctionnalisés. L'objectif de ces travaux est de comprendre l'impact de la morphologie d'une couche de nanoparticules obtenue par pulvérisation cathodique magnétron (taille et forme des nanoparticules, distances entre les particules) sur ces résonances grâce à une caractérisation poussée et à la modélisation de leur réponse optique. Pour ce faire, des systèmes ayant suffisamment de complexité pour être représentatifs d'un vitrage fonctionnalisé industriel sont élaborés, en réduisant l'empilement de couches minces à une couche d'Ag entre deux couches d'oxyde de zinc dopé Al (AZO) de 5 nm. L'intérêt de cette approche est de pouvoir élaborer une couche de nanoparticules d'argent obtenue par interruption de la croissance avant la formation d'une couche continue puis encapsulée dans 10 nm d'AZO. Grâce à des méthodes de suivi in situ et en temps réel et à la définition d'un protocole fiable de caractérisation des nanoparticules, nous avons montré l'impact de leviers de fabrication, tels que la quantité d'argent et les paramètres de dépôt, sur la morphologie des couches et sur leurs propriétés optiques. Ainsi nous montrons que notre protocole de fabrication permet d'obtenir des films composés de très petites particules (1-10 nm) réparties aléatoirement et distantes de 1 à 10 nm. Dans le volet modélisation, nous avons utilisé le cadre théorique de la diffusion multiple pour montrer l'impact des interactions entre particules sur la résonance plasmonique. A partir de la résolution numérique de la matrice T pour un ensemble de particules, nous avons montré que l'interaction entre les particules pour le cas d'une couche de particules très proches les unes des autres modifie fortement la forme de la résonance. Ainsi, un arrangement désordonné de particules favorise un pic d'extinction intense et large spectralement, tandis qu'un arrangement ordonné favorise un pic d'extinction plus étroit et moins intense.

Abstract

Plasmonic resonances of metallic nanoparticles are responsible for a strong extinction of light (by absorption or by scattering) around a wavelength dependent on the nanoparticles properties and their environment. Those resonances can be used to improve the optical properties of functionalized glazing. This work aims at understanding the impact of the morphology of a layer of particles fabricated by magnetron sputtering deposition (shape and size of particles, distance between particles) on the plasmonic resonances, thanks to a precise characterization and a modelling of their optical properties. We elaborated simplified stacks inspired from an industrial functionalized glazing, studying a stack made of a thin layer of Ag in between two layers of aluminum doped zinc oxide (AZO). In this stack, silver nanoparticles are obtained by interruption of the layer growth. With the help of in situ and real time tools and with the definition of a robust protocol for the characterization of the nanoparticles layer, we revealed the impact of fabrication parameters, such as silver amount and deposition parameters, on the morphology of this nanostructured layer and on the corresponding optical properties. Hence, we showed that our fabrication method produces films of tiny nanoparticles (1-10 nm) randomly placed and distant of 1 to 10 nm. For the modelling, we used multiple scattering theory to study the impact of the interaction between particles on the plasmonic resonance. From the numeric resolution of T-matrix for an ensemble of particles, we showed that the interaction between particles in the case of a layer of particles really close to each other strongly modifies the shape of the resonance. A disordered arrangement of particles favors a strong and wide extinction peak whereas an ordered arrangement would favor a thinner and weaker extinction peak.

Table des matières

Contexte industriel	1
Objectifs de la thèse	3
Plan du manuscrit.....	4
Chapitre 1	5
Chapitre 2	51
Chapitre 3	95
Chapitre 4	135
Conclusion générale	171
Perspectives.....	173

Introduction générale

Contexte industriel

Le dépôt d'une couche d'argent à la surface du verre permet de modifier l'apparence et les propriétés optiques d'un vitrage. L'intérêt d'utiliser un métal réside dans son interaction avec la lumière, qui est différente s'il est sous forme de couche épaisse, de couche fine ou de nanoparticules. Les couches d'argent épaisses sont utilisées pour fabriquer des miroirs, comme ceux de la Galerie des Glaces de Versailles fabriqués par Saint-Gobain au 17^e siècle (photo de la Figure 1-a). Le pouvoir réfléchissant d'un miroir est basé sur le fait que l'onde lumineuse incidente ne peut pas pénétrer dans la profondeur du métal et est en grande partie réfléchi (schéma de la Figure 1-b). Une partie de la lumière pénètre sur une épaisseur très fine du métal, appelée épaisseur de peau, avant d'être complètement absorbée. Si la couche métallique est plus fine que cette épaisseur de peau, alors une partie de l'onde est transmise. Comme cette dernière dépend de la longueur d'onde, une couche fine d'argent transmet la lumière dans le visible mais réfléchit les infrarouges (schéma de la Figure 1-d). Dans les années 1980, Saint-Gobain a commencé à commercialiser des produits avec des couches d'argent très fines pour procurer des propriétés d'isolation thermique aux vitrages, par exemple pour éviter le réchauffement excessif provenant du rayonnement solaire en le renvoyant à l'extérieur (photo de la Figure 1-c). La couche d'argent fait partie d'un empilement de couches d'épaisseur nano- à micro-métrique à la surface du verre (montré par l'image de microscopie électronique en tranche en Figure 1-d). Les empilements industriels sont composés d'un grand nombre de couches afin d'optimiser l'apparence du verre, les procédés de fabrication et la protection des couches. Enfin, lorsque le métal est sous forme de nanoparticules, son interaction avec la lumière incidente conduit à une très forte extinction de la lumière par absorption ou par diffusion sous forme d'un pic intense et localisé spectralement : la résonance de ces particules est dite « plasmonique ». La physique de ce pouvoir de coloration par résonance plasmonique a été beaucoup étudiée depuis les années 1980 (Figure 1-g-d). Aujourd'hui les nanoparticules plasmoniques sont également utilisées à l'échelle industrielle. Par exemple, pour modifier la coloration d'un miroir et obtenir une apparence plus chaleureuse, Saint-Gobain a utilisé le métal sous forme de nanoparticules dans son produit NaturaTM (Figure 1-f). La nanostructuration du métal, en couches minces d'épaisseur nanométrique ou sous forme de nanoparticules, est un levier puissant de contrôle des propriétés optiques des vitrages.

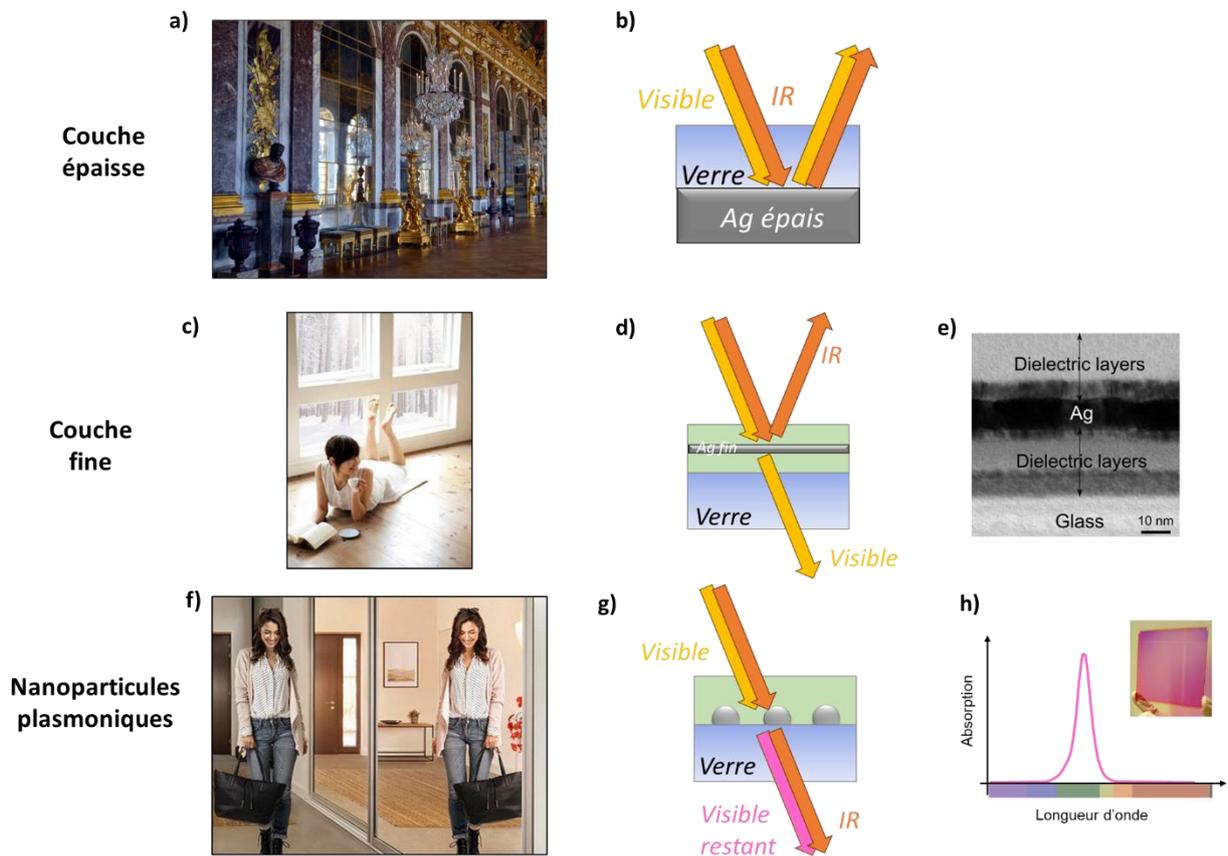


Figure 1 : La couche d'argent sous différentes formes et ses propriétés optiques. Couche épaisse d'Ag pour les miroirs : photo de la Galerie des Glaces de Versailles (a) et schéma de la réflexion d'un miroir (b) – Couche fine pour l'isolation thermique : photo d'un vitrage transparent apportant le confort thermique (c), schéma de principe de l'interaction de la lumière avec un empilement de couche mince contenant une couche fine d'argent (d) et image au microscope électronique d'un empilement (e) – Couche avec des nanoparticules : photo d'un miroir Natura apportant une réflexion chaleureuse (f), schéma de l'interaction de la lumière avec un empilement de couches minces contenant une couche de particules d'argent (g) et schéma du spectre d'absorption des nanoparticules (h) avec en encart une photographie d'un verre recouvert d'une couche de particules, issu de [1].

Objectifs de la thèse

L'intérêt des nanoparticules plasmoniques réside dans le fait que l'amplitude et la position de la résonance sont modulables, puisque la résonance plasmonique d'une nanoparticule de métal dépend de la nature du métal, de la morphologie de la particule (sa taille et de sa forme) et de son environnement (indice optique du milieu qui l'entoure, présence d'autres particules et présence d'interfaces).

Dans cette thèse, nous nous intéressons à la résonance d'un film de particules fabriqué par pulvérisation cathodique magnétron. Pour cela, nous étudions un système réduit inspiré de l'empilement industriel constitué d'une couche de nanoparticules d'argent (Ag) entre deux couches d'oxyde de zinc dopé Al (AZO). L'objectif est de comprendre l'impact de la morphologie de la couche de nanoparticules sur la résonance plasmonique grâce à une caractérisation poussée et à la modélisation de leur réponse optique.

Les questions de cette thèse sont les suivantes :

- Quelle est la morphologie des couches de nanoparticules fabriquées par pulvérisation cathodique magnétron?
- Quel est l'impact de la forme et de l'arrangement des nanoparticules (proximité, ordre) sur les propriétés optiques des couches nanocomposites ?
- Quels sont les leviers de fabrication permettant de modifier la morphologie des couches de nanoparticules?

La thèse se découpe en deux volets :

- un volet expérimental qui comprend l'élaboration des échantillons de couches nanostructurées ainsi que leur caractérisation morphologique et optique
- un volet analytique qui s'adresse à la compréhension des propriétés des ensembles de nanoparticules plasmoniques, et qui est réalisé via le recours à différents modèles optiques.

Plan du manuscrit

Dans le chapitre 1, dédié à l'état de l'art, nous expliquons l'origine de la résonance plasmonique d'une particule métallique unique, à partir de la description des propriétés optiques des métaux et du phénomène de résonance. Nous nous appuyons sur des cas simples pour montrer le lien entre la polarisabilité d'une particule et ses propriétés d'extinction et pour montrer l'impact de la morphologie (taille et forme) et de son environnement (milieu, particules voisines, présence d'une interface quand il y a un substrat). Nous présentons ensuite les méthodes de fabrication de couches de nanoparticules ainsi que les méthodes de caractérisation de la morphologie et des propriétés optiques. En particulier, nous détaillons les caractéristiques des systèmes obtenus par des méthodes de fabrication proches de celles que nous utilisons. Enfin, nous présentons les méthodes de modélisation généralement utilisées pour un film nanostructuré.

Le chapitre 2 présente la méthode de fabrication des nanostructures choisie et détaille les choix de substrats et de matériaux utilisés. Les techniques de caractérisation retenues pour la détermination de la morphologie des nanostructures sont également présentées ainsi que celles pour les mesures des propriétés optiques. Nous expliquons le principe du dépôt par pulvérisation cathodique magnétron et les outils de suivi in situ et en temps réel disponibles avec le bâti de dépôt utilisé, outils exploités dans ces travaux pour suivre les différentes étapes de la croissance de l'argent et optimiser la fabrication de nos empilements. Nous présentons les étapes qui ont permis de choisir le protocole le plus efficace de caractérisation des particules, le substrat le plus adapté pour nos empilements et l'intérêt d'utiliser l'argent et AZO.

Le chapitre 3 présente les résultats de la caractérisation morphologique et optique obtenus sur nos échantillons contenant des nanoparticules d'argent dans un empilement AZO-Ag-AZO. Nous présentons d'abord la caractérisation complète d'un échantillon type, puis nous montrons l'impact des différents paramètres de dépôt sur la morphologie des nano-particules et les propriétés optiques des systèmes associés.

Le chapitre 4 détaille la modélisation d'un ensemble de particules à partir du cadre théorique de la diffusion multiple. Nous expliquons comment les propriétés optiques d'une couche de particules peuvent être calculées numériquement. Nous exploitons la résolution numérique pour comparer les propriétés optiques de deux particules qui se rapprochent avec les propriétés optiques d'une couche de particules dense. Également, nous étudions l'impact de l'arrangement des particules dans la couche, d'une répartition ordonnée à désordonnée.

Le manuscrit se termine par les conclusions ainsi que la discussion de travaux à mener à la suite de ce projet de thèse.

Chapitre 1

Etat de l'art

Ce chapitre résume une étude bibliographique effectuée tout au long de la thèse. L'analyse des travaux antérieurs se fait selon 3 axes principaux – propriétés optiques, élaboration et caractérisation des échantillons contenant des films métalliques nanostructurés. Pour la facilité de lecture, ce chapitre commence par une description générale de l'effet plasmonique dans les nanoparticules et la spécificité des empilements contenant des nanoparticules.

Sommaire du chapitre

1.	Effet plasmonique dans les nanoparticules	9
1.1.	Introduction.....	9
1.2.	Effet plasmonique pour une particule unique	10
1.2.1.	Propriétés optiques des matériaux	10
1.2.1.1.	Permittivité.....	11
1.2.1.2.	Cas des métaux.....	11
1.2.2.	Résonance et sections efficaces : absorption, diffusion et extinction	13
1.2.2.1.	Phénomène de résonance.....	13
1.2.2.2.	Sections efficaces	14
1.2.3.	Polarisabilité d'une sphère dans l'approximation quasi-statique.....	15
1.2.4.	Polarisabilité d'une sphère selon la théorie de Mie.....	19
1.2.5.	Correction d'indice pour les petites sphères.....	19
1.2.6.	Effet de la forme de la particule sur la résonance	20
1.2.7.	Etude analytique d'une particule ellipsoïdale	21
1.2.8.	Observation de la résonance plasmon	22
1.3.	Effets de couplage	23
1.3.1.	Interactions avec un substrat	23
1.3.2.	Interactions entre 2 particules	23
1.3.3.	Effet de l'organisation des particules	24
2.	Fabrication d'un film métallique nanostructuré	26
2.1.	Obtenir des films nanostructurés par interruption de la croissance	28
2.1.1.	Modes de croissance 3D (Volmer-Weber)	28
2.1.2.	Etapes de la croissance 3D (Volmer-Weber).....	29
2.2.	Obtenir des films nanostructurés avec le démouillage.....	31
3.	Caractérisation des films de particules	32
3.1.	Morphologie.....	32
3.1.1.	Synthèse des techniques de caractérisation	32
3.1.2.	Comparaison de la morphologie des couches de nanoparticules.....	33
3.2.	Propriétés optiques	35
3.2.1.	Termes spéculaires et diffus.....	36
3.2.2.	Polarisation de la lumière incidente.....	36
3.2.3.	Caractérisation des propriétés optiques dans la littérature	37
3.2.4.	Comparaison des propriétés optiques	38

4.	Modélisation électromagnétique d'un film de particules séparées	41
4.1.	Théories d'homogénéisation : approche moyennée de la résonance dipolaire avec Maxwell Garnett	42
4.2.	Représentation multipolaire des particules	44
4.3.	Diffusion multiple	46
4.4.	Résolution des équations de Maxwell via discrétisation de l'espace et du temps	47
4.5.	Bilan modélisation	48
5.	Conclusions de l'état de l'art	49
5.1.	Conclusions	49
5.2.	Démarche de travail	49

1. Effet plasmonique dans les nanoparticules

1.1. Introduction

Les particules métalliques sont responsables d'effets esthétiques surprenants, illustrés par exemple par la coupe de Lycurgue, un objet datant de l'époque romaine. Elle a la particularité de changer de couleur selon la direction de l'éclairage (Figure 1.1-a). Eclairée de l'extérieur, elle apparaît vert opaque. Eclairée de l'intérieur, elle est rouge translucide. Les techniques modernes de microanalyse ont révélé que cette coupe en verre contient des agrégats métalliques d'or et d'argent. Plus récemment, les particules métalliques ont été utilisées dans des objets de luxe pour créer des couleurs spécifiques, tel que le rose pompadour [2], le rouge Ruby (coloration du verre à l'or, spécialité des verriers de Murano, Figure 1.1-b) ou un dégradé d'intensité de rouge dans le flacon de parfum Fahrenheit. Le dégradé est obtenu par une variation de la forme et de l'oxydation des particules de cuivre présentes dans le verre (Figure 1.1-c). Ces exemples montrent la recherche autour de la création d'apparences uniques à partir du travail sur les particules métalliques, en jouant sur le métal choisi et sa morphologie.

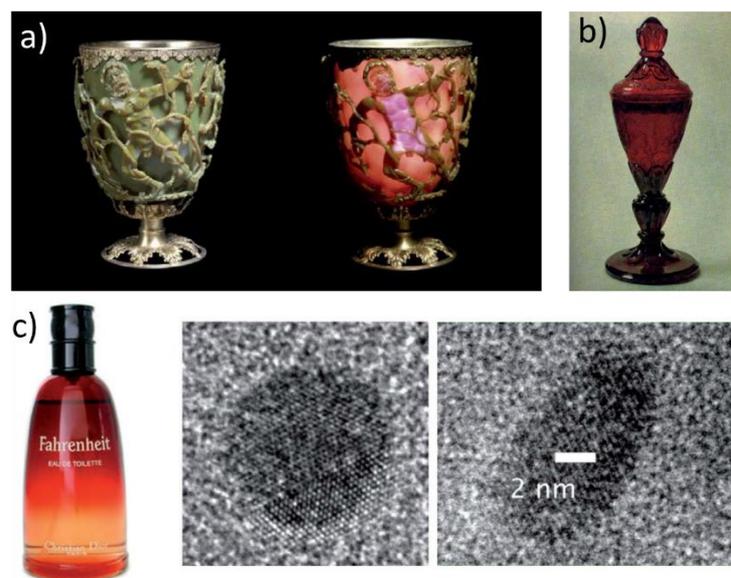


Figure 1.1 : a) Coupe de Lycurgue – b) Verre Murano – c) Photo du flacon de parfum Fahrenheit et images au microscope électronique des nanoparticules de cuivre (au milieu) et d'oxyde de cuivre (à droite) réparties dans le verre du flacon. Images issues de [3]

Ces effets de coloration sont surprenants puisque nous connaissons la forme massive des métaux dans laquelle ils sont opaques et réfléchissants. Nous associons chaque métal à une couleur : jaune pour l'or, gris pour l'argent et orange pour le cuivre. Lorsque le métal est épais, la lumière incidente est principalement réfléchiée, sauf une partie du spectre qui est absorbée. Cette partie absorbée est caractéristique de chaque métal et engendre la couleur observée. Lorsque le métal est sous forme de nanoparticules, la lumière incidente induit une oscillation collective des électrons (effet plasmon), ce qui entraîne une forte absorption ou une forte diffusion à la longueur d'onde de résonance. L'interaction entre la lumière et le métal est différente selon la morphologie du métal, sous forme

épaisse ou de nanoparticules. La section 1.2.1 explique les propriétés optiques des métaux épais et la section 1.2.2 explique le phénomène de résonance observé pour les nanoparticules.

La couleur des nanoparticules métalliques a été théorisée au début du 20^e siècle. En 1904, Maxwell Garnett a été le premier à expliquer la couleur du verre contenant des particules métalliques [4]. Peu de temps après, en 1908, Gustav Mie a écrit les équations décrivant l'interaction entre la lumière et une sphère de métal. Les travaux de recherche de ces deux physiciens sont encore aujourd'hui des piliers de l'étude de la plasmonique [5].

Le domaine de la plasmonique est maintenant très étendu grâce aux connaissances dans la fabrication et la modélisation de structures à l'échelle nanométrique et aux nombreuses applications concrètes. Les laboratoires ont facilement accès à de nombreux équipements de fabrication et d'observation de nanostructures, ainsi qu'à des ressources informatiques pour la modélisation. Les applications concernent des domaines variés. Dans le domaine de l'énergie, les particules plasmoniques sont utilisées pour améliorer la captation de la lumière par les panneaux solaires [6]. Dans le domaine de la santé, elles améliorent la sensibilité des tests de détection (tests antigéniques) [7-9] et elles sont étudiées pour les traitements contre le cancer (destruction des cellules cancéreuses par chauffage) [10, 11]. Dans le domaine de la cryptographie, les effets optiques difficilement copiables sont très recherchés [12]. Les nanoparticules plasmoniques offrent également des usages intéressants en optique non-linéaire, mais cela n'est pas dans notre sujet d'étude.[10, 13].

Dans le but d'optimiser l'apparence et les performances des revêtements d'argent sur le verre, la thèse s'intéresse au lien entre la morphologie des couches contenant des nanoparticules de métal et les propriétés optiques obtenues dans les domaines de l'ultra-violet, du visible et de l'infra-rouge.

1.2. Effet plasmonique pour une particule unique

Les couleurs des métaux, sous leur forme massive ou sous leur forme de particules, peuvent être expliquées à partir de l'interaction entre la lumière et les électrons du métal. Nous commençons par expliquer le lien entre le comportement des électrons et les propriétés optiques des métaux (section 1.2.1). Ensuite, nous expliquons comment l'interaction entre la lumière et une particule métallique conduit à une résonance (section 1.2.2). Nous détaillons le cas simple et pédagogique du cas d'une particule très petite devant la longueur d'onde (section 1.2.3) avant d'expliquer les cas plus complexes où la taille (sections 1.2.4 et 1.2.5) et la forme (sections 1.2.6 et 1.2.7) modifient la résonance d'un objet unique.

1.2.1. Propriétés optiques des matériaux

Dans cette section, nous définissons la permittivité d'un matériau, permettant de décrire ses propriétés optiques. Ensuite, nous donnons les modèles de permittivité couramment utilisés pour les métaux, qui modélisent le comportement des électrons libres et les transitions entre les niveaux électroniques. Dans le cas de l'argent, nous comparons ces modèles à la permittivité diélectrique déterminée expérimentalement par Johnson & Christy [14].

1.2.1.1. Permittivité

Les propriétés optiques d'un matériau sont la conséquence de l'interaction entre une onde lumineuse et les électrons de ce matériau. L'onde lumineuse, représentée par un champ \vec{E} , déplace les charges négatives (les électrons) de leur position d'équilibre, ce qui induit une polarisation dans le milieu. La distribution des charges est exprimée par le vecteur champ de déplacement électrique \vec{D} . Par définition, dans le cas d'un milieu linéaire, homogène et isotrope, \vec{D} s'écrit à partir de la permittivité du vide ε_0 et de la permittivité diélectrique relative $\varepsilon(\omega)$ du matériau :

$$\vec{D} = \varepsilon(\omega)\varepsilon_0\vec{E} \quad (1)$$

La permittivité diélectrique relative $\varepsilon(\omega)$ est une caractéristique du matériau décrivant la réponse du matériau selon le champ appliqué et selon sa fréquence ω .

La permittivité du vide ε_0 est une constante :

$$\varepsilon_0 = 8,854\,187 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1} \quad (2)$$

La permittivité diélectrique relative $\varepsilon(\omega)$ est une quantité complexe :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (3)$$

La partie réelle ε_1 décrit la capacité du matériau à se polariser et la partie imaginaire ε_2 représente les pertes d'énergie, c'est-à-dire l'atténuation du champ électromagnétique traversant le milieu.

L'indice optique complexe \tilde{n} d'un milieu s'écrit à partir de l'indice de réfraction n et de l'extinction k .

$$\tilde{n} = n + i * k \quad (4)$$

La relation entre l'indice complexe d'un milieu et sa permittivité est donnée par :

$$\varepsilon = \tilde{n}^2 \quad (5)$$

La permittivité d'un matériau peut être déterminée à partir de mesures expérimentales ou via un modèle analytique.

1.2.1.2. Cas des métaux

Dans le cas des métaux nobles, les modèles décrivant la permittivité prennent en compte la contribution des électrons libres ε_{DS} et le phénomène des transitions interbandes ε_{IB} . La permittivité diélectrique s'écrit comme la somme de ces contributions :

$$\varepsilon = \varepsilon_{DS} + \varepsilon_{IB} \quad (6)$$

La contribution des électrons libres à la permittivité peut être modélisée par le modèle de Drude-Sommerfeld généralisé, obtenu à partir de l'équation de mouvement d'un électron lié à une charge

positive et soumis à une force de frottement représentant les collisions. Le modèle de Drude-Sommerfeld s'écrit :

$$\varepsilon_{DS}(\omega) = \varepsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i * \gamma)} \quad (7)$$

Avec :

- ω_p : pulsation plasma

C'est la pulsation caractéristique des oscillations des électrons dans les milieux conducteurs et les plasmas. Elle dépend de la concentration en électrons n , de leur charge e , de leur masse effective m^* qui tient compte de la présence du noyau positif et de la permittivité du vide ε_0 :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\varepsilon_0 m^*}} \quad (8)$$

- γ : amortissement

L'amortissement représente la perte d'énergie des électrons dues aux collisions dans le matériau (défauts, interfaces, joints de grains). L'amortissement s'exprime à partir du libre parcours moyen des électrons l_0 , qui est la distance moyenne parcourue par l'électron sans collision, et de la vitesse de Fermi v_F .

$$\gamma = \frac{v_F}{l_0} \quad (9)$$

- ε_{∞} : facteur de correction

Le facteur de correction permet de prendre en compte la participation des électrons de cœur à l'indice optique.

La contribution des transitions interbandes à la permittivité peut être modélisée par une somme d'oscillateurs. Les transitions interbandes sont responsables de l'absorption d'une partie du rayonnement aux hautes énergies, par des excitations électroniques.

Les transitions interbandes expliquent les couleurs des métaux sous leur forme épaisse. Le métal réfléchit toute la lumière reçue, sauf la partie absorbée via des transitions interbandes. Cette partie manquante dans le spectre réfléchi donne aux métaux la couleur caractéristique que nous connaissons.

L'indice optique d'un métal réel varie selon les propriétés du métal (cristallisation, quantité de défauts, conductivité, etc.). Les valeurs mesurées expérimentalement permettent de se rapprocher du cas réel. Par exemple, dans le cas de l'argent, un des indices optiques tabulés de référence est celui de Johnson & Christy [14]. Dans cette thèse, nous utiliserons l'indice optique de Johnson & Christy, puisque c'est celui qui représente le mieux l'indice de l'argent en couche épaisse obtenu avec notre méthode de fabrication, comme vérifié dans la section 3.2 du chapitre 2.

Dans la Figure 1.2, les permittivités du modèle de Drude-Sommerfeld généralisé et de J&C sont comparées. Le modèle de Drude-Sommerfeld généralisé est calculé à partir de l'équation (7) et des valeurs du Tableau 1. Dans les deux cas, la partie réelle ε_1 change de signe dans l'UV. Lorsque $\varepsilon_1 < 0$, cela représente le comportement métallique : l'onde incidente est réfléchie. Dans le cas du modèle de Drude, lorsque $\varepsilon_1 > 0$, ε_2 s'approche de 0, alors l'indice optique devient réel et le métal devient

transparent. Dans le cas réel, lorsque $\varepsilon_1 > 0$, ε_2 est très grand : l'onde est absorbée par les transitions interbande.

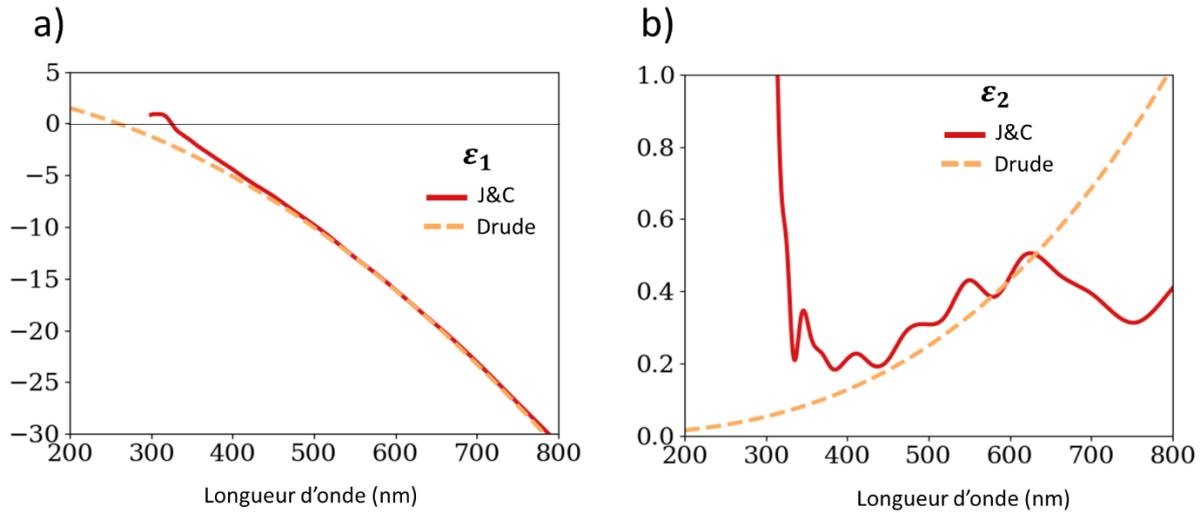


Figure 1.2 : Permittivité diélectrique de l'argent calculée avec le modèle de Drude-Sommerfeld et tabulée par Johnson & Christy. a) Partie réelle ε_1 – b) Partie imaginaire ε_2 .

Pulsation plasma	$\hbar\omega_p = 9,2 \text{ eV}$	[14]
Libre parcours moyen des électrons	$l_0 = 43 \text{ nm}$	[14]
Vitesse de Fermi	$1,4 \times 10^6 \text{ m.s}^{-1}$	[15]
Masse effective (m^*)	$0,96 \cdot m_e$	[14]
Masse de l'électron m_e	$m_e = 9,1 \times 10^{-31} \text{ kg}$	
	$\hbar\gamma = 0,021 \text{ eV}$	[15]
ε_∞ (arb. unit)	3,7	[14]
Transition interbande	$\hbar\omega > 3,9 \text{ eV}$	[16]
	$\hbar\omega_{CO} = 3,8 \text{ eV}$	[14]

Tableau 1 : Paramètres pour le modèle de Drude-Sommerfeld généralisé de l'argent

1.2.2. Résonance et sections efficaces : absorption, diffusion et extinction

1.2.2.1. Phénomène de résonance

Une particule métallique est constituée de noyaux fixes, chargés positivement et d'un nuage d'électrons libres, chargés négativement (Figure 1.3-a). Lorsque la particule est soumise à un champ électromagnétique, la force de Lorenz déplace les électrons libres, créant charges nues de part et d'autre de la particule. La capacité d'une particule à avoir ses électrons libres déplacés par un champ extérieur est caractérisée par la polarisabilité [17]. Les charges nues créées sont de signe opposé donc elles s'attirent, d'après la loi de Coulomb. Ainsi, les électrons sont soumis à deux forces de sens

opposé, une force d'excitation et une force de restauration. Ces deux forces entraînent l'oscillation collective des électrons libres¹, appelée plasmon.

Le mouvement d'oscillation des électrons peut être comparé au mouvement d'un pendule élastique, c'est-à-dire d'une masse accrochée à un ressort (Figure 1.3-b). La force de gravité appliquée à la masse étire le ressort, ce qui crée un déséquilibre. Le ressort tend à s'équilibrer, donc la masse subit la force de rappel du ressort. Ces deux forces entraînent l'oscillation de la masse.

Dans ces deux systèmes, lorsque les oscillations sont forcées, via l'oscillation du champ incident pour la particule de métal ou via un générateur d'oscillations mécaniques pour le pendule, il existe une fréquence de résonance pour laquelle l'amplitude des oscillations est maximale (Figure 1.3-c). La fréquence de résonance correspond à la fréquence propre du système. La résonance est un transfert d'énergie maximal entre deux systèmes oscillants et couplés.

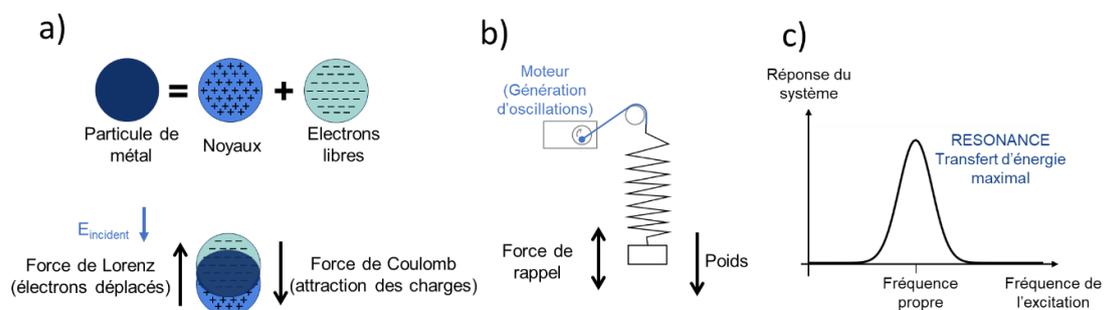


Figure 1.3 : a) Forces appliquées à une nanoparticule de métal – b) Forces appliquées à un pendule élastique – c) Phénomène de résonance : réponse maximale du système à la fréquence propre

1.2.2.2. Sections efficaces

Lors de l'interaction entre une onde incidente lumineuse et une particule, la quantité de lumière incidente qui a subi une modification de sa trajectoire à cause de la présence la particule est caractérisée par l'extinction. L'extinction regroupe deux phénomènes : l'absorption et la diffusion [18, 19]. L'absorption est un phénomène non radiatif : une partie du champ incident est absorbée et transformée en énergie (par exemple en énergie thermique). L'énergie absorbée crée une paire électrons trous (soit intrabande dans la bande de conduction, soit interbande de la bande d à la bande de conduction sp [18]). La diffusion est un phénomène radiatif : l'autre partie du champ est diffusée. Les charges sont accélérées et irradient dans toutes les directions. Dans le cas cohérent et élastique, la fréquence de l'absorption et de la diffusion est la même que la fréquence du champ incident.

La capacité d'une particule à absorber ou à diffuser la lumière est caractérisée par la section efficace. La section efficace représente la taille fictive de la particule perçue par l'onde lumineuse. D'une certaine manière, à la résonance, la particule impacte l'onde sur une zone plus grande que sa taille

¹ Ce phénomène est très bien expliqué dans la vidéo "Tours Through Physics: Nanoplasmonics (Part 3)", Atoms and Sporks (Youtube, 2020), <https://www.youtube.com/watch?v=s7iYjwYQmIM>

géométrique. La Figure 1.4 schématise de façon intuitive la notion de section efficace d'extinction. Loin de la résonance, seule la taille géométrique de la particule influence le flux incident. A la résonance, la particule a une section efficace d'extinction qui s'étend au-delà de ses limites géométriques. Les photons qui interagissent avec la particule sont absorbés ou diffusés.

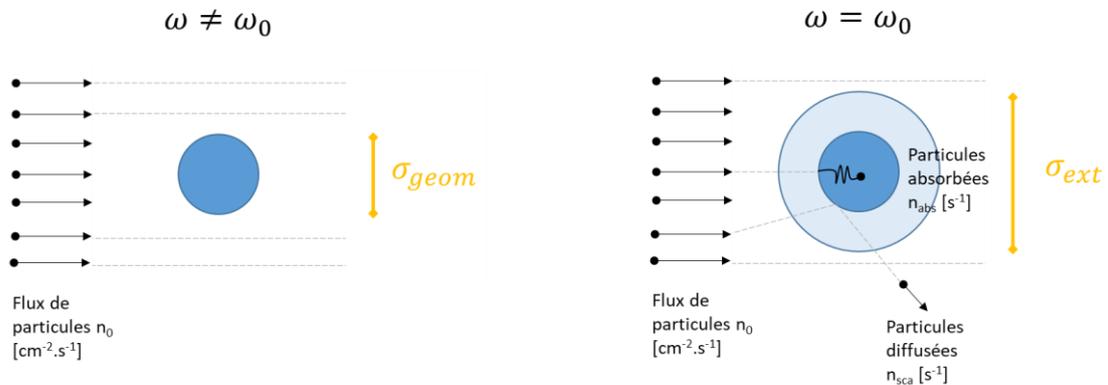


Figure 1.4 : Illustration de la section efficace en dehors et à la résonance ω_0 .

Les sections efficaces sont des quantités mesurables. La somme de la section efficace d'absorption σ_{abs} et de la section efficace de diffusion σ_{sca} (notée *sca* pour *scattering*, en anglais) donne la section efficace d'extinction σ_{ext} :

$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{sca} \quad (10)$$

1.2.3. Polarisabilité d'une sphère dans l'approximation quasi-statique

Le cas particulier d'une particule très petite devant la longueur d'onde est un cas pédagogique qui permet de comprendre la base de la physique des nanoparticules plasmoniques. Les propriétés plasmoniques peuvent être expliquées et démontrées à partir des équations de Maxwell et des conditions aux limites données par la forme de la nanoparticule. [17, 18, 20-22]

Étudions l'interaction entre une particule de rayon a et un champ électromagnétique de longueur d'onde λ (Figure 1.5). Lorsque la particule est très petite devant la longueur d'onde ($a \ll \lambda$), nous pouvons nous placer dans l'approximation quasi-statique, c'est-à-dire faire l'hypothèse que la phase du champ oscillant est constante sur la particule. Ainsi, l'étude de ce problème revient à regarder une particule soumise à un champ statique.

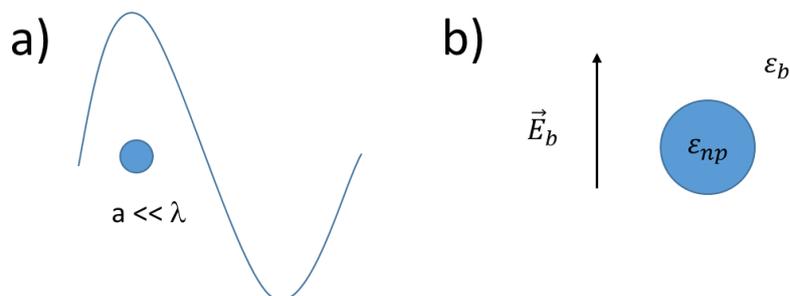


Figure 1.5 : a) Le rayon a de la particule est très petite devant la longueur d'onde : cette condition est nécessaire pour se placer dans l'approximation quasi-statique. b) Schéma d'une particule dans un milieu uniforme soumis à un champ \vec{E}_b

Une sphère homogène de rayon a dans un milieu uniforme est soumise à un champ électrostatique \vec{E}_b . Le milieu ambiant entourant la particule, (désigné par le b de **a**mbiant), est uniforme et non absorbant, décrit par la fonction diélectrique ε_b . La permittivité de la particule est décrite par la permittivité $\varepsilon_{np}(\omega)$. La dépendance en ω est sous-entendue et elle est notée ε_{np} .

A partir de l'équation de Laplace pour le potentiel électrostatique Φ , qui s'écrit $\nabla^2\Phi = 0$, nous pouvons remonter au champ électrique $E = -\nabla\Phi$.

En un point de l'espace de coordonnées polaires (r, θ) , les expressions du potentiel électrostatique à l'intérieur de la particule Φ_{in} et du potentiel électrostatique à l'extérieur de la particule Φ_{out} sont les suivantes :

$$\Phi_{in} = -\frac{3\varepsilon_b}{\varepsilon_{np} + 2\varepsilon_b} E_b r \cos\theta \quad (11)$$

$$\Phi_{out} = -E_b r \cos\theta + \frac{\varepsilon_{np} - \varepsilon_b}{\varepsilon_{np} + 2\varepsilon_b} E_b a^3 \frac{\cos\theta}{r^2} \quad (12)$$

Le potentiel à l'extérieur de la particule Φ_{out} décrit par (12) correspond à la superposition du champ appliqué (terme de gauche) et du champ émis par un dipôle situé au centre de la particule (terme de droite). En introduisant le moment dipolaire p , qui représente le moment dipolaire induit par le champ appliqué, le potentiel à l'extérieur de la particule Φ_{out} s'écrit :

$$\Phi_{out} = -E_b r \cos\theta + \frac{\vec{p} \cdot \vec{r}}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_b r^3} \quad (13)$$

$$\vec{p} = 4\pi\varepsilon_0\varepsilon_b a^3 \frac{\varepsilon_{np} - \varepsilon_b}{\varepsilon_{np} + 2\varepsilon_b} \vec{E}_b \quad (14)$$

En notant \vec{n} comme le vecteur directionnel de \vec{r} ($\vec{r} = r\vec{n}$), le champ à l'intérieur de la particule \vec{E}_{in} et le champ à l'extérieur de la particule \vec{E}_{out} s'écrivent :

$$\vec{E}_{in} = \frac{3\varepsilon_b}{\varepsilon_{np} + \varepsilon_b} \vec{E}_b \quad (15)$$

$$\vec{E}_{out} = \vec{E}_b + \frac{3\vec{n}(\vec{n} \cdot \vec{p}) - \vec{p}}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_b} \frac{1}{r^3} \quad (16)$$

Le champ à l'intérieur de la sphère est constant et proportionnel au champ incident. Le champ à l'extérieur de la sphère est la somme du champ incident et du champ émis par un dipôle situé au centre la sphère. Le champ émis par le dipôle décroît rapidement puisqu'il dépend de $1/r^3$.

On a approché le problème à partir de l'électrostatique. En réalité, le champ excitateur est un champ harmonique oscillant dans le temps : $\vec{E}_b(\vec{r}, t) = \vec{E}_b e^{i\omega t}$. Le dipôle généré est donc un dipôle oscillant dans le temps : $\vec{p}(t) = \varepsilon_0\varepsilon_b \alpha \vec{E}_b e^{i\omega t}$.

La polarisabilité quasi-statique α_{QS} , définie par $\vec{p} = \varepsilon_0\varepsilon_b \alpha_{QS} \vec{E}_b$, s'écrit :

$$\alpha_{QS} = 4\pi a^3 \frac{\varepsilon_{np} - \varepsilon_b}{\varepsilon_{np} + 2\varepsilon_b} \quad (17)$$

Cette expression de la polarisabilité quasi-statique α_{QS} est essentielle : elle décrit la polarisabilité d'une sphère de taille très inférieure à la longueur d'onde, dans l'approximation quasi-statique. La polarisabilité dépend de la taille de la particule, de la permittivité de la particule et de celle du milieu environnant. L'amplitude de la polarisabilité croît avec la taille de la particule mais la modification de la taille de la particule n'impacte pas la position de la résonance. La position de la résonance est déterminée par la permittivité de la particule et par la permittivité du milieu.

Dans la pratique, cette approximation serait correcte pour des sphères et des ellipsoïdes de taille de 10 à 100 nm dans l'air pour un champ incident du visible ou de l'infrarouge [18].

Dans l'approximation quasi-statique, les expressions de la section efficace d'absorption et de la section efficace de diffusion s'obtiennent à partir du vecteur de Poynting [21]:

$$\sigma_{abs} = k \operatorname{Im}(\alpha) = 4\pi k a^3 \operatorname{Im}\left(\frac{\varepsilon_{np} - \varepsilon_b}{\varepsilon_{np} + 2\varepsilon_b}\right) \quad (18)$$

$$\sigma_{sca} = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2 = \frac{8\pi}{3} k^4 a^6 \left| \frac{\varepsilon_{np} - \varepsilon_b}{\varepsilon_{np} + 2\varepsilon_b} \right|^2 \quad (19)$$

Où k est le vecteur d'onde :

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\varepsilon_b} \quad (20)$$

A partir de l'expression analytique (18), nous traçons en Figure 1.6 la section efficace d'absorption d'une sphère d'argent de diamètre 10 nm, d'indice J&C, dans différents milieux non absorbants, d'indice $n=1$, $n=1,8$ et $n=2$. La résonance se décale vers les grandes longueurs d'onde avec l'augmentation de l'indice du milieu et l'amplitude de la section efficace d'absorption varie avec le milieu.

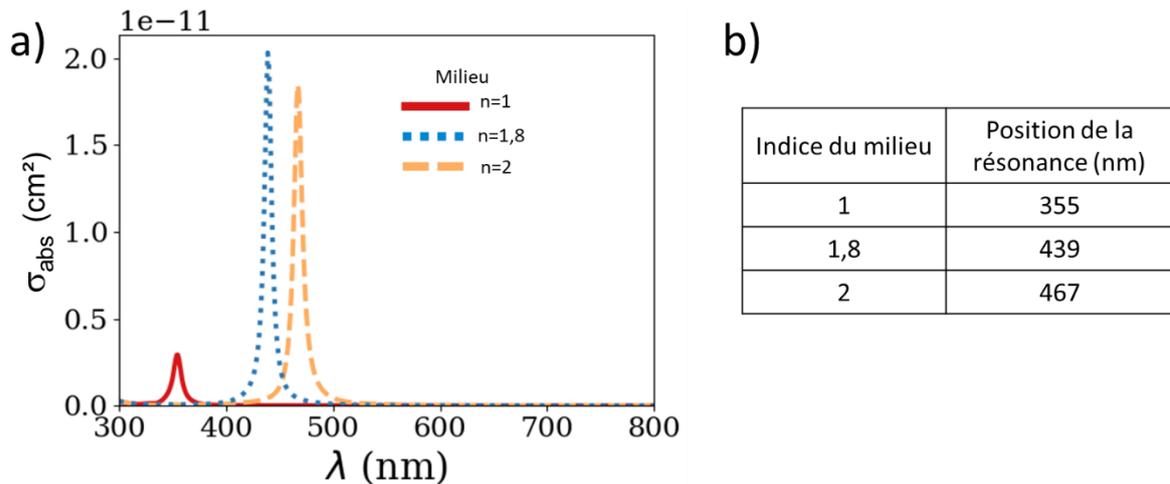


Figure 1.6 : Dans l'approximation quasi-statique : résonance d'une sphère d'argent de diamètre 10 nm dans un milieu environnant d'indice n , de valeur $n=1$, $n=1,8$ et $n=2$. a) Section efficace d'absorption en fonction de la longueur d'onde – b) Tableau résumé de la position de la résonance selon le milieu.

A partir de l'expression analytique (18) et (19), nous observons que l'efficacité d'absorption augmente proportionnellement au volume (terme en a^3) et l'efficacité de diffusion proportionnellement au volume au carré (terme en a^6). La diffusion domine sur l'absorption à partir d'une certaine taille de particule. En Figure 1.7, nous traçons le maximum de l'amplitude des sections efficaces de diffusion et d'absorption dans deux milieux différents, d'indice $n=1$ ou $n=2$. Dans le milieu $n=1$, respectivement $n=2$, la diffusion devient plus importante que l'absorption à partir d'un rayon de 19 nm, respectivement 12 nm.

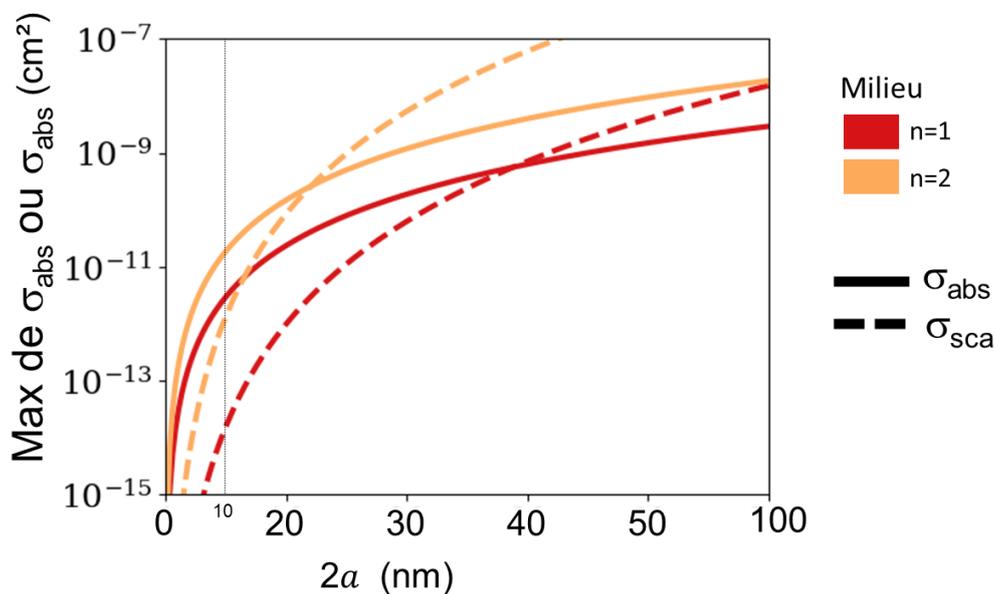


Figure 1.7 : Maximum de la section efficace d'absorption σ_{abs} et de la section efficace de diffusion σ_{sca} selon le diamètre $2a$ de la sphère d'argent (indice J&C [14]) pour deux milieux d'indice $n=1$ et $n=2$.

Dans l'approximation quasi-statique, la particule se comporte comme un dipôle électrique. Sa polarisabilité décrite par l'équation (17) dépend du matériau de la particule, de l'indice de son

milieu environnant et de son volume.

1.2.4. Polarisabilité d'une sphère selon la théorie de Mie

Lorsque la taille de la particule est proche de la longueur d'onde ou plus grande que la longueur d'onde, le champ n'est pas uniforme sur toute la particule donc l'approximation quasi-statique présentée dans la section précédente n'est plus valide.

Dans son papier de 1908 [5], Gustav Mie décrit rigoureusement la réponse électromagnétique d'une sphère de taille arbitraire soumise à une onde plane. Sa théorie, appelée théorie de Mie, décrit les modes de la particule avec un ensemble d'harmoniques sphériques. La polarisabilité est calculée comme un développement limité dont le degré de calcul permet d'obtenir la contribution des différents modes (degré 0 pour dipolaire, degré 1 pour quadripolaire, etc.). La théorie de Mie calculée au premier ordre est égale à la polarisabilité d'une sphère calculée dans l'approximation quasi-statique. La démonstration de ses calculs est reprise dans les livres de référence [20, 21] et des extensions de sa théorie sont appliquées à des particules sphéroïdales [23]. Le calcul de la polarisabilité à partir de la théorie de Mie peut être réalisé avec des algorithmes de calculs [24].

Une alternative analytique à la théorie de Mie est l'expression (21) *Modified Long Wavelength Approximation*, notée MLWA [19]. L'expression MLWA prend en compte les phénomènes de retard pour l'ordre dipolaire. Elle ne prend pas en compte les modes d'ordre supérieurs. Elle est basée sur l'expression de la polarisabilité quasi-statique. Le terme en k^3 représente l'effet de l'amortissement lié à la radiation. Le terme en k^2/a exprime l'effet de retard, puisque les électrons de la particule ne répondent pas au champ incident simultanément.

MLWA donne une expression analytique de la polarisabilité :

$$\alpha_{MLWA} = \frac{4\pi\alpha_{QS}}{4\pi - \frac{2}{3}ik^3\alpha_{QS} - \frac{k^2}{a}\alpha_{QS}} \quad (21)$$

1.2.5. Correction d'indice pour les petites sphères

Dans un métal massif, les électrons parcourent une distance moyenne l_0 entre deux collisions, appelée libre parcours moyen. Lorsque la particule est plus petite que le libre parcours moyen, les électrons rencontrent rapidement l'interface entre la particule et l'extérieur. Les électrons subissent des réflexions diffuses aux interfaces, ce qui augmente le taux de collision. La permittivité de la particule de métal est calculée avec l'amortissement corrigé Γ_m qui s'écrit [20] :

$$\Gamma_m = \gamma + \frac{Av_F}{a} \quad (22)$$

Où γ est l'amortissement défini en équation (9) de la section 1.2.1.2, v_F est la vitesse de Fermi, a est le rayon de la particule et A est une constante déterminée empiriquement. Les outils d'étude de la résonance plasmonique sont utilisés pour déterminer les corrections de l'amortissement dus aux effets de surface, tel que le EELS [25].

Pour des particules de taille inférieure à 10 nm, des effets quantiques, c'est-à-dire de discrétisation des niveaux électroniques, entraînent un décalage de la résonance vers les faibles longueurs d'onde. Ces effets quantiques peuvent être pris en compte en gardant une approche classique, en prenant un équivalent de rayon hydrodynamique pour les représenter [26, 27].

1.2.6. Effet de la forme de la particule sur la résonance

La résonance plasmonique d'une particule dépend de sa forme. La forme de la particule détermine les modes de résonance qu'elle supporte et donc ses propriétés optiques. La diversité de particules étudiées est grande : sphères, ellipsoïdes, bâtonnets, triangles, formes en U, en croissant, etc. La modification de la forme sert à obtenir une résonance spécifique ou des effets nouveaux.

La littérature présente de nombreux exemples de la modélisation de l'effet de la forme des particules, par exemple en calculant la modification de la résonance lorsque la sphère devient un bâtonnet [28-30]. L'exemple montré en Figure 1.8-a montre l'effet des facettes de cristallisation de la particule sur la résonance de la particule [31, 32]. Dans les calculs présentés en Figure 1.8-a, la sphère présente un pic dipolaire fin et défini tandis que le cube possède plusieurs modes de résonance (mode dipolaire à 520 nm, mode quadripolaire à 480 nm...). Entre la sphère et le cube, les formes intermédiaires présentent un large pic de résonance qui contient les différents modes de résonance.

De nombreux exemples ont également montré expérimentalement l'effet de la forme [33, 34]. L'exemple montré en Figure 1.8-b montre le décalage de la résonance avec la forme : la résonance se décale de 450 nm pour la sphère à 680 nm pour le triangle.

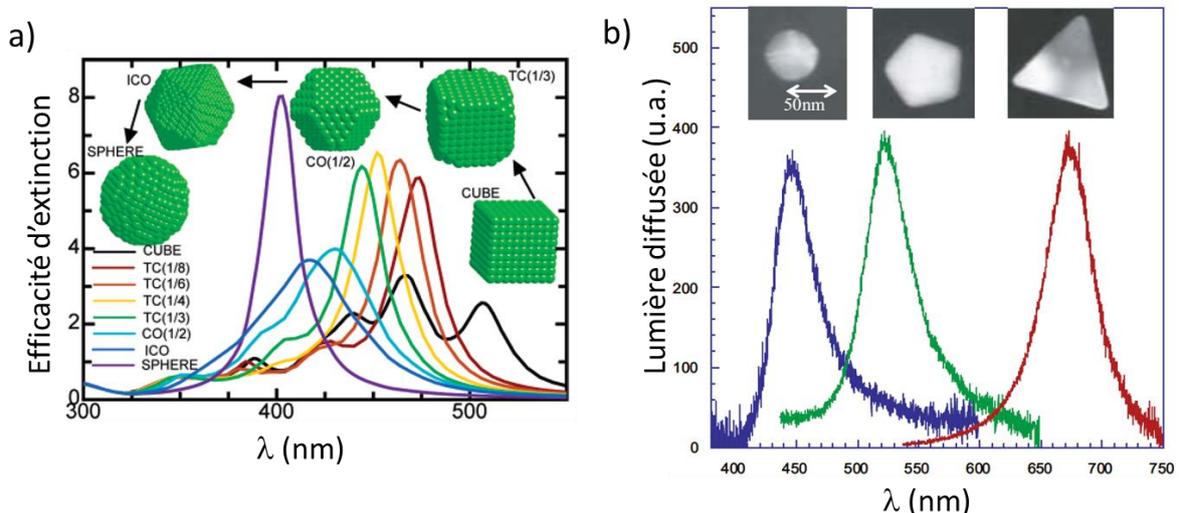


Figure 1.8 : Effet de la forme sur la résonance de la particule. a) Efficacité d'extinction calculée selon la longueur d'onde pour une particule d'argent pour différentes formes (cube, cubes tronqués, sphère) [31] – b) Mesure de la diffusion de la lumière par une particule d'argent pour différentes formes (sphère, pentagone, triangle) [35]

En plus de l'étude de la forme, l'effet d'une coquille de matériau autour de la particule, telle qu'une couche d'oxydation, est souvent étudié [29, 30]. La coquille a plusieurs effets bénéfiques : c'est un levier supplémentaire pour manipuler la réponse plasmonique et c'est un levier permettant

d'organiser les particules. La coquille permet de stabiliser les particules (par exemple dans le cas de colloïdes) ou de forcer une certaine distance entre elles pour éviter l'agglomération.

1.2.7. Etude analytique d'une particule ellipsoïdale

Le cas particulier de l'ellipsoïde est un cas qui peut être résolu analytiquement, de façon similaire au problème d'une sphère, dans l'approximation quasi-statique. Son étude permet de comprendre la modification de la résonance avec la forme ellipsoïdale.

Dans l'approximation quasi-statique, le problème d'un ellipsoïde de métal soumis à un champ incident est réduit à un problème électrostatique, dont la résolution est présentée dans la littérature [21]. La résolution est facilitée par la symétrie du problème, qui permet de le résoudre avec un système de coordonnées ellipsoïdales. La réponse optique d'un ellipsoïde est anisotrope, puisqu'il supporte trois modes, décrits par la polarisabilité selon chacun des axes de l'ellipsoïde.

La polarisabilité d'un ellipsoïde selon un axe i s'exprime :

$$\alpha_i = \frac{\varepsilon_{np} - \varepsilon_b}{\varepsilon_b + (\varepsilon_{np} + \varepsilon_b)L_i} V \quad (23)$$

Avec $V = \frac{4}{3}\pi abc$ où a , b et c désignent les demi-axes de l'ellipsoïde et V le volume de l'ellipsoïde.

L_i s'écrit :

$$L_i = \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{dq}{(d_i^2 + q)\sqrt{(a^2 + q)(b^2 + q)(c^2 + q)}} \quad (24)$$

On a : $\sum L_i = 1$ avec $i=a, b$ ou c .

L_i est appelé facteur géométrique dans le livre de Bohren & Huffman. Dans ce livre, ils décrivent également l'expression du facteur de dépolarisation. La différence entre le facteur géométrique et le facteur de dépolarisation, noté L_i ou \bar{L}_i , n'est pas toujours évidente dans les publications. Le terme « dépolarisation » suggère que le champ dans la particule est plus faible que le champ incident, alors que ce n'est pas toujours le cas. De plus, cette notion est incorrecte pour l'approche des trous. Ce point est discuté dans le livre de Enoch & Bonod. Dans cette thèse, on utilisera le terme « facteur géométrique » qui, étant plus descriptif du système, ne suggère pas d'interprétation physique particulière.

La Figure 1.9 illustre l'effet de la forme sur la résonance plasmonique pour un sphéroïde ($a=b,c$). La particule sphéroïdale possède alors 2 résonances, l'une le long de son axe majeur, appelé longitudinal (Figure 1.9-c), et l'autre selon son axe mineur, appelé transverse (Figure 1.9-b). La résonance de l'axe majeur est prédominante et est décalée vers les grandes longueurs d'onde.

Une compréhension intuitive de l'effet de forme sur la résonance est la suivante : dans le mode longitudinal, l'éloignement des charges opposées augmente, ce qui diminue la force de rappel, conduisant à une fréquence plus faible, et donc une longueur d'onde plus élevée.

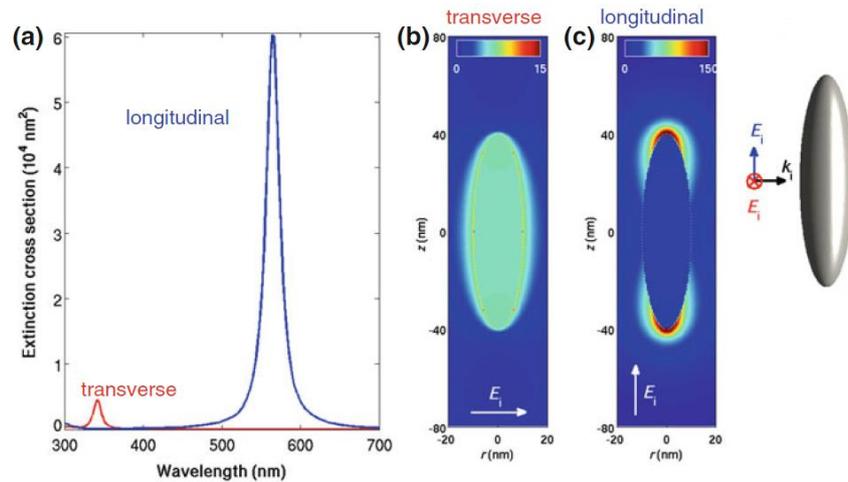


Figure 1.9 : a) Extinction pour une lumière polarisée selon l'axe court (mode transverse) et selon l'axe long (mode longitudinale) d'un ellipsoïde d'Ag – b) Intensité du champ à $\lambda=342 \text{ nm}$ pour le mode transverse – c) Intensité du champ à $\lambda=565 \text{ nm}$ pour le mode longitudinal. Extrait de [22]

Ainsi, dans le cas d'un ellipsoïde, l'allongement de la forme divise la résonance en deux modes, l'un décalé vers les faibles longueurs d'onde et de faible amplitude, et l'autre décalé vers les grandes longueurs d'onde et de forte amplitude. La modification du rapport d'aspect d'une particule peut être utilisée pour faire apparaître de nouveaux modes à différentes positions.

1.2.8. Observation de la résonance plasmon

Cette section présente quelques exemples d'observation de la résonance plasmon. La diffusion de la particule peut être observée par spectroscopie en champ sombre (*dark field spectroscopy*), tel qu'illustrée en Figure 1.10-a, ou avec la cathodoluminescence, qui est une mesure locale de la section efficace de diffusion réalisée dans un microscope électronique [34] [36]. D'autres méthodes, telles que la microscopie champ proche (SNOM – *Scanning Near Field Microscopy*), avec une résolution de l'ordre de 50 à 100 nm, permettent d'imager les modes de la particule. [37].

La mesure de la perte d'énergie des électrons (EELS, *Electron Energy Loss Spectroscopy*) d'un faisceau de microscope à transmission est utilisée pour étudier les modes de particules [38] et plus récemment pour étudier avec précision la réponse plasmonique d'une sphère [25] ou d'un film nanostructuré [39].

Cette dernière technique, dont les améliorations du monochromateur permettant une résolution aussi fine que 10 meV sont clés, est intéressante pour affiner la compréhension de la résonance plasmon d'une particule seule, notamment dans le cas des petites tailles.

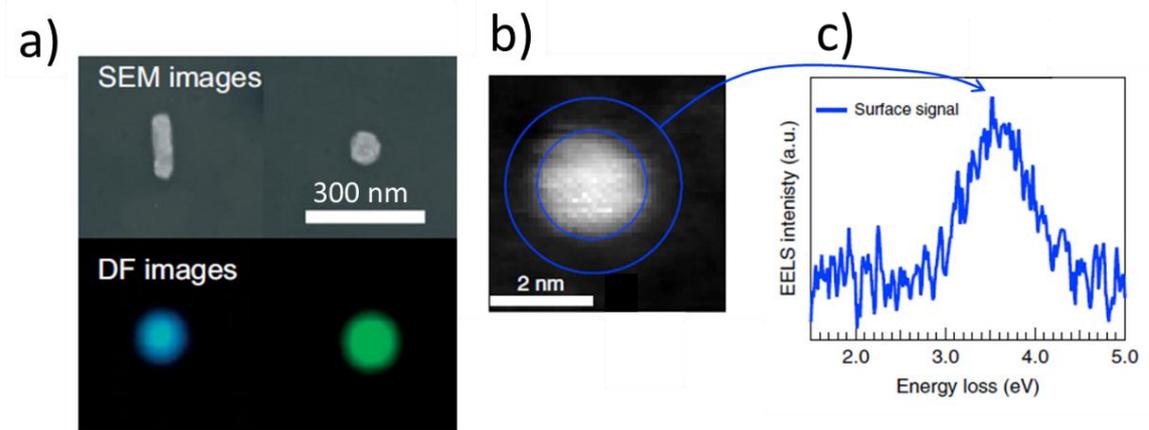


Figure 1.10 : a) Image MEB et couleur obtenue en spectroscopie en champ sombre de deux particules de formes différentes [40] – b) Image STEM-HAADF d'une nanoparticule d'Ag de 2 nm dans une matrice de silice et c) spectre EELS associé au signal de surface (zone d'intérêt entre les deux cercles bleus). b) et c) adaptés de [25]

1.3. Effets de couplage

Cette section décrit de manière qualitative les modifications des propriétés optiques d'une nanoparticule plasmonique suite au rapprochement de cette dernière d'une interface ou d'une autre nanoparticule plasmonique.

1.3.1. Interactions avec un substrat

Dans un système réel, les particules sont généralement déposées sur un substrat. Le substrat modifie la réponse plasmonique des particules, comme illustré par le modèle de « l'image de dipôle » (*dipole image* en anglais) introduit par Yamaguchi [41], décrit en section 4.2 de ce chapitre. De nombreuses études montrent l'importance de l'effet du substrat sur les propriétés optiques des nanoparticules supportées [19, 42-44].

1.3.2. Interactions entre 2 particules

Lorsque deux particules sont proches, elles interagissent entre elles. Le terme de « dimère » désigne deux particules en interaction. Le couplage en champ proche génère un champ exalté entre deux particules, appelé « hot spot » [18]. Plus les particules sont proches, plus les modes d'ordre supérieurs sont à prendre en compte.

De façon similaire à la théorie des orbitales atomiques en chimie, les modes individuels de deux particules proches forment des modes couplés, appelés modes hybrides [31, 45, 46]. Les deux modes couplés sont le mode « bright » et le mode « dark » (Figure 1.11-a). Le premier mode, le mode « bright », est généré lorsque le champ incident est parallèle à l'axe du dimère. Le champ dipolaire induit par le champ incident lutte contre la force de rappel, ce qui ralentit la fréquence des oscillations, c'est-à-dire que la résonance se décale vers les plus grandes longueurs d'onde. Les dipôles s'additionnent et le champ entre les deux particules est très fort. Le deuxième mode, le mode « dark », est généré quand le champ incident est perpendiculaire à l'axe du dimère. Le champ dipolaire induit par le champ incident soutient la force de rappel, ce qui augmente la fréquence des

oscillations, donc ce qui décale la résonance vers les longueurs d'onde plus basses. Le champ incident s'oppose au champ créé par le dipôle entre les deux particules, le champ dans l'espace entre les deux particules est plus faible que le cas précédent.

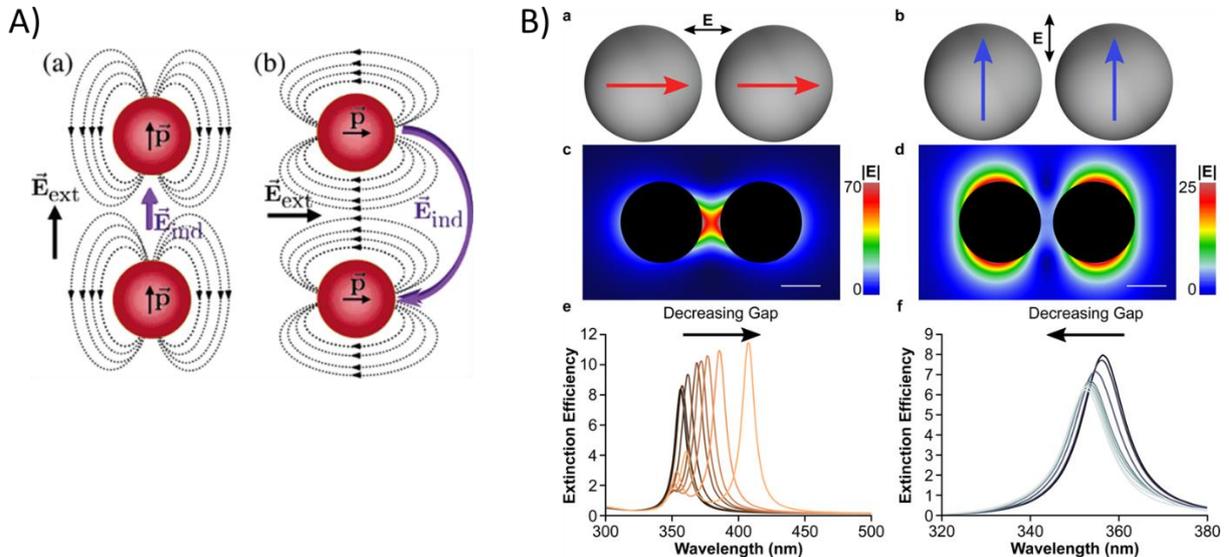


Figure 1.11 : Interactions entre deux particules (dimère). a) Schéma du champ incident et du champ induit, issu de [31]– b) Carte de champ et efficacité d'extinction pour un champ polarisé selon l'axe du dimère ou perpendiculaire à celui-ci, issu de [47]

1.3.3. Effet de l'organisation des particules

Etant donné que les particules interagissent entre elles, l'organisation dans l'espace d'un ensemble de particules impacte leur résonance plasmonique [48-50]. La Figure 1.12 montre des nanoparticules plasmoniques entourées d'une coquille d'une taille contrôlée et variable, ce que permet d'évaluer l'impact de distance entre les mêmes nanoparticules sur les propriétés optiques de l'ensemble des particules. Dans l'exemple de la Figure 1.12, la diminution de la distance entre les particules de métal décale la résonance vers les grandes longueurs d'onde.

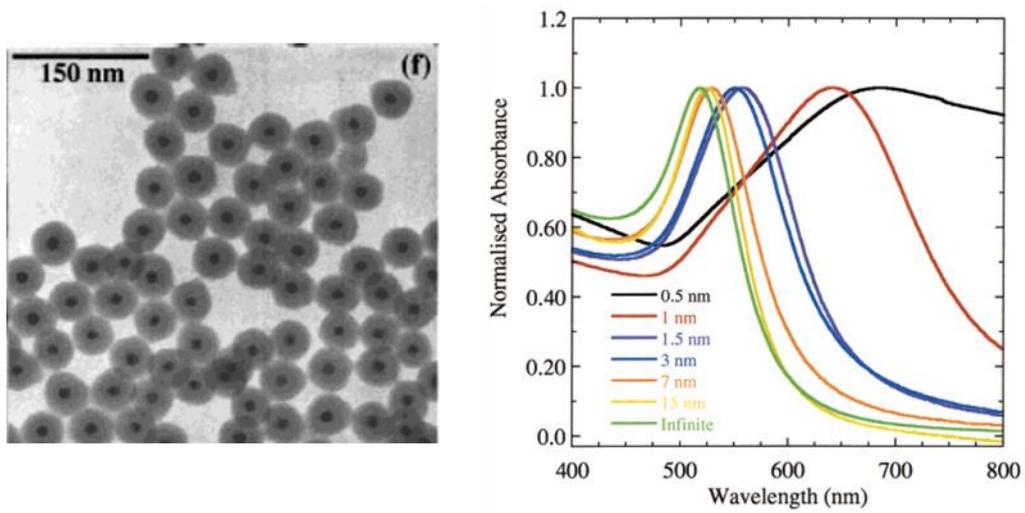


Figure 1.12 : Effet de l'interaction entre particules. a) Image en microscopie électronique de nanoparticules d'or couvertes d'une couche de silice épaisse de 17,5 nm – b) Spectres d'absorption expérimentaux normalisés pour des distances entre particules variant de 0,5 nm à plus de 15 nm, issu de [49]

2. Fabrication d'un film métallique nanostructuré

Dans cette thèse, nous nous intéressons aux empilements contenant un film de métal nanostructuré, c'est-à-dire une succession de plusieurs couches fines de matériaux dont l'une est un film de métal non continu. L'empilement peut être constitué seulement du film de métal sur un substrat ou constitué de plusieurs couches, dont une couche d'encapsulation par-dessus le film de métal. La couche d'encapsulation possède généralement des propriétés de barrière ou des propriétés optiques spécifiques [51]. Grâce aux propriétés optiques des métaux, détaillées dans la section 1, qui permettent l'existence d'oscillations collectives des électrons libres, les films métalliques nanostructurés possèdent des propriétés optiques qui ne peuvent pas être obtenues avec des empilements de diélectriques.

Dans cette partie, nous commençons par introduire de façon générale les films métalliques nanostructurés puis nous décrivons plus en détail les techniques de fabrication proches de notre étude et les techniques d'analyse de la morphologie et des propriétés optiques.

Une couche de métal nanostructurée peut être fabriquée à partir de ces différentes techniques :

- (i) Dépôt de particules déjà préparées sur la surface
- (ii) Création de nanoparticules à la surface
- (iii) Précipitation de particules dans une matrice non métallique
- (iv) Décomposition d'un film métallique continu

La première technique (i) consiste à étaler une solution contenant les particules et à la laisser sécher pour obtenir une couche de particules [52, 53]. La seconde technique, concernant la création de nanoparticules à la surface (ii), est basée sur la croissance 3D, décrite plus tard en section 2.1.1. La précipitation (iii) peut être obtenue par exemple par traitement laser [12] d'un film contenant une certaine quantité de métal dispersée dans la matrice. Un film continu peut être décomposé (iv) par démouillage à l'état solide, comme décrit après en section 2.2, ou par des techniques plus complexes, par exemple par gravure avec de la lithographie électronique [54, 55] ou par éjection de gouttes sur un substrat secondaire [56, 57]. Avec ces approches, la limitation est la taille de la particule et/ou la distance qui dépend de la résolution des techniques (lithographie ou spot du laser).

Le film de métal nanostructuré ainsi fabriqué peut présenter deux géométries qui sont associées à des propriétés optiques spécifiques : le film à particules séparées et le film à percolation.

Le film à particules séparées est un film composé de particules ou d'ilots métalliques, aussi appelés agrégats de métal (*metal cluster*) dans la littérature, dont la résonance plasmonique est un pic d'extinction intense et fin (illustré en Figure 1.13-a). Le film est parfois dit « granulaire ».

Le film à percolation est une structure interconnectée. Les ilots se touchent et forment des structures longues et tortueuses. Autour de la percolation, le métal remplit une zone importante de la surface (environ 50%). Avec une excitation lumineuse, dans les « nanogaps », c'est-à-dire dans les zones entre deux bords de métal éloignés de quelques angströms à quelques nanomètres, le champ électromagnétique devient très intense, formant des « hot spots » [58]. Ces « hot spots » absorbent

dans différentes parties du spectre lumineux. Les films à percolation sont ainsi caractérisés par une absorption optique large bande (illustré en Figure 1.13-b).

Dans les publications, les films à percolation sont parfois appelés films « semi-continus ». Le terme de « semi-continu » est ambigu car il peut être interprété comme désignant les films granulaires, les films à percolation et les films perforés (films avec des trous). Pour éviter la confusion, dans cette thèse, nous utiliserons le terme de film à percolation.

Parmi ces méthodes de fabrication, la méthode de fabrication par création de nanoparticules à la surface par dépôt par voie physique et le démouillage solide sont les méthodes les plus proches de celles déjà utilisées pour déposer des films métalliques continus sur des vitrages de plusieurs mètres carrés. Nous présentons ces méthodes de fabrication en détail en sections 2.1 et 2.2, nous décrivons les techniques usuellement utilisées pour la caractérisation de la morphologie et des propriétés optiques des films nanostructurés dans les sections 3.1 et 3.2. La section 4 est consacrée à leur modélisation.

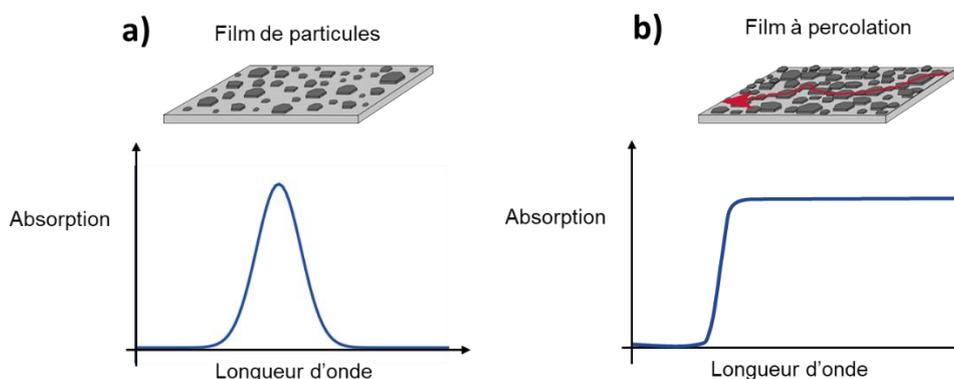


Figure 1.13 : Films métalliques nanostructurés : géométrie et optique de film. a) Le film de particule a une absorption en forme de pic – b) Le film à percolation a une absorption large bande.

Dans cette thèse, nous utiliserons les termes suivants :

- Pour désigner les empilements ou la couche individuelle :
 - Les termes « empilement » et « dépôt » désignent l'ensemble des couches
 - Les termes « couche », « film », « surface » désignent la couche unique de matériau
 - Le terme de « nanostructuré » englobe les structures de films à percolation ou à particules tandis que les films à percolation ou à particules désignent les films tels que définis dans les paragraphes ci-dessus.
- Pour caractériser la morphologie de la couche de particules :
 - Le terme « organisation de la couche » désigne la distance entre les particules, leur arrangement (de périodique à désordonné) et la densité (nombre de particules par unité de surface)
 - Le terme « morphologie des particules individuelles » désigne la forme et la dimension des particules individuelles.
 - Le terme « morphologie de la couche » désigne l'ensemble, c'est-à-dire l'organisation de la couche et la morphologie des particules individuelles

2.1. Obtenir des films nanostructurés par interruption de la croissance

Il est possible de mettre à profit le mode de croissance 3D observé pour certains matériaux afin de générer des nanoparticules en surface d'un substrat. Pour cela, il suffit d'arrêter le dépôt prématurément pour utiliser la formation spontanée des îlots en tant que nanoparticules. Nous expliquons par la suite les conditions qui conduisent à ce mode de croissance dont nous décrivons les différentes étapes. Puis nous donnons des exemples tirés de la littérature qui fabriquent un film de particules à partir de ce protocole.

2.1.1. Modes de croissance 3D (Volmer-Weber)

Lors de la croissance d'une couche mince par dépôt physique en phase vapeur, le film ne croît pas nécessairement monocouche atomique après monocouche atomique. Le mode de croissance, c'est-à-dire la façon dont le matériau en cours de dépôt s'organise à la surface du substrat, est déterminé par les paramètres thermodynamiques (i.e. les énergies de surface et d'interfaces entre le matériau à déposer) et les paramètres cinétiques (i.e. le flux incident des espèces). Notamment, l'organisation du matériau dépend du comportement des adatoms, qui sont les atomes issus du flux des espèces générées par la source qui sont adsorbés à la surface du substrat et sont isolés.

Les paramètres thermodynamiques déterminent l'affinité de la couche en cours de dépôt sur le substrat, appelée mouillage. La relation de Young-Dupré [59] détermine l'angle de contact (illustré en Figure 1.14) de la couche avec le substrat à partir des énergies de surface, avec l'équation (25), ou de l'énergie d'adhésion, avec l'équation (26).

$$\gamma_{couche/sustrat} + \gamma_{couche} \cos\theta = \gamma_{substrat} \quad (25)$$

$$\gamma_{couche}(1 + \cos\theta) = E_{adh} \quad (26)$$

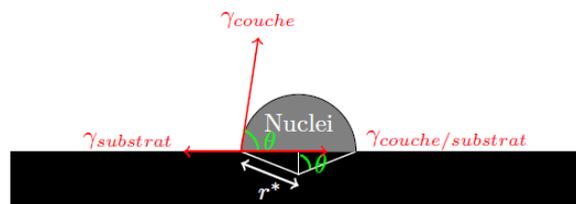


Figure 1.14 : Relation de Young-Dupré : angle de contact de la particule de matériau avec le substrat, schéma issu de [60]

En première approximation, certains auteurs ont décrit la croissance des couches minces sur la base de données thermodynamiques relatives aux systèmes étudiés c'est-à-dire γ_{couche} , γ_{substrat} et $\gamma_{\text{couche/substrat}}$ pour les tensions de surface. Au total, trois modes différents sont proposés [61] :

- Le mode de croissance couche par couche dit de Frank-van der Merwe dans le cas où les adatoms sont plus attirés par les atomes du substrat qu'entre eux si bien que $\gamma_{\text{couche}} + \gamma_{\text{couche/substrat}} > \gamma_{\text{substrat}}$
- Le mode de croissance par îlots aussi appelé de Volmer-Weber ou, au contraire, les adatoms sont plus liés entre eux ce qui se traduit par $\gamma_{\text{couche}} + \gamma_{\text{couche/substrat}} < \gamma_{\text{substrat}}$
- Le mode « hybride » dit de Stranski-Krastanov pour lequel la croissance débute couche par couche pour continuer par la formation d'îlots du fait de distorsions structurales.

Ces considérations sont valables lorsque le régime de dépôt est proche de l'équilibre, ce qui n'est pas le cas des dépôts par pulvérisation pour lesquels les facteurs cinétiques (F : flux de précurseurs, D diffusion des adatoms) doivent être pris en compte. Il existe plusieurs approches pour traduire les phénomènes d'hétéro-nucléation opérant dans cette configuration de déposition PVD [62, 63]. Celle de Venables propose une relation liant la densité de nucléi (agrégats d'adatoms ayant atteint la taille critique, donc stables) à F et D . Cependant, celle-ci ne tient pas compte de l'impact des défauts présents en surface du substrat [64]. Mais surtout, comme le souligne Michely, cette description en 3 modes amène de la confusion dans le cas des croissances hétéro-épitaxiées (croissance organisée d'un matériau cristallisé sur un substrat cristallisé) compte tenu de la contribution énergétique de l'accord des mailles [65]. Enfin, dans le cas de la pulvérisation, la microstructure finale de la couche continue a été décrite par Thornton en fonction de ce paramètre T_{substrat}/T_f et de la pression de dépôt qui impacte l'énergie des précurseurs arrivant à la surface [66].

2.1.2. Etapes de la croissance 3D (Volmer-Weber)

Parmi ces modes de croissance, celle qui permet d'obtenir des nanostructures est le mode de Volmer-Weber, aussi appelé croissance 3D ou croissance par îlots. Les différentes étapes correspondant à ce mode de croissance, illustrées par la Figure 1.15, sont les suivantes :

- **Nucléation d'îlots.**
Les adatoms qui se condensent à la surface rencontrent un site de nucléation (autre adatome, défaut, agrégat) et forment ainsi un agrégat d'atomes, appelé nuclei. La densité de nuclei dépend du flux incident d'atomes, de la nature du substrat et de la diffusion du matériau à la surface du substrat.
- **Croissance des îlots.**
Les agrégats d'atomes croissent : soit par l'arrivée d'adatoms, soit par diffusion à distance d'adatoms depuis un îlot vers un autre.
- **Coalescence.**
Lorsque la densité et la taille des îlots sont suffisamment importantes, les îlots peuvent se toucher et fusionner (la coalescence sera décrite plus en détail dans le Chapitre 3 section 2)
La croissance des îlots et la coalescence peuvent se dérouler en même temps. De plus, une nucléation dite secondaire peut être observée.
- **Percolation.**

La percolation est le seuil à partir duquel un chemin continu de matière existe : la couche devient conductrice localement, sa résistance chute [67-69]. Proche de la percolation, les îlots ont des formes plutôt dendritiques. La percolation arrive généralement lorsque 50% de la surface du substrat est recouverte [70].

- **Couche continue.**

La couche est continue lorsque toute la surface du substrat est recouverte.

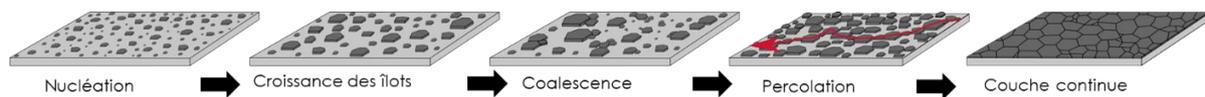


Figure 1.15 : Stades de croissance 3D d'un métal, issu de [60]

Les propriétés optiques et de conductivité changent au cours de ces étapes de croissance. Dans cette thèse, ces changements sont exploités pour mieux contrôler la croissance 3D avec des outils de suivi in situ (Chapitre 2, section 2.1) et pour obtenir des empilements avec des propriétés optiques de film granulaire ou de film à percolation. Pour obtenir une nanostructure, le dépôt du métal est arrêté à l'étape souhaitée.

Les 3 principales méthodes de dépôt par voie physique sont l'évaporation, le dépôt par pulvérisation cathodique et le dépôt par faisceau d'ions. Ces 3 méthodes sont présentes dans la littérature pour fabriquer des nanoparticules à partir de la croissance 3D. L'exemple de la Figure 1.16 illustre les stades de croissance décrits dans la section 2.1.1.

Il est donc possible d'obtenir les 2 structures présentées en Figure 1.13 en arrêtant le flux des espèces au bon moment, par exemple après la structure de la Figure 1.16-a pour obtenir une couche de nanoparticules et entre la structure de la Figure 1.16-b et Figure 1.16-c pour obtenir une couche à percolation.

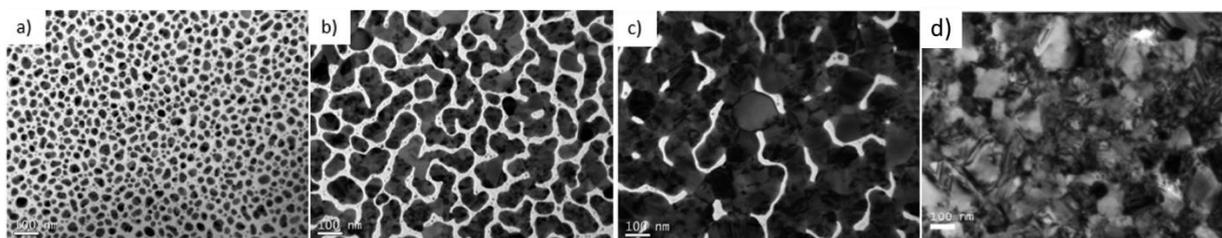


Figure 1.16 : Film nanostructuré d'argent déposé sur wafer de silicium par jet moléculaire pour une épaisseur nominale : 9 nm (a), 25 nm (b), 45 nm (c) et 100 nm (d). Observation au TEM en mode BF. Issu de [71].

2.2. Obtenir des films nanostructurés avec le démouillage

Le démouillage à l'état solide est un phénomène de diffusion pour des températures inférieures à la température de fusion du métal par lequel le film de départ se décompose (illustré par le schéma de la Figure 1.17-a). Les exemples de la Figure 1.17-b et c mettent en évidence l'impact de la température de recuit, de l'épaisseur du film initial et du substrat sur la structure obtenue. Le démouillage peut être obtenu à partir d'un recuit classique [72, 73], induit par laser [51, 74] ou induit par onde micro ondes [75]. Cette méthode conduit généralement à des structures désordonnées, mais l'arrangement et la forme des particules peuvent être influencées par des substrats texturés [76, 77] ou par un traitement postérieur [78].

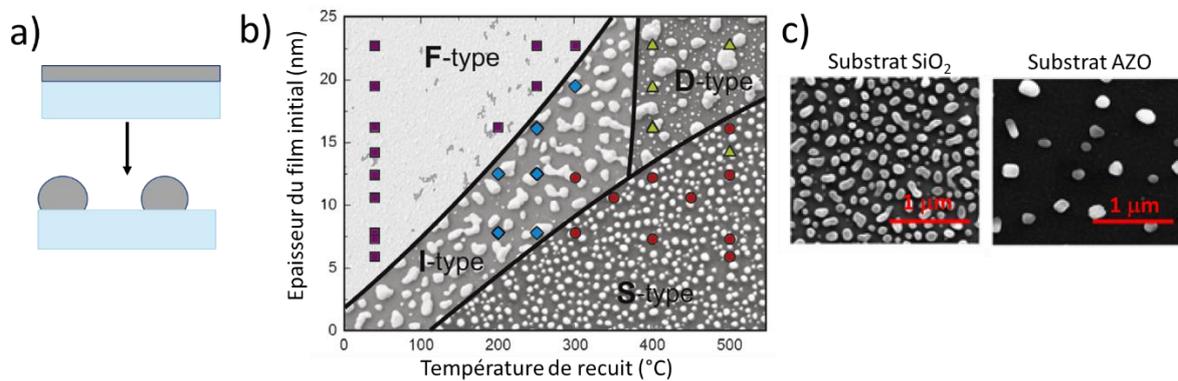


Figure 1.17 : a) Schéma du démouillage – b-c) La structure obtenue par démouillage dépend de l'épaisseur du film initial et de la température de recuit (illustré par b) et de la nature du substrat (illustré par c). (b) est issu de [79] et (c) est issu de [73].

3. Caractérisation des films de particules

Dans cette partie, nous présentons d'abord les techniques d'analyse de la morphologie et des propriétés optiques des couches nanostructurées puis nous montrons les résultats d'une analyse bibliographique.

Parmi les morphologies de films nanostructurés présentées dans la partie précédente, le film de particules est celui d'intérêt dans cette thèse. En effet, le pic d'extinction étroit et modulable, par la forme et l'environnement des particules, est celui qui nous intéresse pour les applications visées. Notre discours sera donc concentré sur ce type de films, même si les techniques de caractérisation s'appliquent aussi aux films percolés. De plus, nous nous sommes principalement intéressés aux particules composées d'argent. La littérature sur les films de particules d'argent est suffisamment abondante pour trouver des exemples avec une bonne diversité de morphologie. En se concentrant sur un seul métal, nous avons voulu mettre en évidence les spécificités de la morphologie de couche de particules obtenue avec l'argent. La comparaison avec la morphologie de films de particules faites avec d'autres métaux (Au, Cu, Al...) serait intéressante mais cela compliquerait la compréhension des phénomènes en jeu, puisque les différents métaux ont chacun des comportements spécifiques liés à leur capacité d'oxydation, de diffusion, de tension de surface.

Ainsi, nous avons réalisé une étude bibliographique pour comparer la morphologie et les propriétés optiques de film de nanoparticules d'argent élaborés avec les méthodes d'interruption de la croissance (déjà présentées en section 2.1) et les méthodes de démouillage (déjà présentées en section 2.2). Douze articles ont été sélectionnés pour être représentatifs des gammes de taille et densité de particules que l'on peut trouver avec ces méthodes dans le cas spécifique de l'argent. Les informations de taille et densité proviennent exclusivement d'images de microscopie électronique. Elles proviennent soit d'une analyse donnée dans la publication, soit d'un travail d'extraction à partir des images fournies dans la publication avec un code d'analyse d'image (Python) décrit dans le chapitre 2 section 2.2.4.

3.1. Morphologie

3.1.1. Synthèse des techniques de caractérisation

L'imagerie des nanostructures est possible depuis le 20^e siècle avec l'apparition de microscopies qui dépassent la capacité de la microscopie optique. La résolution de la microscopie optique est limitée à cause des phénomènes de diffraction, qui est présente dès que la taille des objets à observer se situe autour de la moitié de la longueur d'onde d'analyse, donc pour des objets de taille inférieure à 200 nm. La morphologie du film à particules peut être caractérisée par l'étude du relief de la surface (AFM) ou par l'interaction avec un faisceau électronique (MEB, TEM). Des méthodes complémentaires permettent de connaître la forme en coupe des particules (tranche, GISAXS).

Dans cette section, nous présentons seulement un tableau synthétique des techniques relevées dans la littérature permettant de caractériser la morphologie de leur couche de nanoparticules. Dans le Chapitre 2, nous présenterons les techniques en détail. Nous nous sommes inspirés de celles-ci, en

tenant compte des faiblesses et des forces de chacune, pour établir nos protocoles analytiques afin de déterminer les aspects structuraux clés de nos films nano-structurés.

Technique	AFM	MEB	TEM	GISAXS
Informations accessibles	Relief de la surface (x, y, z)	Morphologie de la surface (xy), composition élémentaire	Morphologie (xy) de la couche), composition élémentaire	Statistique des hétérogénéités (x, y, z)
Substrat	Tous types	Tous types	Transparent aux électrons	Tous types
Avantages	Acquisition à l'atmosphère, dimensions 3D	Résolution ~1nm	résolution < 1 nm	Statistique formes, dimensions 3D
Limitations	Impact et résolution de la pointe (apex, forme)	Effet de charge (diélectrique)	Projection selon l'axe du faisceau des électrons=> superposition	Accès limité (Synchrotron)
Informations dans le cas de particules à la surface	Taille si les particules > résolution latérale, hauteur particules	Taille, forme, densité, distances des particules dans le plan	Taille, forme, densité, distances des particules dans le plan (resol.<1nm), hauteur avec tranche	Statistique formes, dimensions 3D
Informations dans le cas de particules encapsulées	Pas d'accès sauf si couche de surface est conformante	Réduite (très peu d'exemples)	Taille, forme, densité, distances des particules dans le plan (resol.<1nm), hauteur avec tranche	Statistique formes, dimensions 3D

Tableau 2 : Synthèse des techniques utilisées dans la littérature pour la caractérisation de la morphologie d'un film de nanoparticules

3.1.2. Comparaison de la morphologie des couches de nanoparticules

Dans cette section, nous montrons en Figure 1.18 les résultats de l'étude bibliographique sur la morphologie des couches de particules d'argent. Les données de morphologies ont été extraites à partir d'images de microscopie électronique uniquement car c'est la technique d'analyse de la morphologie qui permet d'accéder aux tailles de particules les plus petites et qui permet donc de comparer les articles sur une base commune fiable.

Les critères de comparaison morphologique des couches de nanoparticules sont les suivants :

- Epaisseur nominale : quantité équivalente à une couche continue
- Diamètre moyen : le diamètre est celui d'un disque d'aire équivalente à celle de la particule et la valeur sélectionnée est la médiane de la distribution des diamètres
- Densité de particule : nombre de particules dans une aire donnée

La Figure 1.18-a montre la densité de particules en fonction de leur diamètre équivalent moyen pour différentes méthodes de fabrication et pour différents milieux. Le milieu désigne à la fois le substrat sur lequel sont déposées les particules et le milieu qui les recouvre si elles sont encapsulées. Dans ce dernier cas, le milieu d'encapsulation est le même milieu que le substrat dans ces exemples [80-82]. La Figure 1.18-b est basée sur les mêmes données que la Figure 1.18-a mais elle montre le lien entre la quantité d'argent totale (épaisseur nominale) et la morphologie obtenue.

Nous pouvons d'abord observer qu'il semble exister un lien entre la densité de nanoparticules et le diamètre moyen, étant donné l'alignement des points sur les figures, probablement lié au premier ordre au volume total de métal – ce que nous cherchons à mettre en évidence dans la Figure 1.18-b. Ensuite, sur la Figure 1.18-a, nous pouvons observer que chacune des méthodes de fabrication semble permettre d'accéder à une zone différente de couple diamètre-densité.

Comme la méthode du démouillage est appliquée à un film initialement continu, dont l'épaisseur est comprise entre 8 et 15 nm, le volume d'argent initial impliqué est assez important : cela conduit à des films de particules avec des grosses particules (50 à 170 nm) et des densités faibles (3 à 300 particules par μm^2).

En ce qui concerne la méthode basée sur l'interruption de la croissance du métal, les particules obtenues par évaporation, éventuellement suivi d'un recuit, conduit à des nanoparticules d'une taille de 15 à 35 nm et une densité 340 à 700 particules par μm^2 . La série d'échantillons déposée par faisceau d'ions, chauffée pendant le dépôt et encapsulée, donne des particules de 5 à 17 nm et une densité de 1800 à 8000 particules par μm^2 . Les particules fabriquées par dépôt magnétron à température ambiante et encapsulées sont les plus denses (4 650 particules par μm^2) et les plus petites (8 nm) [82].

En plus du volume d'argent total, d'autres facteurs peuvent expliquer les différences de morphologie. Dans le cas des méthodes de fabrication par interruption de la croissance, le flux et l'énergie des espèces incidentes sont plus importants pour le dépôt par faisceau d'ions et pour le dépôt par pulvérisation magnétron (vitesse de dépôt de l'ordre de $1 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$) que pour l'évaporation (vitesse de dépôt de l'ordre de $1 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$) et impactent fortement la densité de nucléation des particules (plus de flux conduit à plus de nucléation), ce qui est cohérent avec nos observations. Pour toutes les méthodes, le choix du substrat peut modifier la densité de nucléation des particules, selon l'affinité des particules avec le substrat et les sites de nucléation potentiels du substrat (qui augmentent par exemple avec un substrat polycristallin). Egalement, l'apport de chaleur ou le temps de relaxation (plus élevé pour les méthodes lentes de dépôt) favorisent des formes pilotées par des critères thermodynamiques. Enfin, l'encapsulation impacte la morphologie de la couche : même si elle permet de figer une configuration donnée, il est probable qu'elle modifie en même temps la morphologie des particules.

Ainsi, la morphologie d'une couche de particules fabriquée par dépôt sous vide, par interruption de la croissance ou par démouillage, dépend principalement de la quantité d'argent puis d'un ensemble de paramètres de fabrication, tels que le substrat, la possibilité de relaxation (chauffage, énergie des atomes déposés, temps avant encapsulation), l'encapsulation (fige une configuration, impact de l'encapsulation sur la morphologie). Dans tous ces cas représentés, la distance moyenne entre les nanoparticules est de l'ordre de grandeur de la taille des particules.

Par ailleurs, notons que le mode de dépôt permet de contrôler la forme des nanoparticules. L'équipe de Camelio [80] a par exemple travaillé sur l'obtention de nanoparticules métalliques par co-sputtering. Le métal précipite dans le milieu diélectrique formant des clusters. La diffusion latérale est rapidement rendue impossible par le diélectrique qui se dépose entre les particules. La forme obtenue est alors plutôt colonnaire, avec des ellipsoïdes étirés en hauteur.

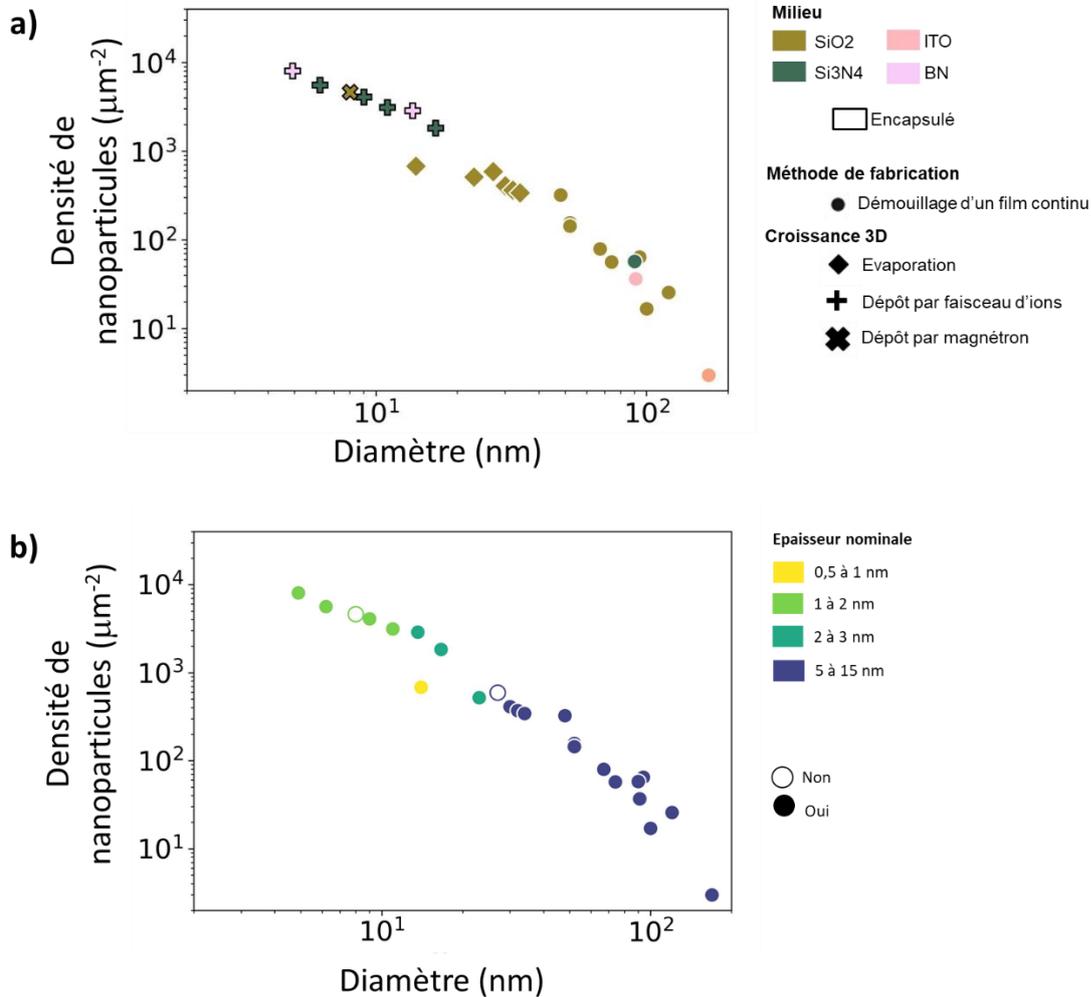


Figure 1.18 : Étude bibliographique. Densité de nanoparticules en fonction du diamètre équivalent moyen, selon la méthode de fabrication et l'empilement (a) puis selon l'épaisseur nominale et l'usage du chauffage. Données issues de [1, 71, 73, 80-85]

3.2. Propriétés optiques

Les propriétés d'extinction d'un film de particules dans un empilement de couches peuvent être obtenues avec la mesure de la transmission et de la réflexion. Grâce à la mesure des termes spéculaires et diffus définis en section 3.2.1, il est possible de distinguer les propriétés d'absorption et de diffusion du film. La réalisation de mesures en angle et en polarisation apporte des informations complémentaires sur les propriétés optiques du film, comme expliqué en section 3.2.2.

La section 3.2.3 présente comment la littérature décrit les propriétés optiques des films de particules.

3.2.1. Termes spéculaires et diffus

La lumière arrivant sur un objet est absorbée, réfléchi ou transmise. La réflexion ou la transmission est un mélange de diffus et de spéculaire. La somme du terme diffus et du terme spéculaire donne la réflexion ou la transmission « totale ». Le terme de spéculaire désigne le rayon lumineux qui est réfléchi ou transmis selon la loi de Snell-Descartes : le rayon reste dans le plan d'incidence et possède le même angle absolu par rapport à la normale (Figure 1.19-a). Une image spéculaire est obtenue pour des surfaces lisses, sans aspérités, telles que le verre ou le miroir : l'image transmise ou réfléchi est identique à l'image incidente. Le terme de diffus désigne la lumière renvoyée dans toutes les directions (Figure 1.19-b). La lumière est diffusée par des surfaces rugueuses, avec des aspérités, telles que les verres dépolis de salle de bain, qui floutent l'image tout en laissant passer la luminosité. La photo de la Figure 1.19-c montre une surface dont la réflexion est un mélange de spéculaire et de diffus (à gauche) et une autre dont la réflexion est très diffuse (à droite). Les termes de spéculaire et diffus ne se mesurent pas avec la même instrumentation.

La mesure de la répartition entre spéculaire et diffus renseigne sur la réponse plasmonique du film de particules, puisqu'elle permet de savoir si le film est principalement absorbant ou diffusant.

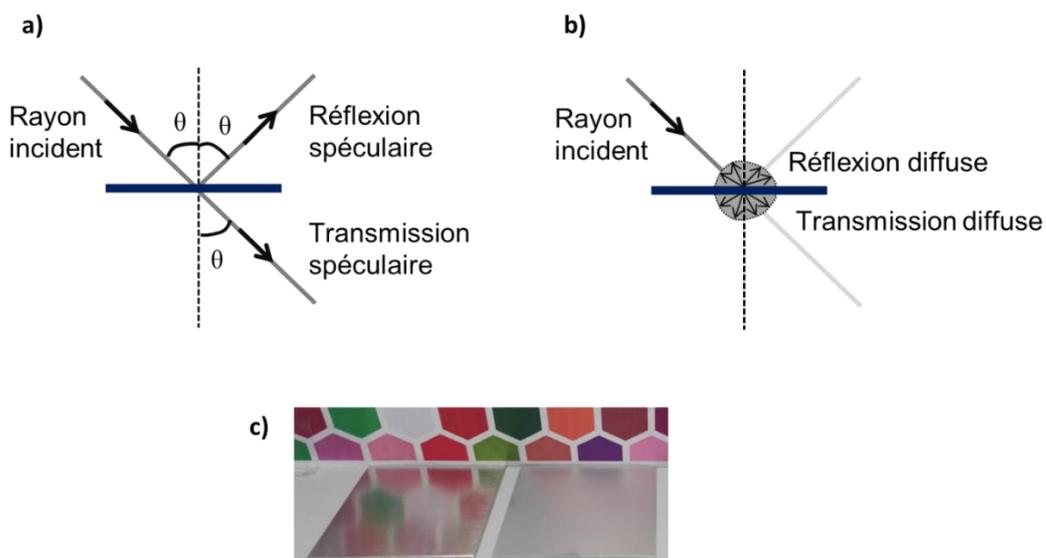


Figure 1.19 : a) schéma de la réflexion et de la transmission spéculaire – b) schéma de la réflexion et de la transmission diffuse – c) photographie comparant deux surfaces d'aluminium possédant une réflexion principalement spéculaire (à gauche) et une réflexion principalement diffuse (à droite) issue de [86]

3.2.2. Polarisation de la lumière incidente

Dans la théorie ondulatoire, la lumière est représentée par une onde électromagnétique, composée d'un champ électrique et d'un champ magnétique. Les directions de ces champs sont orthogonales entre elles et orthogonales à la direction de propagation. Lorsque la direction de propagation

traverse une surface plane avec un certain angle, on peut distinguer la composante du champ électrique contenue dans le plan de la surface de celle contenue dans un plan perpendiculaire contenant la direction de propagation, dit plan d'incidence.

Dans le cas de la polarisation linéaire, on parle de polarisation s, aussi dite TE (transverse électrique), lorsque le champ électrique est perpendiculaire au plan d'incidence (donc parallèle au plan de la surface). On parle de polarisation p, aussi dite TM (transverse magnétique), lorsque le champ électrique est dans le plan d'incidence. La Figure 1.20 montre la direction de la polarisation p en fonction de l'angle d'incidence sur une surface couverte de particules. Pour un angle d'incidence faible, la polarisation p est parallèle au film de de particules, tandis que pour un angle d'incidence grand, la polarisation p devient quasiment perpendiculaire au film de particules.

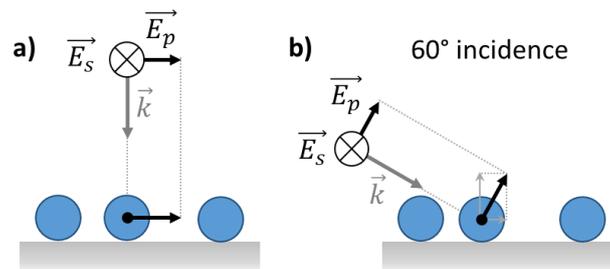


Figure 1.20 : Polarisation s et p à faible angle d'incidence (a) et à 60° d'incidence (b). La direction d'incidence est représentée par le vecteur d'onde \vec{k} . Les composantes du champ électrique selon la polarisation s \vec{E}_s et selon la polarisation p \vec{E}_p sont représentées.

- ⇒ Polarisation s : champ électrique toujours parallèle au film de particules
- ⇒ Polarisation p : champ électrique parallèle au film de particules pour un angle d'incidence normal et perpendiculaire pour les angles rasants.

Lors de mesures optiques en angle, la réponse aux deux types de polarisation peut être obtenue séparément avec un polarisateur linéaire en tournant le polariseur de 90° pour sélectionner une excitation dans le plan d'incidence ou dans le plan de la surface.

3.2.3. Caractérisation des propriétés optiques dans la littérature

La caractérisation des propriétés optiques des couches de particules et des matériaux nanostructurés est réalisée dans la bibliographie par des méthodes macroscopiques proches de celles utilisées pour des empilements de couches minces homogènes. On retrouve principalement :

- Des mesures de spectrophotométrie :
 - dans un ou plusieurs domaines de longueurs d'onde (UV, visible et/ou infrarouge)
 - donnant le terme total, spéculaire ou diffus (ce n'est pas toujours précisé)
 - donnant la réflexion, la transmission et/ou l'absorption (souvent une seule mesure, parfois normalisée par rapport aux propriétés optiques du substrat [82])
 - résolue en angle et en polarisation (rarement trouvé dans les publications) [82]
- Des mesures d'ellipsométrie [87]

On peut aussi remarquer que ces mesures optiques sont parfois réalisées à une étape intermédiaire de préparation (avant encapsulation) ou sur l'empilement final. La Figure 1.21 illustre la diversité des caractérisations des propriétés optiques dans le cas d'un film de particules d'argent sur un substrat

de verre. Il est possible de comparer la position du maximum de la résonance pour mettre ces différents articles en perspective mais le maximum de l'amplitude ne peut pas être comparé directement car les données ne sont pas de la même nature.

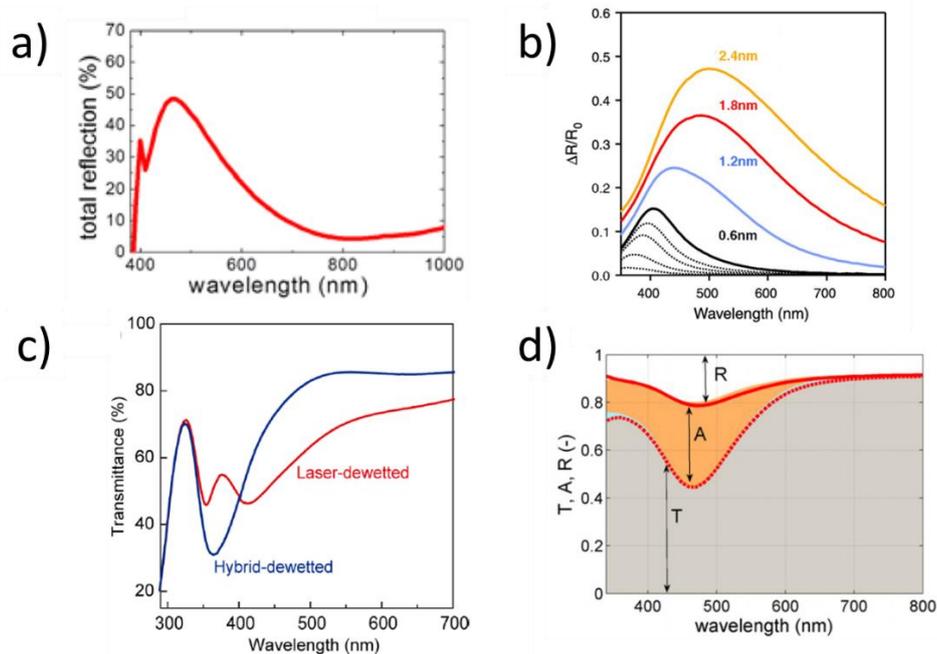


Figure 1.21 : Illustration de la diversité des propriétés optiques mesurées et publiées pour un même système : Ag sur verre. a) Réflexion totale mesurée avec une sphère intégrante. Configuration : particules d'Ag de diamètre moyen 46 nm sur SiO₂ [73] – b) Réflectométrie différentielle. Configuration : croissance d'Ag sur verre (épaisseur nominale de 0.6 nm à 2.4 nm) [88] – c) Transmittance mesurée par spectrophotométrie avec sphère intégrante. Configuration : Ag sur verre (épaisseur nominale 10 nm) de diamètre moyen 48 nm (hybrid dewetted) ou 82 nm (laser dewetted) [83] – d) Réflexion et transmission mesurées par spectrophotométrie avec sphère intégrante. Configuration : Ag sur verre (épaisseur nominale 3 nm) [1]

3.2.4. Comparaison des propriétés optiques

A cause des limites de la caractérisation de la morphologie des films de particules (limites résumées dans la section 3.1 de ce chapitre et détaillées dans le Chapitre 2 section 2.2), les propriétés optiques des films de particules sont très étudiées car elles sont un moyen indirect d'obtenir des informations sur les particules, par l'intermédiaire de modélisations [1, 89]. Au contraire, une partie des publications faisant une analyse de la morphologie du film de particules ne donne pas les propriétés optiques, ce qui s'explique par les objectifs de la publication. Par exemple, les publications étudiant les phénomènes de croissance limitent la caractérisation à la morphologie. Ainsi, le nombre d'articles fournissant à la fois les propriétés optiques et une caractérisation morphologique poussée est limité : l'étude bibliographique des propriétés optiques est limitée à une partie des douzes articles sélectionnés initialement à cause du manque de données.

Etant donné que dans les articles la propriété optique décrite est le plus souvent uniquement la transmission (spéculaire ou totale, cela varie dans les articles), nous estimons l'absorption comme $A=1-T-R_{am}$, où R_{am} est une valeur de réflexion estimée en prenant uniquement la réflexion à l'interface air/milieu.

La Figure 1.22 montre les résultats de l'étude bibliographique sur les propriétés optiques des couches de particules d'argent, en fonction des propriétés de morphologies déjà déterminées dans la section 3.1. La valeur estimée de l'amplitude d'absorption est tracée en fonction de l'épaisseur nominale d'argent, du diamètre équivalent et de la densité de particules.

Nous pouvons réaliser les observations suivantes :

- L'amplitude de l'absorption augmente avec la quantité d'argent
- Un maximum d'absorption semble être atteint à 60%. Une partie de la lumière incidente est réfléchiée à l'interface avec le milieu et les particules ne couvrant pas toute la surface, cela peut laisser passer une partie de la lumière. Dans les publications étudiées, le remplissage surfacique maximal observé est de 61% pour un film composé de particules isolées.
- Une même quantité d'argent peut résulter en une absorption différente, selon le milieu et selon le couple diamètre-densité auquel elle correspond. Notamment, comparons les deux empilements avec 3 nm d'épaisseur nominale : l'un conduit à 60% d'absorption pour un couple diamètre-densité de (16 nm et $1,8 \times 10^3 \mu\text{m}^{-2}$) encapsulé dans Si_3N_4 tandis que l'autre conduit à 30% d'absorption pour un couple diamètre densité de (23 nm et $5,2 \times 10^2 \mu\text{m}^{-2}$) déposé sur SiO_2 .

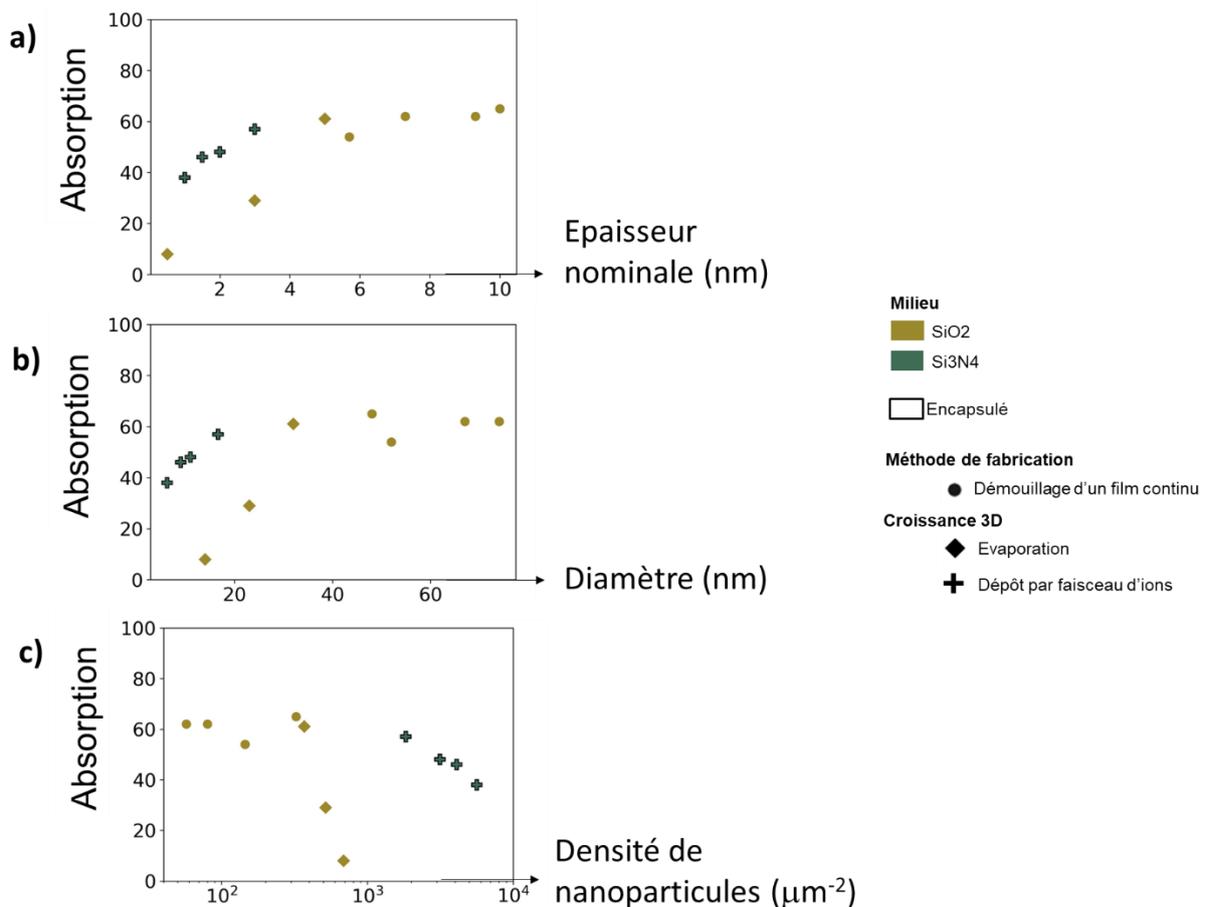


Figure 1.22 : Etude bibliographique. Amplitude du pic d'absorption en fonction de l'épaisseur nominale (a), du diamètre équivalent moyen (b) et de la densité de nanoparticules (c) pour différentes méthodes de fabrication des couches avec des particules d'Ag [80, 83, 84]

4. Modélisation électromagnétique d'un film de particules séparées

La modélisation d'un film de nanoparticules séparées dans un empilement nécessite de modéliser 3 niveaux : la réponse optique de la particule seule, la réponse optique d'un film de particules (interactions entre particules) et la réponse optique d'un film de particules dans un multicouche (interactions avec les interfaces).

Dans la partie 1, nous avons vu comment la résonance d'une particule unique peut être modélisée et nous avons montré que la résonance de la particule dépend de sa forme, de sa taille et de son environnement. L'environnement de la particule englobe l'effet d'interactions avec les autres particules et l'interaction avec le milieu de la particule (matrice hôte et interfaces).

Comme montrés dans les exemples des sections 2.1 et 2.2 et comme ce sera aussi montré dans le Chapitre 2 section 2.2.2, les films de particules étudiés obtenus par pulvérisation sont composés de particules avec des formes irrégulières (sphères tronquées/gouttes étalées avec différents degrés d'aplatissement, formes allongées diverses), distribuées en tailles, réparties de façon désordonnée sur le substrat, à des distances de l'ordre de la taille des particules et souvent (très) inférieures à la longueur d'onde. La modélisation réalisant le lien entre la morphologie du film de particules et les propriétés optiques est effectuée en prenant compte la réalité des paramètres du film à différents niveaux de complexité ou d'approximations.

Dans cette partie, nous présentons 4 types de modélisation des propriétés optiques, dont la morphologie du système est analysée avec un différent niveau de précision. Les théories d'homogénéisation, aussi dites de milieux effectifs, utilisent des paramètres moyennés de la morphologie pour modéliser un indice effectif de couche (Figure 1.23-a, section 4.1). La réponse optique du film de particules sphériques peut être déterminée en considérant chacune des particules comme un dipôle (Figure 1.23-b, section 4.2) interagissant avec les autres particules et les interfaces. Les calculs numériques ou les modèles issus de la théorie de la diffusion multiple considèrent les diffusions multiples entre les particules (Figure 1.23-c, section 4.3). Enfin, dans le cadre de la résolution numérique des équations de Maxwell avec un maillage suffisamment fin, le calcul peut être réalisé pour la morphologie qui s'approche le plus à celle des nanoparticules réelles (Figure 1.23-d, section 4.4).

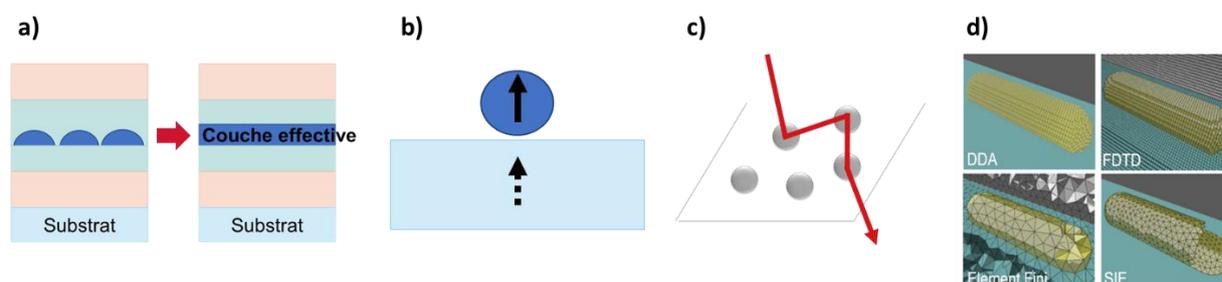


Figure 1.23 : Approches de modélisation d'une couche de particules : a) Modèles de milieux effectifs – b) Particules représentées par un multipôle avec son image dans le substrat – c) Diffusion multiple – d) Résolution numérique

Récemment, l'analyse des propriétés optiques des matériaux contenant des nanoparticules plasmoniques par le deep learning a été mise en évidence [90]. Cette solution est envisageable dans les cas où l'analyse par modélisation reste très compliquée mais qu'il est possible d'accéder expérimentalement à un grand nombre de configurations, qui peuvent être élaborées et caractérisées du point de vue de la morphologie et des propriétés optiques, tel que c'est le cas des échantillons préparés avec un traitement par laser. Notre approche de dépôt magnétron ne permet pas une quantité d'échantillons suffisante pour construire une telle base des données.

4.1. Théories d'homogénéisation : approche moyennée de la résonance dipolaire avec Maxwell Garnett

Les théories d'homogénéisation présentent l'avantage de lier les paramètres moyens de la structuration aux propriétés optiques. Elles peuvent être utilisées sans connaître la structuration exacte du film métallique. Pour cela, et pour leur simplicité d'usage et de calcul, elles ont été beaucoup utilisées pour l'analyse des propriétés optiques mesurées expérimentalement. Parmi les différents modèles de milieu effectif, le modèle de Maxwell Garnett est probablement le plus utilisé pour expliquer les propriétés optiques des milieux nanocomposites [82, 91].

Historiquement, la théorie des milieux effectifs de Maxwell Garnett [92, 93] a été développée pour expliquer les propriétés optiques de milieu bulk contenant des nanoparticules métalliques, par exemple pour des dispersions colloïdales ou du verre contenant des nanoparticules tel que la coupe de Lycurgue.

Le modèle de Maxwell Garnett lie les propriétés optiques à la fraction volumique des nanoparticules dans le milieu et à la permittivité des matériaux. Elle s'applique à un milieu en volume contenant une faible quantité de nanoparticules sphériques de même taille, dont la polarisabilité peut être décrite par la polarisabilité quasi-statique.

En notant la permittivité effective ε_{MG} , la permittivité du métal ε_{np} , la permittivité du milieu ambiant ε_b et la fraction volumique de métal dans le milieu ambiant f_{vol} , le modèle de Maxwell Garnett s'écrit :

$$\frac{\varepsilon_{MG} - \varepsilon_b}{\varepsilon_{MG} + 2\varepsilon_b} = f_{vol} \frac{\varepsilon_{np} - \varepsilon_b}{\varepsilon_{np} + 2\varepsilon_b} \quad (27)$$

$$\varepsilon_{MG} = \varepsilon_b \frac{1 + 2f_{vol}\alpha}{1 - f_{vol}\alpha} \quad (28)$$

$$\text{avec } \alpha = \frac{\varepsilon_{np} - \varepsilon_b}{\varepsilon_{np} + 2\varepsilon_b} \quad (29)$$

L'équation (27) est aussi connue sous le nom de théorie de Clausius-Mossoti ou de Lorenz-Lorentz.

Même si cela est en dehors de son domaine de validité initial, c'est-à-dire un milieu en volume, la théorie de Maxwell Garnett a été appliquée à des films de particules. Le caractère anisotropique de la couche mince peut être pris en compte avec une permittivité effective décrite comme un tenseur [82]. Comme illustré en Figure 1.24, la couche effective décrite par la théorie de Maxwell Garnett

décrit correctement l'existence d'une résonance due au film de nanoparticules d'or [94] mais l'amplitude de la transmittance prédite est très différente de la transmittance mesurée. La différence entre la prédiction du modèle de Maxwell Garnett et les propriétés optiques mesurées est également observée chez [95] et [96].

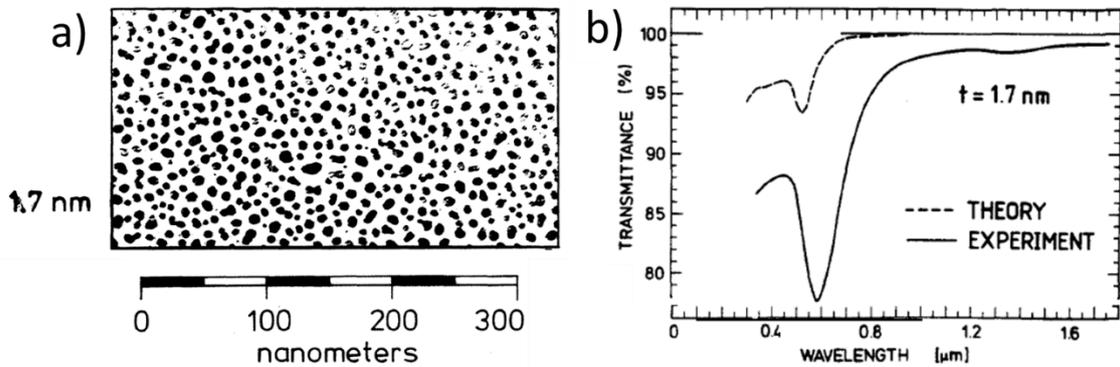


Figure 1.24 : Configuration : Nanoparticules d'or pour une épaisseur nominale de 1,7 nm sur un substrat de verre. a) image TEM – b) Transmittance obtenue expérimentalement (experiment) et avec la prédiction de Maxwell Garnett (theory). Issu de [94]

Dans un milieu réel, les particules sont rarement sphériques et d'une taille identique. Des extensions des théories des milieux effectifs prennent parfois les effets de la forme des particules sur les propriétés optiques [1, 97, 98].

Avec ces extensions, les théories des milieux effectifs peuvent être utilisées pour extraire des caractéristiques morphologiques des films de particules. Dans l'exemple de la Figure 1.25, une fonction « g » représentant la géométrie du système a été introduite dans la théorie Bergman et a été utilisée comme paramètre libre pour ajuster le modèle aux données expérimentales. Le très bon accord entre la modélisation et les propriétés optiques mesurées permet d'extraire une information géométrique sur les particules.

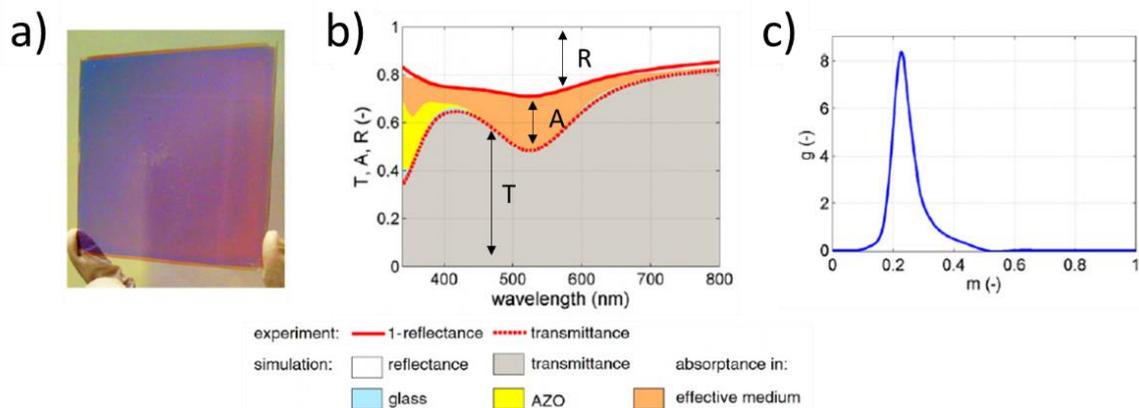


Figure 1.25 : Configuration : Verre / AZO / Ag – a) Photo du film – b) Propriétés optiques mesurées (spectres de transmission T, de réflexion R et d'absorption A) et propriétés optiques calculées avec le modèle de milieu effectif de Bergman avec ajustement des paramètres – c) Fonction de densité spectrale après ajustement des paramètres aux données expérimentales. Adapté de [1]

Les théories des milieux effectifs prennent rarement en compte les effets d'interactions avec des interfaces ou l'effet de l'interaction entre les particules. Même si certains modèles prennent en compte les interactions dipolaires [99, 100], leur utilisation n'est pas répandue dans la littérature.

Les théories des milieux effectifs nécessitent de choisir une épaisseur pour la couche effective, ce qui peut être délicat à trancher lorsque la hauteur des particules n'est pas connue ou que les particules sont à l'interface entre deux milieux.

4.2. Représentation multipolaire des particules

Une autre façon de modéliser un ensemble de nanoparticules est une approche multipolaire. La modélisation d'un film de particules peut consister à remplacer chacune des particules par un dipôle ou un multipôle effectif les représentant, ce qui permet de prendre en compte l'interaction des particules avec le substrat et les interactions entre particules. Nous allons présenter dans un premier temps le modèle de Yamaguchi, qui prend en compte les interactions à l'ordre dipolaire, puis dans un deuxième temps un modèle qui permet de prendre en compte les interactions à des ordres multipolaires.

Le modèle de Yamaguchi [41] considère chaque particule comme un point dipolaire et se place dans l'approximation quasi-statique. Afin de décrire l'interaction de la particule avec le substrat, le modèle de Yamaguchi introduit la notion de dipole image, c'est-à-dire le dipole induit dans le substrat par la particule. Ce dipole image modifie la réponse de la particule via des interactions dipolaires. Le modèle de Yamaguchi est analytique et limité au cas de particules très éloignées et réparties périodiquement selon une maille carrée. Le schéma de la Figure 1.26 représente la particule et son image dans le substrat.

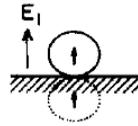


Figure 1.26 : Vue schématique du moment dipolaire de la particule sur un substrat avec son image, issu de [41]

La réponse d'une telle couche de nanoparticules n'est pas la même selon la direction parallèle \parallel ou perpendiculaire \perp au substrat. Avec la permittivité de la particule ϵ_{np} , la permittivité du milieu ambiant ϵ_b , la permittivité du substrat ϵ_s , le rayon de la particule a et la distance entre la particule et le substrat Λ , la polarisabilité α_i d'une particule calculée avec le modèle de Yamaguchi s'écrit :

$$\alpha_i = \frac{4}{3}\pi a^3 \frac{\epsilon_{np} - \epsilon_b}{\epsilon_b + L_i[\epsilon_{np} - \epsilon_b]} \quad \text{avec } i = \parallel, \perp \quad (30)$$

$$L_{\parallel} = \frac{1}{3} + \frac{1}{24} \frac{\epsilon_b - \epsilon_s}{\epsilon_b + \epsilon_s} \left(\frac{a}{\Lambda}\right)^3 \quad (31)$$

$$L_{\perp} = \frac{1}{3} + \frac{1}{12} \frac{\epsilon_b - \epsilon_s}{\epsilon_b + \epsilon_s} \left(\frac{a}{\Lambda}\right)^3 \quad (32)$$

On retrouve l'expression d'une particule sphérique seule dans le cas limite $\lim_{\Lambda \rightarrow \infty} \alpha_i$.

Dans la Figure 1.27, nous illustrons l'impact du substrat sur la section efficace d'absorption d'une particule, à partir d'un calcul avec le modèle de Yamaguchi. Dans la Figure 1.27-a, nous traçons la section efficace d'absorption calculée avec l'équation (18) d'une particule dans l'air située à une distance de 5 nm d'un substrat de verre supposé non absorbant ($\epsilon_s = 2,25$) pour le cas parallèle ou perpendiculaire au substrat et nous la comparons à la réponse optique d'une particule dans un milieu environnant homogène correspondant à l'air ($\epsilon_b = 1$) ou à celui du substrat ($\epsilon_s = 2,25$). De même, dans la Figure 1.27-b, nous étudions la réponse optique parallèle ou perpendiculaire à la couche d'une particule dans un milieu de fort indice ($\epsilon_b = 4$) sur un substrat de verre à la réponse de la particule plongée dans un milieu homogène. La présence d'un substrat distant de 5 nm perturbe légèrement la section efficace d'absorption de la particule : la position de la résonance se rapproche de la position de la résonance si la particule était dans le substrat et l'amplitude de la résonance est augmentée à cause du substrat.

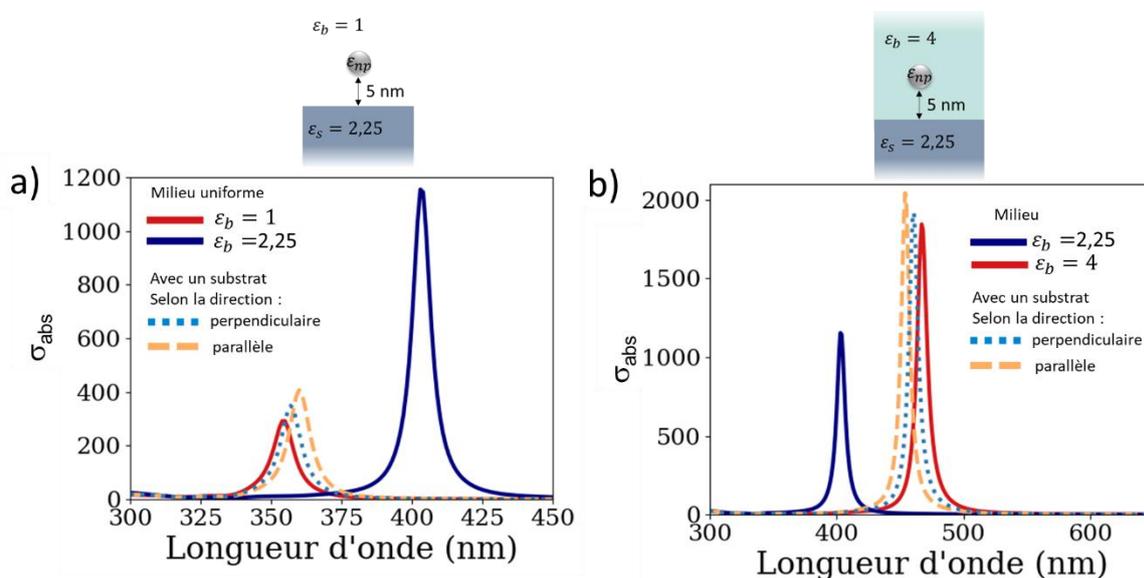


Figure 1.27 : a) particule dans air, ou verre, ou posée sur verre à une distance de 5 nm ; b) particule dans milieu $n=2$, ou verre, ou posée sur verre à une distance de 5 nm

Le modèle de Yamaguchi est basé sur les hypothèses d'une faible densité de nanoparticules, dont la forme est sphérique ou faiblement sphéroïdale. Les limites du modèle de Yamaguchi en terme de forme de nanoparticules (il n'est valable que pour des sphéroïdes) et de la prise en compte de l'interaction entre le substrat et les particules (interaction pour faible densité) sont discutées dans la littérature [100, 101].

La deuxième approche de modélisation a été proposée par Bedeaux & Vlioger [102] et a été pensée pour les films de particules obtenus par dépôt physique en phase vapeur, notamment dans l'objectif de comprendre la croissance des particules sur un substrat [59, 103]. La forme de la particule modélisée doit avoir un axe de symétrie de rotation autour de son axe perpendiculaire au plan du substrat, telle qu'une sphère, une sphère tronquée, un sphéroïde, un sphéroïde tronqué. La particule est réduite à un point multipolaire μ , situé à une certaine hauteur sur cet axe de symétrie (Figure 1.28-a). L'interaction avec le substrat est prise en compte via l'introduction du point multipolaire

image μ' de la particule dans le substrat (Figure 1.28-a). Les interactions multipolaires entre les particules et avec le substrat sont prises en compte à l'ordre quadripolaire au maximum et dans l'approximation quasi-statique. Le système est numériquement résolu en utilisant une quantité appelée « excess field » pour décrire la réponse de la surface. Le logiciel Granfilm [89] permet de calculer la réponse optique d'une couche de nanoparticules sur un substrat à partir de cette théorie. La Figure 1.28-b illustre l'accord entre le signal de réflectivité différentielle mesuré lors du suivi de la croissance de particules d'argent sur un substrat de MgO et le calcul du logiciel Granfilm. L'ajustement aux données expérimentales permet d'étudier le changement de morphologie de la couche de particules (taille, forme, distance...).

Les travaux récents de la thèse de Sunniva Indrehus [104] ont permis de développer des paramètres supplémentaires dans le code de Granfilm tels que la possibilité de modéliser une distribution en taille et en forme et une répartition aléatoire des particules. Cependant, des limites existent pour l'utilisation de ce code pour un empilement de particules : le substrat et superstrat sont semi-infinis, il n'est pas possible de considérer des interfaces multiples, et en conséquence le milieu environnant doit être non absorbant.

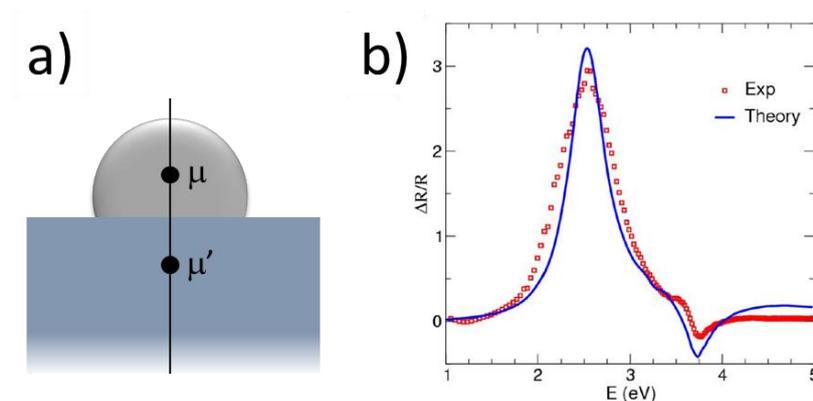


Figure 1.28 : a) Schéma de la représentation d'une particule par un point multipolaire μ situé sur son axe de symétrie et de son point multipolaire image dans le substrat μ' – b) Comparaison entre le calcul de GranFilm dont les paramètres libres ont été ajustés à la mesure expérimentale du spectre de réflectivité différentielle pendant la croissance de particules d'argent sur un substrat de MgO [89]

4.3. Diffusion multiple

Les approches expliquées précédemment sont limitées à l'approche quasi-statique et prennent les interactions entre particules et avec leur environnement de façon simplifiée. Un cadre théorique permettant de ne plus être limité est d'utiliser l'approche de la diffusion multiple. Cette approche a été récemment utilisée pour expliquer l'iridescence provenant d'une couche de particules [44].

La diffusion multiple a déjà été appliquée à l'étude de couches de particules, à la fois pour étudier leurs propriétés optiques [105] et pour étudier la croissance des particules lors du dépôt [106]. Dans ces articles, un modèle analytique a été développé pour un ensemble des particules sphériques coplanaires et de densité faible, remplaçant la couche de particules par un plan dont la réflexion et la transmission traduisent les effets des particules. Ainsi, il est possible d'intégrer ce calcul à une

multicouche. Une extension du modèle permet de prendre en compte une distribution en taille [107].

En Figure 1.29, le spectre de réflexion d'une couche de sphères d'argent de 10 nm de rayon couvrant 5% de la surface du substrat est calculé avec plusieurs modèles, dont le modèle dit CSM (abréviation de 'coherent scattering model' ou modèle de diffusion cohérente en français) obtenu à partir des équations de la diffusion multiple. Le modèle de couche continue (appelé ThF dans le papier et dans la figure) ne représente pas l'effet d'absorption plasmonique. Tandis que les 3 autres modèles présentés dans le papier, notamment le modèle de diffusions multiples (CSM), le modèle des dipôles 2D couplés (2D-DM) et le modèle de Maxwell Garnett (MGM) sont en accord pour ce faible pourcentage de remplissage surfacique. Cependant ces calculs ne sont pas confrontés à des résultats expérimentaux.

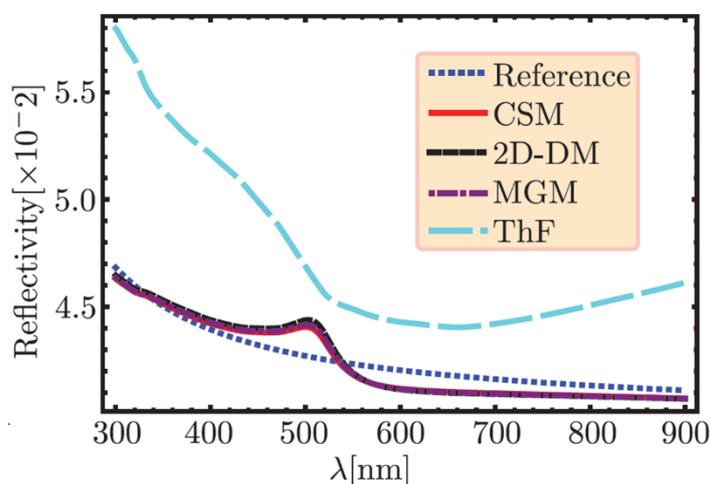


Figure 1.29 : Spectre de réflexion d'une couche de sphères d'argent de 10 nm de rayon couvrant 5% de la surface calculé avec un modèle de couche continue (ThF), un modèle de Maxwell Garnett (MGM) et des modèles analytiques de la diffusion multiples (CSM, 2D-DM). La référence correspond au spectre de réflexion du substrat seul [105]

Le chapitre 4 décrit en détail la théorie de la diffusion multiple et son implémentation numérique pour la modélisation d'un film de nanoparticules.

4.4. Résolution des équations de Maxwell via discrétisation de l'espace et du temps

Afin d'obtenir la réponse optique d'un système de façon rigoureuse, une approche est de résoudre les équations de Maxwell. Les méthodes numériques permettent de décrire un système complexe de façon précise, mais elles nécessitent d'importantes ressources computationnelles, déjà dans le cas d'une seule particule. Une revue des méthodes numérique utilisée en photonique est donnée dans la référence [108]: elle reprend les caractéristiques principales de la DDA (Discrete Dipole Approximation), de la FDTD (Finite Difference Time Domain), des EF (Eléments Finis), de la SIE (Surface Integral Method).

De nombreux exemples de publications utilisent la FDTD pour calculer les propriétés optiques d'une couche de particules, notamment pour étudier l'impact de la taille des particules et de la densité de particules [109] [110]. Par exemple, la Figure 1.30 présente la modélisation d'un film de particules [110]. Les particules sont des sphères tronquées, dont la forme et la taille est calculée à partir de

l'épaisseur nominale selon une loi de croissance issue d'observations empiriques. La modélisation est réalisée pour une répartition aléatoire de particules d'or. Cependant, la convergence des calculs n'est pas détaillée, alors que l'interface du bord de la particule et du substrat génère un effet de pointe qui peut être difficile à faire converger, mais qui n'est pas discuté dans l'article.

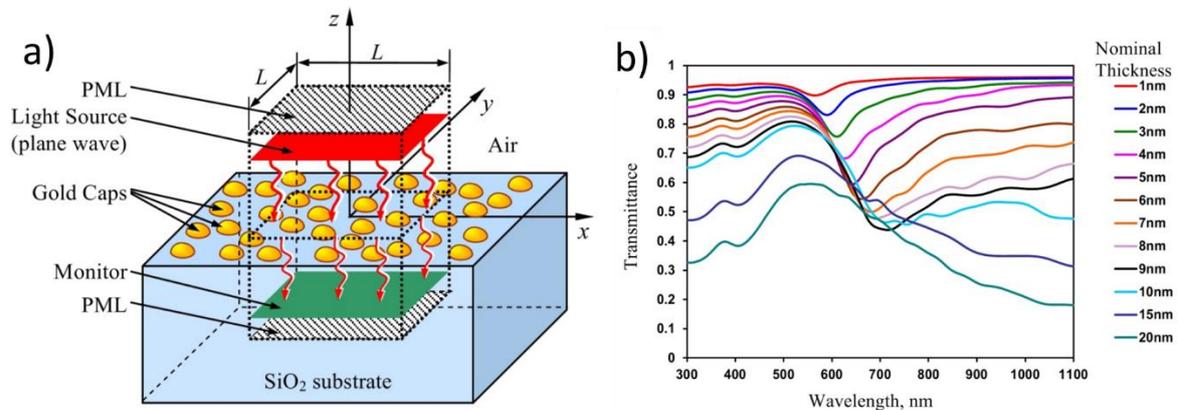


Figure 1.30 : a) schéma du système modélisé – b) Transmittance calculée pour des épaisseurs nominales croissantes. Issu de [110].

4.5. Bilan modélisation

La diversité des approches de modélisation d'une couche de particules plasmoniques sur un substrat ou dans un empilement est le reflet de la richesse physique de ces systèmes. De nombreux phénomènes sont présents en parallèle. La difficulté est d'utiliser un modèle permettant de prédire ces effets, en trouvant un compromis entre la complexité du modèle et la réalité pratique des systèmes. On constate que la simplicité d'usage est souvent primordiale dans le choix du modèle : le modèle simple de Maxwell Garnett est très répandu, bien que son cas d'usage où il est rigoureusement valide soit en réalité limité. Dans de nombreux cas, des paramètres supplémentaires sont utilisés, permettant d'ajuster les prédictions aux résultats expérimentaux. Pourtant, on constate que ces paramètres sont souvent à la même place dans les équations, jouant le rôle de paramètre de dépolarisation, même s'ils n'ont pas toujours ce nom. Alors, leur ajustement prend en compte en même temps tous les effets, qu'ils proviennent de la distribution de la morphologie ou qu'ils proviennent d'effets d'interaction. La confusion dans la littérature, qui ne permet pas clairement d'attribuer les différents effets physiques, vient peut-être de là, puisqu'un seul paramètre effectif peut être interprété de différentes façons.

L'un des paramètres que l'on considère comme difficile à étudier est l'interaction des particules entre elles et avec leur environnement, surtout dans le cas d'une répartition aléatoire des particules. C'est pour cela que cette thèse se concentre sur l'approche de la diffusion multiple et son utilisation dans un cas analytique et avec des calculs numériques. L'objectif n'est pas de fitter les données expérimentales mais d'apporter une compréhension d'impact du couplage sur les propriétés optiques des couches de nanoparticules, afin de déterminer plus précisément les limites de validité des modèles analytiques.

5. Conclusions de l'état de l'art

5.1. Conclusions

Dans un premier temps, nous avons décrit du point de vue de la physique le concept de résonance plasmonique d'une particule unique et les facteurs qui peuvent être utilisés pour moduler la position, l'amplitude et la largeur de la résonance, ainsi que la répartition entre les composantes de diffusion ou d'absorption. Ces facteurs sont la taille et la forme de la particule, le milieu environnant, les particules autour et la présence d'interfaces. L'impact qualitatif de chacun des facteurs pris séparément est connu mais la compréhension de leurs impacts cumulés pour un système expérimental tel que les films de particules étudié est difficile. Dans la deuxième partie, nous avons montré que les films de particules fabriqués par démouillage ou par interruption de la croissance présentent une morphologie complexe, constituée de particules de formes diverses, distribuées en taille et proches les unes des autres.

Dans la troisième partie, à partir d'une sélection d'articles concernant les films de nanoparticules d'argent obtenus par ces deux méthodes de fabrication, nous avons montré que le diamètre des particules et la distance les séparant sont dépendants puisqu'ils sont au premier ordre reliés par l'épaisseur nominale d'argent. A cause de la quantité initiale importante d'argent, les méthodes par démouillage conduisent nécessairement à des particules de taille supérieure à 50 nm. Au contraire, les méthodes par interruption de la croissance permettent de déposer des quantités d'argent très faibles et d'arriver à des particules aussi petites que 8 nm. Le choix de la méthode de dépôt permet d'introduire des paramètres de contrôle, notamment sur le flux et l'énergie des espèces incidentes, permettant de modifier la densité de nucléation ou le temps donné à la réorganisation. De plus, nous avons montré que l'absorption de l'empilement avec un film de particules augmente avec l'épaisseur nominale mais qu'elle sature à 60% à partir d'une épaisseur nominale (> 5 nm). Le contrôle du couple diamètre-densité permet de modifier les propriétés optiques.

Dans la quatrième partie, nous avons décrit les différentes approches de modélisation des propriétés optiques d'un film de nanoparticules de métal. Puisqu'ils se basent sur des paramètres moyens de morphologie, tels que taille de particules et fraction volumique, les modèles de milieux effectifs sont très utilisés pour la modélisation de films expérimentaux. Cependant, les modèles de milieux effectifs ne permettent pas de prendre en compte l'organisation des particules et donc de prédire l'impact sur les propriétés optiques des changements de morphologie, notamment dans le cas de remplissages élevés. La diffusion multiple est une approche qui permet de prendre en compte l'organisation des particules, même à des remplissages élevés.

5.2. Démarche de travail

Dans ce travail de thèse, nous nous intéressons aux propriétés d'un film de nanoparticules déposées par pulvérisation magnétron. En particulier, nous étudions l'empilement AZO-nanoparticules d'Ag-AZO. En effet, l'indice élevé d'AZO permet de décaler la résonance des particules d'argent depuis l'UV dans le visible et l'usage d'une sous-couche et d'une sur-couche identiques facilite l'étude des propriétés optiques du système. Le choix des matériaux et des épaisseurs de l'empilement est justifié plus en détail dans les sections 3.2 et 3.3 concernant AZO et Ag du Chapitre 2.

Afin de mettre en évidence l'impact de la morphologie de la couche sur les propriétés optiques, nous caractérisons complètement nos échantillons, du point de vue de la morphologie et des propriétés optiques (Chapitres 2 et 3). Ensuite, les données de morphologies de la couche de particules sont utilisées comme guide pour les choix de paramètres de la modélisation des propriétés optiques de ces couches (Chapitre 4).

Chapitre 2

Méthodes expérimentales

Techniques d'élaboration par pulvérisation cathodique magnétron et de caractérisation in situ et post dépôt

Ce chapitre présente les aspects techniques de l'élaboration et de la caractérisation des échantillons. Nous présentons les aspects physiques de la préparation des empilements de couches minces et de la croissance des couches minces d'argent ainsi que le bâti de dépôt. Nous détaillons les techniques de mesures in-situ qui ont permis le contrôle fin sur la fabrication de la couche avec des nanoparticules plasmoniques. Différentes stratégies de caractérisation de la morphologie des couches ont été testées mais certaines se sont avérées non-concluantes en vue des petites tailles des nanoparticules (<10 nm en diamètre) et de l'instabilité des particules d'argent non protégées. Les caractérisations typiques des propriétés optiques des empilements et de leurs différents éléments sont également décrits dans ce chapitre. Enfin, nous expliquons les choix des matériaux du nanocomposite fabriqué (argent pour les nanoparticules et oxide de zinc dopé aluminium pour l'encapsulation) et des moyens de contrôle de la morphologie des couches de nanoparticules d'argent.

Sommaire du chapitre

1.	Elaboration des couches minces	55
1.1.	Principe de la pulvérisation cathodique magnétron	55
1.2.	Le bâti de dépôt.....	57
1.3.	Paramètres de dépôt.....	58
2.	Caractérisation des échantillons	60
2.1.	Suivi de la croissance en temps réel.....	60
2.1.1.	Suivi de la croissance des îlots avec la SDRS	60
2.1.2.	Détermination du seuil de percolation avec la mesure de résistivité.....	62
2.2.	Caractérisation de la morphologie des couches nano-structurées synthétisées.....	63
2.2.1.	Techniques de caractérisation de morphologie dans le plan de la surface	64
2.2.1.1.	Imagerie du relief par microscopie à force atomique	64
2.2.1.2.	La microscopie électronique à balayage	66
2.2.1.3.	La microscopie électronique en transmission	68
2.2.2.	Morphologie des nanoparticules perpendiculairement au plan de la surface	70
2.2.3.	Application des techniques de caractérisations à nos couches de particules	71
2.2.3.1.	Accès direct aux particules	72
2.2.3.2.	Couche couvrante conformante.....	73
2.2.3.3.	Comparaison de la résolution en microscopie électronique.....	74
2.2.4.	Etude statistique de la morphologie	76
2.3.	Caractérisation optique.....	78
2.3.1.	Mesure de la réflexion et de la transmission	78
2.3.1.1.	Réflexion/transmission totale	78
2.3.1.2.	Mesures résolues en angle et en polarisation.....	79
2.3.2.	Mesures par ellipsométrie.....	79
3.	Substrats et matériaux	81
3.1.	Sélection des substrats.....	81
3.2.	Propriétés de l'argent.....	84
3.3.	Propriétés de l'oxyde de zinc dopé aluminium (AZO)	85
4.	Contrôle du dépôt	88
4.1.	Calibration de la vitesse de dépôt	88
4.2.	Nécessité de contrôler précisément le temps de dépôt de l'argent.....	89
5.	Bilan.....	91
6.	Annexe.....	92
6.1.	Morphologie de la sous-couche d'AZO selon le substrat.....	92
6.2.	Indice de la silice extrait de la mesure d'ellipsométrie	92

6.3. Paramètres de l'indice expérimental AZO..... 93

1. Elaboration des couches minces

Notre objectif est de fabriquer de manière contrôlée des nanoparticules de métal dans un empilement de couches minces. Les empilements de couches minces peuvent être fabriqués avec des techniques de dépôt physique par phase vapeur (appelées aussi PVD, pour *physical vapor deposition*), telles que la pulvérisation cathodique (appelée aussi *sputtering*), l'évaporation ou la pulvérisation par faisceau d'ions [111]. Le principe des techniques PVD est de mettre en phase vapeur l'espèce à déposer en couche mince. A Saint-Gobain, les empilements de couches minces sont fabriqués par pulvérisation cathodique magnétron. Cette méthode est utilisée à l'échelle industrielle car elle permet de couvrir des grandes surfaces, de plusieurs mètres carrés, à des vitesses de dépôt élevées. En outre, la pulvérisation permet de déposer un grand nombre de matériaux. Grâce à la possibilité d'agir sur de nombreux paramètres procédés, elle permet d'ajuster la composition finale et l'épaisseur des matériaux. Pour obtenir des particules de métal dans l'empilement, nous avons vu dans le Chapitre 1 qu'il est possible d'exploiter la croissance 3D du métal. Pour cette thèse, nous avons choisi la pulvérisation cathodique magnétron pour être proche des conditions industrielles et pour profiter des avantages de cette méthode.

Dans cette première partie, nous présentons le principe de la pulvérisation cathodique magnétron (section 1.1) puis le bâti de dépôt utilisé (section 1.2) et enfin les paramètres de dépôt (section 1.3).

1.1. Principe de la pulvérisation cathodique magnétron

La méthode de fabrication utilisée pour le dépôt des couches est la pulvérisation cathodique magnétron qui consiste à arracher des atomes d'une "cible"² solide à l'aide d'ions très énergétiques issus d'un plasma, afin qu'ils se déposent à la surface du substrat.

Dans une enceinte sous vide, à une pression inférieure à 10^{-6} mbar, un gaz plasmagène est injecté. La différence de potentiel appliquée entre la cathode et l'anode permet d'ioniser le gaz et de former un plasma. Un plasma est un état de la matière constitué d'un mélange d'espèces neutres, d'ions et d'électrons. Les ions positifs du plasma sont attirés par la cible polarisée négativement. Les ions arrivent avec une grande énergie sur la cible, de l'ordre de la centaine d'électron-volt, tel un bombardement. Ils transfèrent leur moment aux atomes de la cible, ce qui va éjecter les atomes suite à des collisions multiples (Figure 2.1-a). En particulier, nous utilisons le dépôt par pulvérisation avec une cathode magnétron avec une alimentation en tension continue (DC). L'adjectif magnétron vient des aimants placés sous la cible générant un champ magnétique qui piège les électrons proches de celle-ci. Les collisions entre les électrons et les atomes de gaz sont alors plus nombreuses, augmentant le nombre d'ions dans le plasma à proximité de la cible et donc la quantité de matière éjectée. Le plasma est plus intense et plus stable avec cette configuration de cathode (le dôme de plasma est visible sur la photo de la Figure 2.1-b). Par son principe de fonctionnement, il est possible de déposer la plupart des matériaux solides non-organiques (métaux, alliages, semiconducteurs, diélectriques tels que des oxydes, nitrures...). Dans le cas d'un dépôt standard (non réactif), c'est à dire en présence exclusive d'un gaz rare tel que l'argon, la nature du matériau déposé en couche

² Le vocabulaire peut paraître contre-intuitif puisque le substrat peut être vu comme la cible de la « cible » (matériau à déposer)...

mince est assez proche de celle de la cible : même si différents phénomènes peuvent intervenir tels que la pulvérisation préférentielle ou la "perte" d'éléments dans la phase gaz (oxygène, azote), le changement de stœchiométrie reste limité. Ce n'est pas le cas des propriétés structurales du matériau déposé étant donné que les ordres à courtes et longues distances sont perdus avec l'atomisation de la surface de la cible.

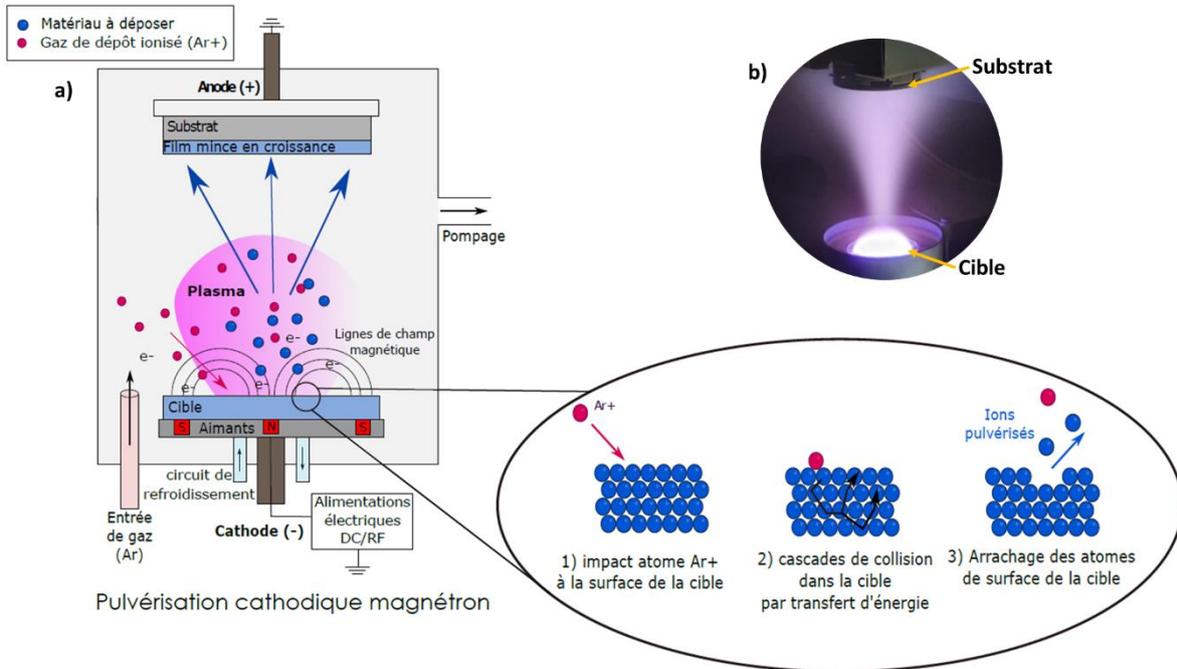


Figure 2.1 : Pulvérisation cathodique magnétron. a) Diagramme du principe du dépôt par pulvérisation cathodique magnétron [112] – b) Photographie d'un dépôt en cours. La forte intensité du plasma près de la cible est visible.

L'énergie et le flux des espèces incidentes à la surface du substrat sont cruciales pour piloter la croissance du matériau souhaité. En pulvérisation, ces caractéristiques des espèces incidentes dépendent de nombreux paramètres de dépôt : nature de la cible, nature du gaz plasmagène, pression pendant le dépôt, puissance appliquée à la cible, mode d'alimentation (DC, RF, pulsé), géométrie du dépôt (distance cible-substrat, orientation du substrat), température du substrat.

Dans notre cas, nous avons agi sur la puissance appliquée à la cible. La puissance de dépôt est liée à la différence de potentiel entre l'anode et la cathode. L'augmentation de la puissance augmente l'énergie des ions du gaz plasmagène et donc l'énergie des espèces pulvérisées.

Avec la pulvérisation cathodique magnétron, les espèces sont éjectées de la cible pour être condensées à la surface du substrat et faire croître une couche. Cette méthode peut être utilisée pour déposer une large gamme de matériaux, dont nos matériaux d'intérêt, l'oxyde de zinc dopé aluminium et l'argent. L'énergie des espèces est modifiable en ajustant les nombreux paramètres de dépôt. L'énergie des espèces est un facteur important de la croissance de la couche sur le substrat, ayant des conséquences sur la microstructure de la couche et donc sur ses propriétés macroscopiques.

1.2. Le bâti de dépôt

Le dispositif de dépôt et d'analyse utilisé, nommé MISSTIC (*Multilayers and Interfaces Sputtered-deposition on STructured substrates and In-situ Characterization*), est composé de trois parties (Figure 2.2) : une chambre de dépôt, un sas d'introduction des substrats et une chambre d'analyse.

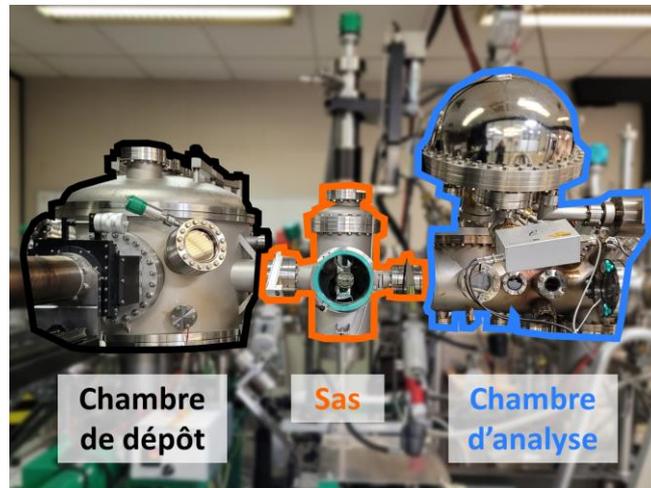


Figure 2.2 : Photo de MISSTIC, composé de : la chambre de dépôt, le sas, la chambre d'analyse

La chambre de dépôt est l'enceinte sous vide où se déroulent les dépôts et comporte plusieurs techniques de mesures en temps réel qui sont détaillées dans la section 2.1. La Figure 2.3 montre la configuration de la chambre de dépôt de MISSTIC. Elle contient 3 magnétons alignés, nommés M1, M2 et M3, pouvant être alimentés par une source continue (DC) ou une source radiofréquence (RF). Chacun des magnétons est refroidi par un circuit d'eau. L'alimentation en gaz, le contrôle du vide, le réglage des alimentations des cibles et l'ouverture des caches de M1 et M3 est réalisé à partir d'une console de contrôle. Le cache de M2 a un contrôle indépendant qui permet de programmer les temps d'ouverture et de fermeture, de façon séquentielle. L'ouverture des caches est réalisée par un système électropneumatique.

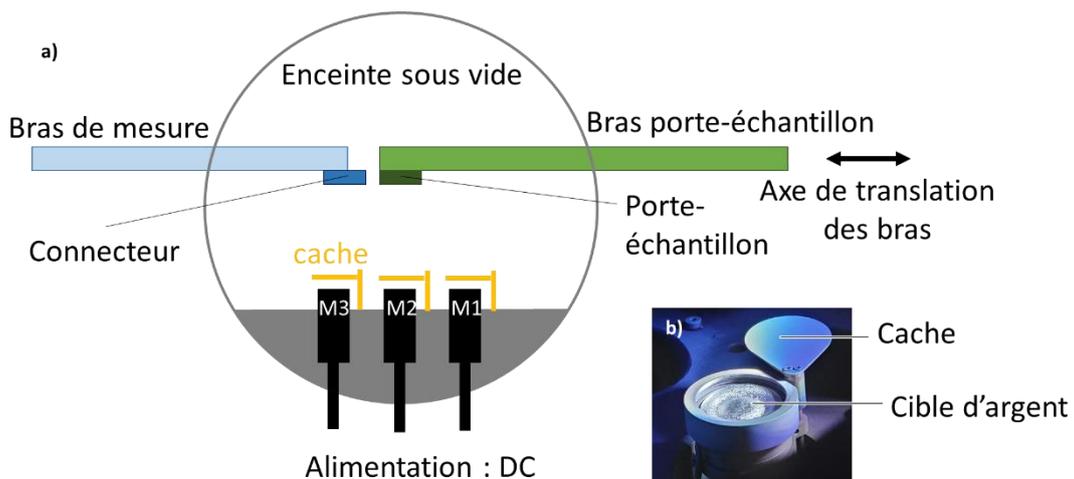


Figure 2.3 : Coupe de MISSTIC (a) selon l'axe des 3 magnétons nommés M1, M2 et M3. Le bras de translation du porte-échantillon (à droite) se déplace et permet de positionner l'échantillon au-dessus du matériau à déposer. Le bras de mesure (à gauche) se translate et se connecte au porte échantillon pour les mesures de résistivité. Les caches permettent de contrôler le temps de dépôt (b)

La chambre d'analyse permet d'avoir accès à des techniques de caractérisation tout en maintenant la couche sous ultravide. Cette particularité de pouvoir analyser le dépôt sans l'exposer à l'atmosphère permet de limiter la contamination, les réactions à l'air ambiant et de continuer ensuite éventuellement le dépôt. Plusieurs instruments sont présents dans la chambre d'analyse, notamment un XPS (*X-Ray Photoelectron Spectrometry*, spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X). L'XPS est une technique d'analyse chimique semi-quantitative de la surface des matériaux, intégrant une profondeur restreinte à quelques nanomètres. Nous avons eu recours à cette technique pour notamment contrôler la présence de certains éléments. Cet usage a été restreint durant la thèse, la technique ne sera pas donc pas plus détaillée ici. Le dispositif n'est pas automatisé, les séquences de dépôt et d'analyse doivent être réalisées manuellement. Les échantillons sont déplacés d'une zone à une autre à l'aide de bras mécaniques contrôlés manuellement.

La pression initiale avant le dépôt est liée à la propreté de la chambre, en particulier des parois internes. La présence d'eau, de pollutions (hydrocarbures...), d'une fuite dans le bâti font augmenter cette pression. Ces pollutions peuvent interagir avec les matériaux en cours de dépôt, elles sont donc à éviter. C'est pourquoi, la pression de la chambre de dépôt avant chaque étape de dépôt doit être au maximum de 10^{-7} mbar.

Le vide dans l'enceinte est obtenu à l'aide d'un système de pompes primaires et secondaires. La pompe primaire est une pompe à huile, adaptée pour un pompage jusqu'à 10^{-3} mbar. La pompe secondaire est une pompe turbomoléculaire qui permet d'obtenir des vides de 10^{-8} à 10^{-9} mbar. La pression dans l'enceinte est contrôlée par l'ouverture d'une vanne ajustant la perte de charge au niveau du pompage.

1.3. Paramètres de dépôt

Les 3 matériaux utilisés sont l'argent, l'oxyde de zinc dopé aluminium et le titane. Pour chacun, les paramètres de dépôt sont résumés dans le Tableau 3. Les caractéristiques des cibles sont les suivantes :

- Ag : diamètre 50,8 mm, épaisseur 3 mm, pureté : 99.99% (Neyco)
- AZO : ZnO/Al 98/2% pds, diamètre 50,8 mm, épaisseur 3 mm, pureté : 99.99% (Neyco)
- Ti : diamètre 50,8 mm, épaisseur 3 mm, pureté : 99.99% (Neyco)

La pression de vide avant chaque dépôt est de l'ordre de 10^{-7} - 10^{-8} mbar.

Cible	Position	Distance cible-substrat	Puissance de consigne	Gaz			Vitesse de dépôt (nm/s)
				Nature	Débit	Pression	
Ag	M2	148 mm	50 W	Ar	50 sccm	2 μ bar	0,54
			10 W	Ar	50 sccm	5 μ bar	0,12
AZO	M1	117 mm	50 W	Ar	50 sccm	2 μ bar	0,16
Ti	M3	117 mm	50 W	Ar	50 sccm	2 μ bar	0,07

Tableau 3 : Paramètres de dépôt des matériaux

Les conditions de dépôt choisies pour chaque matériau correspondent aux conditions de dépôt standard utilisées dans ce bâti, permettant un plasma stable et une vitesse de dépôt suffisamment faible pour maîtriser l'épaisseur déposée avec l'ouverture et la fermeture des caches.

Dans le cas de l'argent, nous avons choisi la puissance minimale de 50 W utilisée dans les travaux précédents [60] pour contrôler au mieux la quantité d'argent et assurer un suivi temporel précis du dépôt. Nous avons diminué la puissance de dépôt à 10 W pour ralentir le dépôt, ce qui a nécessité d'augmenter la pression à 5 μbar pour maintenir la stabilité du plasma.

La vitesse de dépôt peut diminuer avec l'usure de la cible alors la calibration de la vitesse est effectuée avant chaque série d'échantillons. A titre d'exemple pour les conditions de dépôt à 50 W, la vitesse de dépôt de l'argent a diminué de 0,54 $\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$ pour une cible neuve à 0,47 $\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$ pour une cible en fin de vie.

2. Caractérisation des échantillons

L'interruption de la croissance de l'argent au bon moment pour obtenir des nanoparticules nécessite de connaître les étapes de croissance. Le dispositif de dépôt permet de suivre certaines caractéristiques durant la croissance car il est équipé de systèmes de mesures en temps réel, décrits dans la section 2.1. Ces derniers renseignent sur les étapes de croissance, ce qui permet ensuite de fabriquer un empilement AZO-nanoparticules d'Ag-AZO.

Nous cherchons à étudier le lien entre la morphologie des particules (taille, forme, densité) et les propriétés optiques de l'empilement complet. D'une part, nous avons évalué différentes méthodes d'analyse pour déterminer celle qui permet de connaître le plus efficacement la morphologie de la couche de particules, ce qui est décrit dans la deuxième partie. D'autre part, nous avons caractérisé les propriétés optiques avec différents instruments, décrits dans la troisième partie.

2.1. Suivi de la croissance en temps réel

Nous avons vu qu'un métal croissant en 3D traverse plusieurs stades (Chapitre 1 section 2.1). Ces stades sont associés à des changements notables et mesurables de propriétés optiques et de résistivité. Nous utiliserons deux des méthodes de suivi de la croissance de la couche en temps réel de notre bâti de dépôt MISSTIC [60] : la SDRS (spectroscopie de réflectivité différentielle de surface) et la résistivité.

2.1.1. Suivi de la croissance des îlots avec la SDRS

Principe de la SDRS

Les îlots métalliques générés lors d'une croissance 3D présentent une réponse plasmonique sensible à leur morphologie et à leur organisation. La variation au cours du temps de la réflectivité de la surface de l'échantillon pendant le dépôt de métal permet de suivre la formation et l'évolution des îlots métalliques à la surface du substrat. En particulier, la représentation différentielle des spectres sert à mettre en évidence leurs fines variations. Le calcul de la réflectivité différentielle (33) est obtenue par la comparaison de la réflectivité au cours du temps $R(t)$ avec la réflectivité avant le début du dépôt $R_0 = R(t = 0)$.

$$\frac{\Delta R}{R}(t) = \frac{R(t) - R_0}{R_0} \quad (33)$$

Lors de la croissance, les îlots évoluent en taille et en forme, ce qui modifie l'amplitude, la position et la largeur du pic d'absorption plasmonique. Pour obtenir la réponse des plasmons parallèle et perpendiculaire au substrat, la mesure de la réflectivité est généralement effectuée avec un angle d'incidence différent de la normale. De plus, à l'angle de l'incidence proche de l'angle de Brewster (généralement autour de 60° pour les diélectriques), la réflectivité du substrat en polarisation p est très faible. Les petites modifications du spectre de réflectivité sont alors plus visibles.

La réflectivité en polarisation s (perpendiculaire au plan d'incidence, i.e. parallèle au substrat) renseigne uniquement sur la réponse plasmonique dans le plan parallèle au substrat. La réflectivité

en polarisation p donne une information sur la réponse à la fois parallèle et perpendiculaire au substrat. L'exemple en Figure 2.4 montre les spectres différentiels pour des particules d'argent croissant sur SiO₂. [59]. Pour ce système, comme montré avec les pictogrammes, les résonances plasmons correspondants à l'excitation parallèle au plan du substrat se voient sur les spectres de réflectivité différentielle en polarisations s et en p comme un pic entre 3 et 3,8 eV, dont le maximum varie avec l'épaisseur du film déposé. La résonance plasmon correspondant à l'excitation perpendiculaire au plan du substrat donne un creux à 3,8 eV.

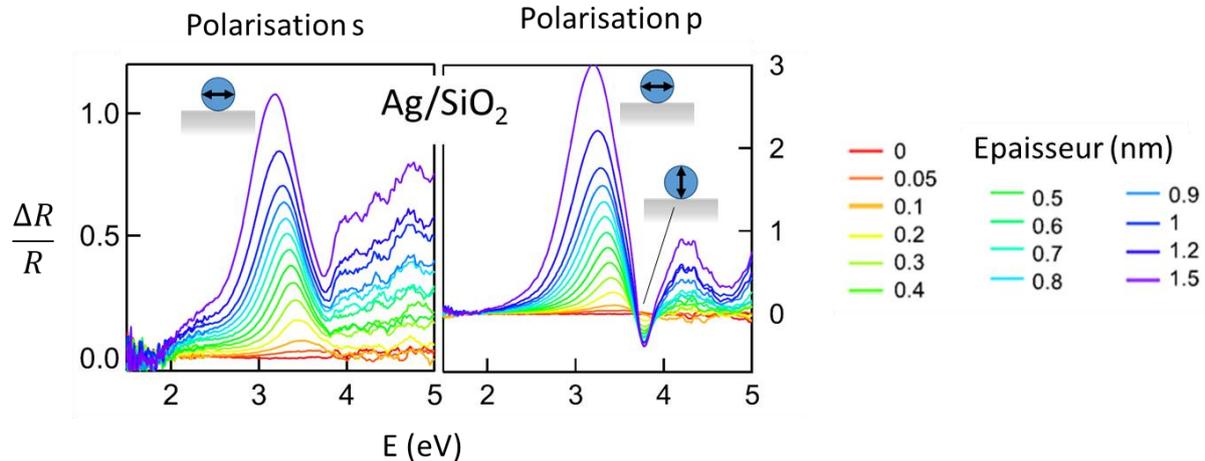


Figure 2.4 : Spectres de réflectivité différentielle acquis en polarisation s (gauche) et en polarisation p (droite) pendant la croissance d'argent sur un substrat de silice. L'épaisseur nominale du dépôt d'argent est indiquée par la couleur en légende. Adapté de [59].

Configuration expérimentale

Dans notre cas, la position des hublots permet un angle d'incidence de 45° par rapport au substrat. Le dispositif optique est supporté par deux bras optiques de part et d'autre de la chambre, inclinés à 45° par rapport au substrat (Figure 2.5). Le faisceau incident est émis par une source UV-visible deutérium-halogène AvaLight-DHS (Avantes) et transporté par des fibres optiques (fibre UVIR, gamme 200-2500 nm, Avantes) jusqu'à l'axe du bras optique. Une partie du faisceau incident est directement dirigée vers le spectromètre pour détecter les variations d'intensité de la lampe au cours du temps. Dans notre cas, les temps d'étude sont inférieurs à 1 minute donc la dérive de la lampe est négligeable. L'autre partie du faisceau est collimaté en sortie de fibre par une lentille convergente (UV grade fused silica, NA 0.22, f=8.7mm, D=6mm) puis focalisé sur le substrat par une deuxième lentille convergente (silice fondue de grade UV, focale 200 mm, diamètre 50,8 mm, Thorlabs). Le faisceau traverse le hublot d'entrée, est réfléchi par le substrat et traverse le hublot de sortie. Les deux hublots sont en silice pour être transparents dans l'UV (contrairement aux hublots en verre) et ils ont été équipés d'un système de protection pour limiter l'encrassement dû aux dépôts résiduels. Le faisceau éclaire une surface d'environ 13 mm de diamètre sur le substrat. Après le hublot de sortie, le faisceau est recollimaté par une lentille identique à celle du faisceau incident. Ensuite, il est séparé en polarisation s et p par un prisme de Wollaston et ces deux faisceaux polarisés sont focalisés par des lentilles pour être collectés par deux fibres optiques distinctes. Les 3 signaux optiques (le signal de référence, la polarisation s et la polarisation p) sont enregistrés par un spectromètre à réseau multicanal (Avantes). Les spectres sont acquis via l'intermédiaire du logiciel Avasoft (version 7, Avantes). La gamme spectrale mesurée est entre 200 nm et 1100 nm.

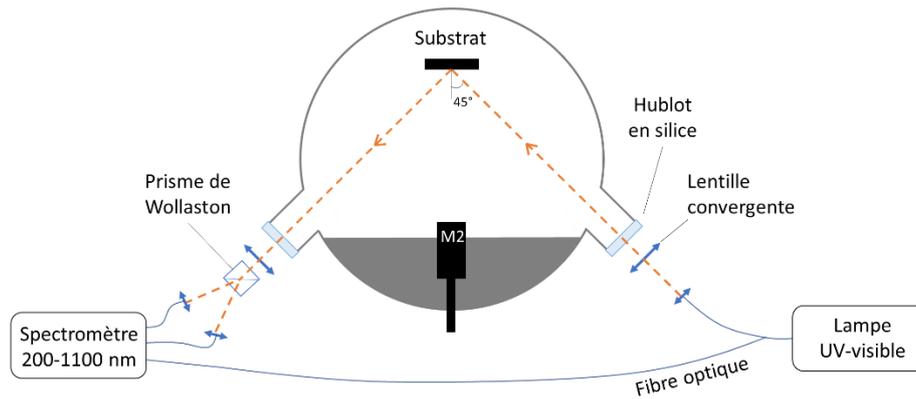


Figure 2.5 : Montage de la SDRS. Le faisceau incident produit par la lampe UV-visible est acheminé par une fibre optique puis il rentre dans l'enceinte sous vide via le banc optique et le hublot de silice. L'échantillon réfléchit le faisceau. Le faisceau sort de l'enceinte, est séparé en deux polarisations par le prisme de Wollaston et est collecté par le spectromètre. Une petite part du faisceau incident est mesuré directement par le spectromètre.

Avec la pulvérisation magnétron, les ilots se forment pendant les premières secondes de dépôt. Pour suivre la formation des ilots, il est alors nécessaire d'avoir une durée d'acquisition très inférieure à la seconde. Nous avons choisi la vitesse d'acquisition la plus rapide du spectromètre qui permet d'obtenir un spectre moyen toutes les 70 ms. Le spectre moyen est obtenu par la moyenne de 25 spectres pour limiter le bruit.

Lors du dépôt par pulvérisation magnétron, on peut supposer qu'une partie de la lumière émise par le plasma peut être collectée par la lentille en sortie du hublot et perturber la mesure [113]. Dans le cas de l'argent, le spectre lumineux est composé de raies étroites provenant des transitions électroniques dans l'argon et dans l'argent. Dans nos conditions de dépôt, à 50 W, la contribution de ces raies aux spectres collectés est négligeable [113].

L'intensité des spectres de réflectivité doit être suffisante pour observer les faibles changements dès le début du dépôt mais ne doit pas saturer le capteur du spectromètre. L'ajout d'un ou deux filtres neutres sur une des polarisations ou sur les deux permet d'ajuster l'intensité du signal pour éviter la saturation. L'intensité est ajustée selon la gamme d'épaisseur nominale étudiée (la couche continue est très réfléchissante) et selon la réflexion du substrat seul (faible sur la silice mais forte sur le silicium).

2.1.2. Détermination du seuil de percolation avec la mesure de résistivité

Lors de la croissance 3D d'une couche métallique, sa résistivité change drastiquement. Au départ, la couche est constituée d'ilots séparés, donc la couche est résistante. Lorsque les ilots se touchent et forment un chemin continu de métal, la couche devient conductrice, sa résistivité chute. L'épaisseur nominale à partir de laquelle la couche devient conductrice est appelé le seuil de percolation.

Dans notre cas, les mesures de résistivité en temps réel nécessitent la création d'électrodes sur la surface du substrat, qui est isolant. Deux électrodes longitudinales d'argent d'épaisseur 200 nm occupant une surface de $31 \times 3 \text{ mm}^2$ sont déposées sur le substrat (Figure 2.6-a). Elles sont espacées de 25 mm. Dans notre configuration, une couche de 5 nm d'AZO est déposée par-dessus les électrodes. Son épaisseur est suffisamment fine pour ne pas perturber la mesure. Le porte-échantillon dispose de 4 connecteurs électriques reliés aux extrémités des électrodes par des fils soudés à la laque d'argent (Figure 2.6-b). Les 4 connecteurs du bras de mesure sont mis en contact

avec ceux du porte-échantillon pour réaliser l'acquisition. La résistance entre les électrodes est enregistrée à une fréquence de 10 Hz avec un outil développé spécifiquement pour cette mesure (société Alciom). La surface entre les électrodes étant proche d'un carré, la résistance mesurée est proche de la résistance de la couche mince R_{\square} en Ω/\square (appelée aussi *sheet resistance*). La résistivité ρ_e , exprimée en $\Omega \cdot \text{nm}$, est le produit de la résistance de la couche mince par l'épaisseur nominale de la couche h_n :

$$\rho_e = R_{\square} * h_n \quad (34)$$

Le maximum de la résistivité correspond au seuil de percolation [67-69]. Le graphe de la Figure 2.6-c donne un exemple du comportement de la résistance de couche et de la résistivité.

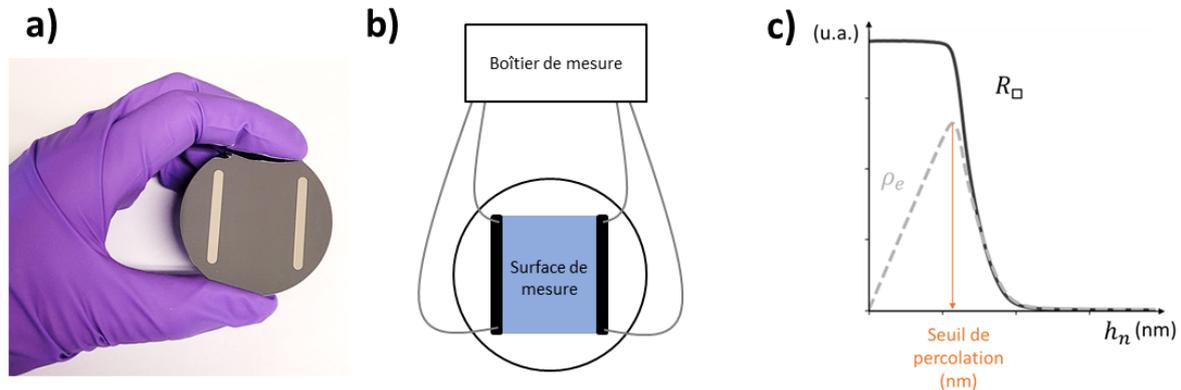


Figure 2.6 : Mesure de résistivité en temps réel. a) Photo d'un wafer de Si avec les deux électrodes d'argent – b) Schéma du circuit et des contacts – c) Illustration type du signal de résistance et résistivité en fonction de l'épaisseur nominale. Le seuil de percolation est choisi comme l'épaisseur pour laquelle la résistivité est maximale.

Le bâti utilisé permet de réaliser des mesures en temps réel lors de la croissance de l'argent. Ces mesures renseignent sur les processus de croissance des couches minces, soit par les propriétés optiques (mesures de réflectométrie différentielle SDRS), soit par les propriétés électriques (mesure de la résistivité). La SDRS donne des informations sur les premiers stades de croissance de l'argent, c'est-à-dire sur la nucléation, la croissance des ilots et la coalescence. La résistivité permet de connaître le seuil de percolation, c'est-à-dire l'épaisseur nominale à partir de laquelle la couche devient conductrice.

2.2. Caractérisation de la morphologie des couches nano-structurées synthétisées

Nous avons vu dans la revue de la littérature sur la génération de nanostructures que différentes techniques peuvent être utilisées afin d'étudier la morphologie d'une couche de nanoparticules (Chapitre 1 section 3.1.1). Nous nous sommes inspirés de ces techniques pour développer nos propres protocoles qui permettent d'accéder aux paramètres clés de morphologie de nos systèmes, que sont la densité de nanoparticules, leurs dimensions dans les 3 directions de l'espace et la distance entre les nanoparticules. Dans cette section, nous donnons plus de détails sur les techniques d'analyse de la morphologie et sur leurs usages dans la bibliographie afin de nous guider dans l'évaluation de ces techniques, compte tenu de la taille réduite visée ($\sim \text{nm}$) des nanoparticules et le besoin d'un accès assez rapide aux résultats.

Nous commençons par décrire les techniques d'analyse dans le plan de la surface, d'abord avec la microscopie à force atomique (AFM, section 2.2.1.1) puis avec la microscopie électronique. La microscopie électronique est basée sur l'interaction entre le faisceau d'analyse d'électrons et le film de particules à imager. Le microscope électronique à balayage (MEB, section 2.2.1.2) génère une image à partir des électrons renvoyés du même côté que le faisceau incident tandis que le microscope électronique à transmission (TEM, section 2.2.1.3) génère une image à partir des électrons transmis à travers le film de particules et son substrat. Nous abordons dans un second temps les techniques d'analyse selon l'axe perpendiculaire à la couche (section 2.2.2). La démarche suivie pour l'utilisation de ces techniques pour nos échantillons sera décrite dans la section d'après.

Les acquisitions avec l'AFM ont été réalisées par l'auteur de cette thèse. Les observations au MEB et au TEM ainsi que la préparation de la lame mince avec le FIB sont des prestations auxquelles l'auteur a assisté.

2.2.1. Techniques de caractérisation de morphologie dans le plan de la surface

2.2.1.1. *Imagerie du relief par microscopie à force atomique*

Principe

Le microscope à force atomique permet d'imager le relief d'une surface par l'intermédiaire de l'interaction entre une pointe placée sur un cantilever et la surface sondée. En mode contact, la pointe est déplacée le long de la surface : elle monte et descend en accord avec le relief de la surface, afin de maintenir constante la déflexion du cantilever. En effet, la rétroaction utilise la déflexion du cantilever qui est suivie à l'aide de la réflexion d'un faisceau laser focalisé sur le miroir placé en face arrière de la pointe vers une photodiode 4 segments. Dans notre cas, l'acquisition a été réalisée en mode tapping : le cantilever avec la pointe oscille à sa fréquence de résonance et l'amplitude d'oscillation est perturbée lorsque la pointe s'approche de la surface. La mesure de cette perturbation permet d'en déduire une valeur locale de la surface selon z , i.e. un relief. Ce mode a l'avantage de limiter le contact entre la pointe et la surface et donc de limiter l'usure de la pointe, permettant de réaliser plusieurs images successives avec la même qualité d'image donc la même résolution.

Intérêt pour les couches nanostructurées

L'AFM est une méthode adaptée à l'étude d'une surface nanostructurée car elle permet de faire des cartographies du relief d'une surface de l'ordre de 200 nm^2 à $20 \text{ }\mu\text{m}^2$. La résolution de l'AFM est de l'ordre de la dizaine de nanomètres en latéral et de l'ordre de $0,1 \text{ nm}$ en hauteur. Le relief d'un film de particules acquis par AFM montre l'emplacement et la morphologie des particules, à la fois dans le plan et en hauteur. La taille réelle des particules doit être estimée en prenant en compte les artefacts liés à la taille de la pointe AFM (Figure 2.7-c), dont le rayon de courbure est en général de 10 nm .

La Figure 2.7-a-b montre un exemple d'étude de nanoparticules d'argent sur un substrat de carbone cartographié par AFM [42]. Le profil de hauteur en Figure 2.7-b montre un relief large de 63 nm , qui

correspond à une particule de taille estimée à 40 nm après déconvolution pour retirer les artefacts liés à la taille de la pointe.

L'acquisition d'images avec l'AFM possède l'avantage de ne pas nécessiter de substrat spécifique et de générer une carte des hauteurs. La carte des hauteurs renseigne à la fois sur la forme latérale et sur la forme en hauteur des particules. Cependant, l'AFM est peu utilisé dans la littérature pour étudier les films à particules obtenus par dépôt physique en phase vapeur car la taille de la pointe limite la précision de la mesure. Dans ces films, la taille des particules étant de l'ordre de 1 à 100 nm, la taille des particules risque d'être surestimée à cause des artefacts liés à la pointe AFM. Par ailleurs, la pointe ne pourra pas distinguer deux particules qui sont séparées d'une distance inférieure à la taille de la pointe car la pointe ne pourra pas descendre dans le creux entre les deux particules. De plus, une partie des travaux récents s'intéresse à des particules encapsulées : ces particules ne peuvent pas être imagées directement car l'AFM est une technique de surface qui nécessite un accès direct au film de particules.

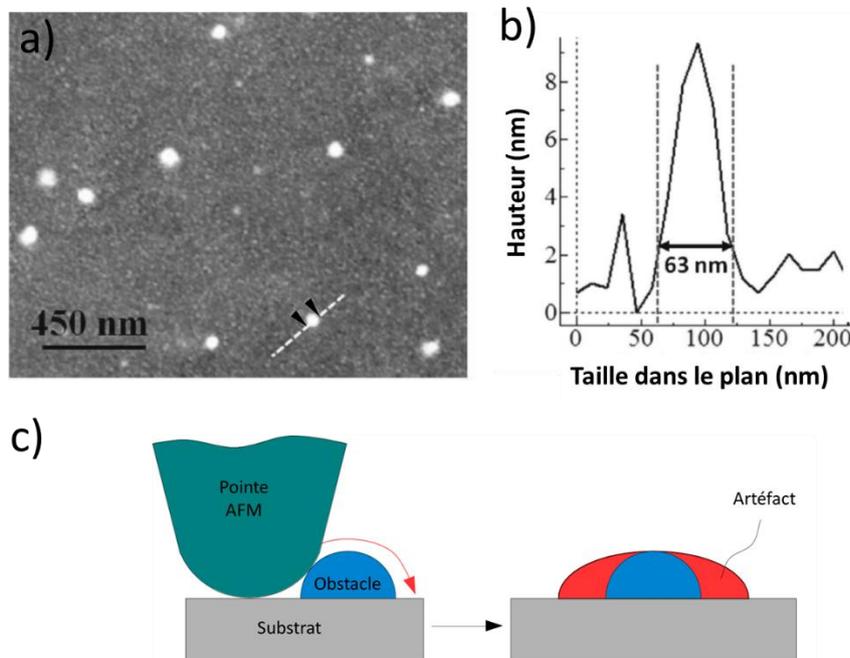


Figure 2.7 : a) Cartographie AFM de nanoparticules d'argent sur un substrat de carbone. Les particules apparaissent en clair – b) Profil de hauteur de la particule mise en évidence par les deux triangles noirs et le trait pointillé sur la cartographie a). a) et b) sont issus de [42] – c) Schéma montrant la provenance des artefacts dus à la taille de la pointe, issu de © [114] CC-BY 3.0

Dispositif utilisé pour nos couches nanostructurées

Les acquisitions AFM sont réalisées avec un ICON (Bruker). Les pointes utilisées sont en silicium avec un rayon de courbure de 10 nm au niveau de l'apex et un miroir en aluminium (Tap300Al-G, BudgetSensors). Leur constante de raideur est de 40 N.m^{-1} ce qui conduit à une fréquence d'utilisation de l'ordre de 300 kHz. Les surfaces imagées font de $0,5 \mu\text{m}^2$ à $5 \mu\text{m}^2$ avec une résolution de $512 \times 512 \text{ pixel}^2$. Les fichiers des cartographies en hauteur sont lus et traités avec le logiciel Nanoscope Analysis (Bruker). Les images présentées dans ce manuscrit sont systématiquement traitées avec la fonction « Flatten » pour retirer les artefacts liés à un décalage suivant la direction de

scan. Pour améliorer la résolution latérale des acquisitions, des essais ont également été réalisés avec des pointes fines SuperSharpSilicon™ (NANOSENSORS™) avec un rayon de courbure de 2 nm.

2.2.1.2. La microscopie électronique à balayage

Principe

Le microscope électronique à balayage permet d'imager la morphologie et la composition élémentaire d'un échantillon à partir de la collecte des électrons résultants de l'interaction entre le faisceau d'électrons incident et la surface de l'échantillon. Le MEB a une résolution latérale pouvant atteindre le nanomètre dans le cas des sources d'électrons à émission de champ (type FEG). L'interaction entre les électrons incidents et les atomes de l'échantillon peut être de différentes natures, conduisant à l'émission d'électrons dans des directions plus ou moins proches du faisceau incident et plus ou moins énergétiques. Les électrons peuvent être collectés du même côté que la source des électrons ou dans le cas d'acquisition en transmission, ils sont collectés de l'autre côté de l'échantillon, si l'épaisseur de ce dernier est suffisamment fine (comme en Figure 2.8-b). Ce dernier mode s'apparente à celui du TEM (qui sera décrit plus loin, en section 2.2.1.3) mais les énergies des électrons incidents restent inférieures à 30kV (contre 80 à 300 kV pour les TEM) ce qui ne permet pas aux MEB disposant d'un analyseur en transmission d'atteindre la résolution atomique comme dans le cas des TEM-STEM.

Les électrons émis du même côté que la source sont les électrons réémis par la surface, correspondant aux électrons secondaires et aux électrons rétrodiffusés. L'intensité des électrons secondaires collectés (SE, *secondary electrons*) est sensible aux variations du relief de la surface. L'intensité des électrons rétrodiffusés (BSE, *backscattered electrons*) dépend elle plutôt du numéro atomique des espèces irradiées, ce qui permet de révéler les contrastes chimiques présents localement à la surface de l'échantillon.

Dans le mode balayage en transmission (MEB-STEM), ce sont les électrons transmis qui sont analysés, à différents angles de déviation. Les électrons transmis n'ayant subi aucune diffusion (élastique ou inélastique), collectés en mode *Bright Field* (BF), génèrent un contraste lié aux variations de densité, d'épaisseur et de masse au sein de la lame mince. Les électrons diffractés, détectés en mode *Dark Field* (DF), génèrent un contraste qui est plutôt lié à des variations concernant des phases cristallines. Les électrons diffusés à grands angles, détectés en mode *High-Angle Annular Dark Field* (HAADF), ont une intensité liée aux variations locales de la nature chimique (contraste du nombre atomique Z). Les détecteurs sont placés à différentes positions pour les 3 modes.

Intérêt pour les couches nanostructurées

Le MEB permet d'imager un film de particules en surface de l'échantillon. La quantité de métal à observer doit être suffisante pour réfléchir les électrons. Cette technique est souvent utilisée pour caractériser la morphologie de particules démouillées à partir d'un film épais d'argent de 10 à 20 nm [73]. Le cas de l'observation d'un film de particules d'épaisseur nominale 0,5 nm présenté en Figure 2.10-a est un exemple où l'épaisseur nominale est très faible [84]. Le MEB présente l'avantage de ne pas nécessiter de substrat particulier. Nous n'avons pas trouvé d'exemple convaincant dans la

bibliographie observant un film de particules encapsulées avec le MEB, car la couche couvrante rend difficile l'observation des nanoparticules [115].

Equipement utilisé pour nos couches nanostructurées

Les images ont été acquises avec un MEB-FEG Scios 2 (FEI-Thermo Fischer Scientific). Il est équipé de différents détecteurs permettant d'acquérir des images SE et BSE ainsi que des images en transmission. Les images SE de surface ont été acquises à 15 kV avec un courant de 50 pA, la surface de l'échantillon placée à plat ou avec une inclinaison pour mieux visualiser un éventuel relief. Les images en transmission ont été acquises à 30 kV à 50 pA en modes Bright Field, Dark Field et HAADF. Ces clichés ont été réalisés à l'aide d'un porte échantillon adapté aux membranes TEM.

L'utilisation d'une membrane fine comme substrat pour nos empilements permet d'améliorer la résolution latérale des images électroniques obtenues par MEB (Figure 2.8). En effet, l'épaisseur limitée à quelques dizaines de nanomètres de la zone irradiée par les électrons incidents réduit l'amplitude en profondeur de la zone d'émission des électrons secondaires et rétrodiffusés. L'amplitude latérale est également réduite ce qui se traduit par une meilleure résolution sur les clichés électroniques obtenus pour des singularités nanométriques présentes à proximité de la surface. Par ailleurs, le contraste relevé pour ces objets surfaciques est moins perturbé par les électrons émis par le substrat.

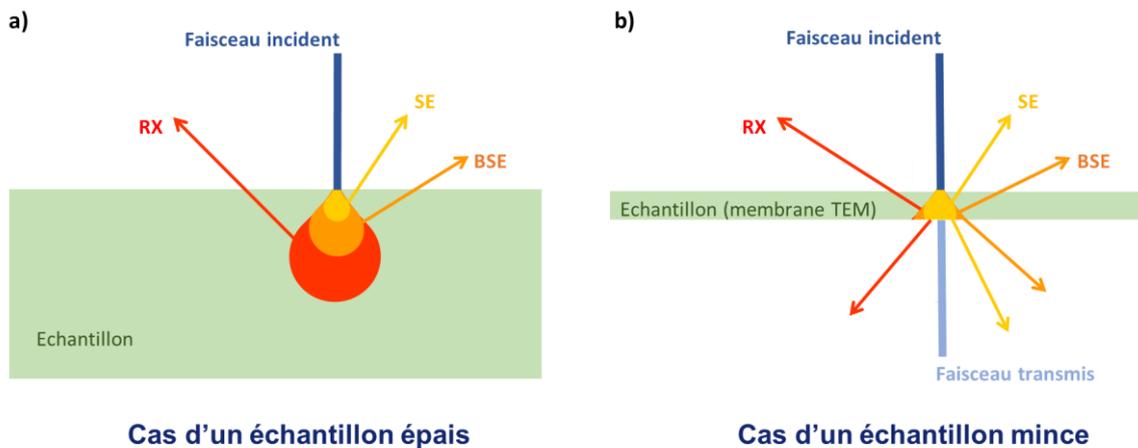


Figure 2.8 : Poire de mesure avec un MEB dans le cas d'un échantillon épais (a) ou d'un échantillon mince (b)

L'équipement retenu pour analyser nos nanostructures dispose également d'un faisceau d'ion focalisé (*focused ion beam*, FIB) qui a été utilisé pour la préparation des lames minces, c'est-à-dire des tranches pour la visualisation en coupe des empilements. La lame mince est réalisée par érosion FIB (Ga, 30 kV-5kV). Pour protéger la surface de l'échantillon autour de la lame mince, le procédé de préparation de la lame mince nécessite le dépôt par IBAD (*ion beam assisted deposition*) d'une couche de platine en surface (couche de 2 μm).

Dans notre système AZO-Ag-AZO, la couche de nanoparticules d'argent est à une distance de l'ordre de 5 nm de la surface de l'échantillon. La proximité de la couche de platine (matériau absorbant car de Z élevé) avec la couche de particules gêne l'observation de la tranche avec une inclinaison, puisqu'elle est opaque au faisceau d'analyse. Pour contourner ce problème, une couche tampon de

carbone a été ajoutée entre la couche AZO-Ag-AZO et la couche de platine. Cette couche de carbone, d'une épaisseur de l'ordre de 37 nm, a été déposée avec dispositif de dépôt par évaporation flash d'une tresse de carbone (Quorum). La Figure 2.9 est une vue en mode transmission HAADF dans le MEB : le substrat, la couche d'étude, la couche de carbone et la couche de platine sont visibles.

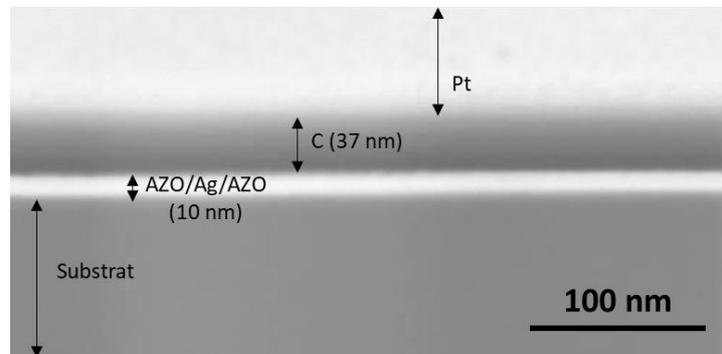


Figure 2.9 : Vue en coupe en mode HAADF (MEB). La couche d'intérêt (AZO/Ag/AZO) est éloignée de la couche de platine par un dépôt de 37 nm de carbone.

Les appareils de microscopie électronique sont souvent équipés d'un spectromètre à rayons X (*energy-dispersive X-ray spectroscopy*, EDS) permettant d'effectuer des cartographies élémentaires. L'énergie des rayons X émis lors de la désexcitation radiative (suite à l'excitation par le faisceau d'électrons incident) est caractéristique de chaque espèce atomique.

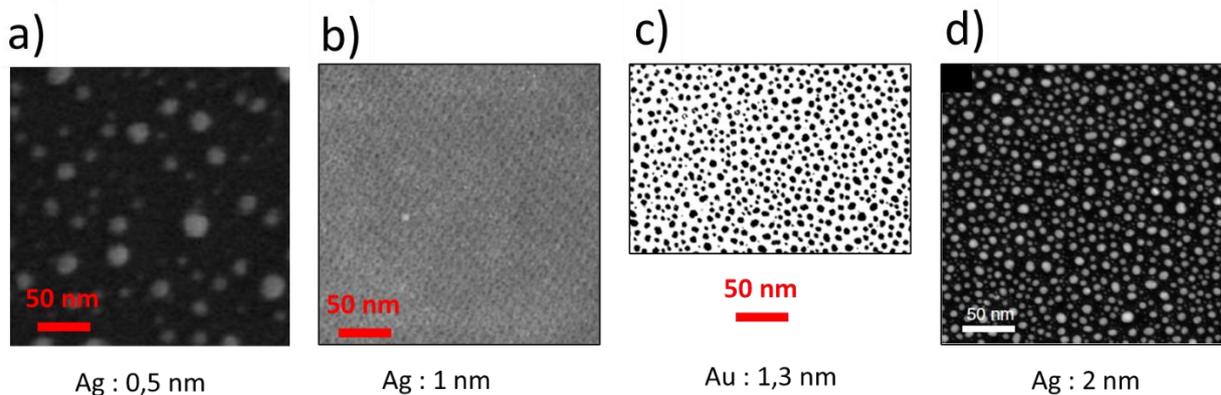


Figure 2.10 : Images au microscope électronique de films de particules. Le texte sous l'image indique le métal et l'épaisseur nominale. a) MEB : Ag sur wafer de Si. Ag apparaît en clair [84] - b) TEM : Dépôt d'Ag sur verre transféré sur un film permettant l'analyse au TEM. Les nanoparticules ne sont pas visibles [85] - c) TEM : Au fixé par un film de C (substrat de verre dissolu). Ag apparaît en noir [116] - d) TEM : Couche triple Si₃N₄-Ag-Si₃N₄ déposée sur membrane de Cu couverte de carbone. Ag apparaît en clair [117]. L'échelle de 50 nm est identique sur chacune des images.

2.2.1.3. La microscopie électronique en transmission

Principe

Le microscope électronique à transmission permet d'imager un échantillon à partir des électrons transmis, soit avec une configuration de faisceau parallèle comme en microscopie optique (mode TEM), soit via le balayage de l'échantillon avec un faisceau convergent (mode STEM). Les électrons incidents possèdent une énergie plus importante que dans le cas du MEB (~200 kV pour le TEM contre 15-30 kV pour le MEB), ce qui permet d'atteindre la résolution atomique. En mode balayage, comme décrit précédemment dans le cas du MEB-STEM (section 2.2.1.2), les 3 modes de collection sont BF, DF et HAADF.

Intérêt pour les couches nanostructurées

Le TEM génère une image projetée du film de particules, à condition que le faisceau d'électrons puisse traverser tout l'échantillon, c'est-à-dire qu'il puisse traverser la couche d'encapsulation ainsi que le substrat. Avant l'apparition des membranes dédiées au TEM, qui sont des substrats transparents aux électrons, le film de particules devait subir des étapes délicates de transfert : il devait être éventuellement consolidé par un film porteur avant d'être séparé de son substrat pour être observé [85, 116] (Figure 2.10-b-c). Le dépôt du film de particules sur les membranes adaptées au TEM permet l'observation de la morphologie du film sans transfert [117] (Figure 2.10-d).

Equipement utilisé pour nos couches nanostructurées

Les clichés STEM ont été réalisés avec un microscope électronique à transmission doté d'une source XFEG et d'un système de correction des aberrations géométriques situé au niveau du module condenseur (TEM, Titan Themis, Thermo Fisher), ce qui lui permet d'atteindre une résolution latérale de 80 pm à 200 kV. Ce microscope comprend différents détecteurs dont celui pour les acquisitions en mode HAADF qui ont été particulièrement utilisées dans notre cas car l'intensité du signal collecté est liée au carré du numéro atomique des atomes. Les zones riches en argent apparaissent claires devant le fond d'AZO et la contribution provenant du contraste de phase est alors réduite. Cet équipement comporte également un système de collection EDX de type Super X à 4 cadrans qui est particulièrement sensible et adapté pour cartographier les éléments de nos systèmes nanostructurés : Ag, Zn, Si, O, N.

Pendant les acquisitions, l'exposition de l'échantillon au faisceau d'électrons a été limitée pour limiter les changements de morphologie sous le faisceau. Le porte échantillon permet un contrôle de l'inclinaison des échantillons.

Retraitement des images

Les progrès technologiques rendent plus accessible et plus pratique l'imagerie de nanoparticules de petites tailles (< 10 nm). Les images du film de particule dans le plan permettent d'obtenir des informations statistiques sur la forme, sur la taille et sur la répartition des particules, notamment via des codes d'analyse d'image sous des langages open source tels que Python (notre code est décrit dans la section 2.2.4) ou de logiciel tels que ImageJ. Bien qu'il soit possible d'estimer la hauteur des particules à partir de l'intensité de l'image dans certains modes d'acquisition appliqués à des cas particuliers [117], ces images dans le plan ne renseignent pas sur la forme en coupe des particules.

2.2.2. Morphologie des nanoparticules perpendiculairement au plan de la surface

Nous avons vu que le rapport d'aspect des particules a un fort impact sur les propriétés optiques (Chapitre 1 section 1.2.7). Pour expliquer les propriétés optiques à partir de la morphologie des particules, il est nécessaire de connaître la forme en coupe et la hauteur des particules étudiées. L'extraction d'informations sur la forme en coupe et la hauteur des particules peut être réalisée avec plusieurs méthodes : l'observation du film avec un angle d'incidence oblique, l'observation d'une tranche du film de nanoparticules ou à partir de résultats obtenus par la technique GISAXS (*Grazing-Incidence Small-Angle X-ray Scattering*).

L'observation du film avec un angle d'incidence oblique au MEB permet de percevoir le relief du film de particule dans le cas de particules situées en surface [17] (Figure 2.11-a). La forme des particules en coupe est bien visible et leur hauteur peut être déterminée.

La vue en coupe d'un film de nanoparticules peut être obtenue à l'aide d'une tranche. La tranche est découpée à l'aide d'un FIB (*Focused Ion Beam*, Sonde ionique focalisée) et est observée au TEM. Les exemples de la Figure 2.11-b-c [1, 80] montrent la forme en coupe et la hauteur d'un film de nanoparticules observés en tranche. La forme des particules est une demi-sphère. Dans l'exemple (a), les deux particules observées sont distinctes. Dans l'exemple (b), le contraste est faible et les particules se superposent. L'exemple (b) est réalisé avec une épaisseur nominale de 2 nm : la quantité d'argent est faible et les particules sont petites, ce qui rend difficile leur observation.

Une autre méthode utilisée pour obtenir des informations perpendiculairement à la surface est le GISAXS qui est une technique implémentée sur Synchrotron pour bénéficier de l'intensité des faisceaux X généré par ces équipements. Cette technique consiste à irradier la surface d'intérêt du substrat avec un faisceau de rayons X monochromatique en incidence rasante de l'ordre de grandeur de l'angle critique et de collecter le rayonnement réfléchi en occultant le faisceau direct. Les hétérogénéités présentes en surface (porosité, nanoparticules dans le cas qui nous concerne dont le contraste Z du métal/diélectrique est suffisant) de l'ordre de quelques nanomètres génèrent des taches de diffusion à proximité du faisceau direct compte tenu des distances en jeu [80] (Figure 2.11-d). L'analyse de ces taches (et des vecteurs de diffusion qui les génèrent) permet d'accéder à des informations statistiques sur la morphologie des nanoparticules (distribution en taille, en forme..) [103] (Figure 2.11-e).

L'observation tiltée ou en tranche permet d'observer la forme en coupe d'un nombre limité de particules. Cela permet de lire l'angle de contact entre la particule et le substrat et de lire la hauteur de la particule, mais cela ne permet pas d'établir des statistiques sur un très grand nombre de particules. Au contraire, les acquisitions GISAXS fournissent une information statistique intégrée sur l'ensemble des particules du film, et elle apporte des éléments de réponse en ce qui concerne la forme des îlots via le recourt à des simulations des figures de diffusion X [118].

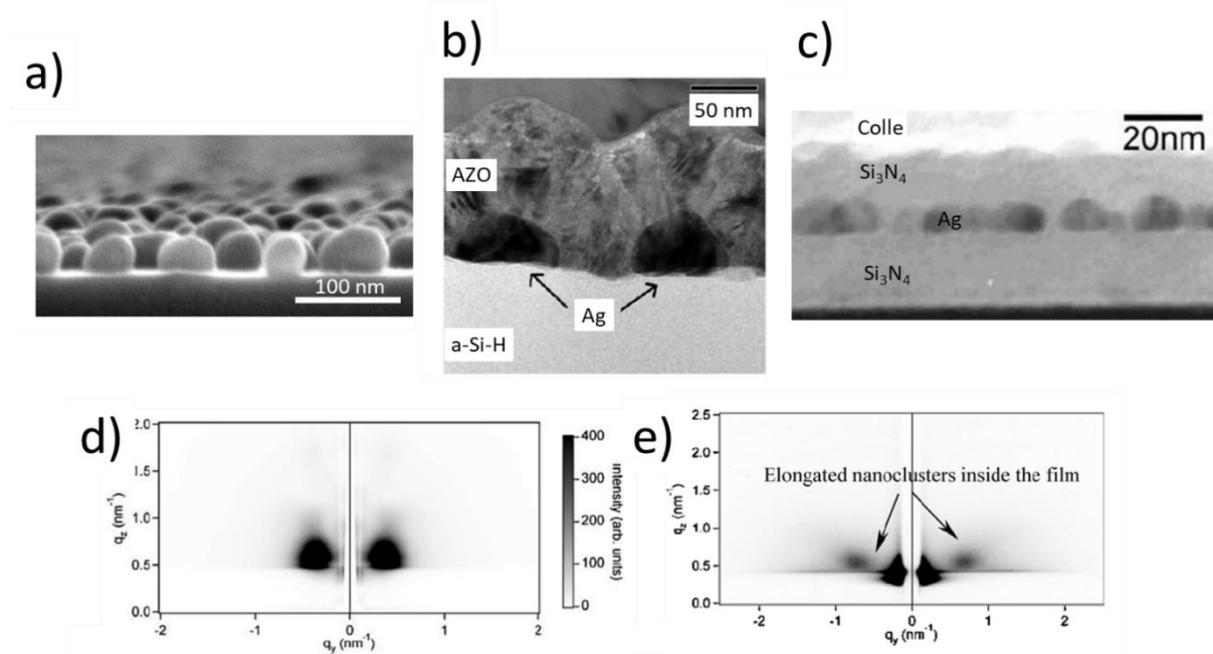


Figure 2.11 : a) Vue tiltée en MEB, issu de [17] – b) Image TEM en tranche d'Ag déposé sur a-Si-H et couvert par AZO [1] – c) Image TEM en tranche d'Ag entre deux couches de Si_3N_4 pour une épaisseur nominale d'Ag de 2 nm – d) GISAXS pour une couche Si_3N_4 / Ag / Si_3N_4 déposée en alternance, formant des particules aplaties telles qu'observées en b (même échantillon) – e) GISAXS pour une couche co-déposée de Si_3N_4 et d'Ag, formant des particules allongées verticalement. c-d-e) sont extraits de [80]

2.2.3. Application des techniques de caractérisations à nos couches de particules

Les informations de morphologie recherchées sont la densité de nucléation de particules, leur taille, leur forme et leur hauteur. De ce que nous avons vu dans le Chapitre 1 en section 2.1.2, les particules d'argent obtenues par dépôt magnétron sont distribuées en taille et en forme et réparties aléatoirement sur la surface : nous avons besoin de suffisamment de particules pour avoir une représentation statistique de leur morphologie. Comme le montre les exemples de la bibliographie (section 2.2.1.3), l'utilisation du microscope électronique en transmission répond à une partie de ces objectifs puisqu'elle permet d'observer les particules et d'extraire la morphologie dans le plan (densité de nucléation, forme et taille dans le plan). Cependant, cette technique est chronophage et coûteuse, c'est pourquoi nous avons testé d'autres protocoles d'analyse afin d'accéder aux informations de morphologie ou à une partie de celles-ci, comme la densité de nucléation à minima.

Dans un premier temps et sur la base des résultats présentés dans la littérature, nous avons caractérisé un exemple représentatif de notre système AZO-Ag-AZO par TEM pour déterminer la morphologie de nos particules. Nous nous servons de cette référence pour évaluer la fiabilité des autres protocoles d'analyse de la morphologie. D'abord, nous avons cherché à imager directement les particules sans couche couvrante. Puis nous avons étudié l'impact de figer les particules avec une couche de Ti oxydée, qui présente l'avantage de pouvoir être déposée en très fine couche, ce qui pourrait permettre d'observer le relief des particules sous-jacentes, si la couche de Ti épouse la forme des particules [60]. Enfin, nous avons comparé les clichés de microscopie électronique acquis par MEB et par TEM pour sélectionner la technique la plus adaptée pour déterminer la taille et la forme des particules d'Ag et la distance entre elles.

2.2.3.1. Accès direct aux particules

Dans notre système AZO-Ag-AZO, la couche couvrante d'AZO de 5 nm masque la morphologie des particules sous-jacente d'argent. Nous avons alors choisi d'observer notre système à une étape intermédiaire de fabrication, c'est-à-dire avant le dépôt de la couche couvrante. Dans ce système intermédiaire AZO-Ag, les particules sont à la surface, ce qui permet de les imager avec une technique de surface telle que l'AFM.

Les images réalisées au TEM (mode STEM-HAADF) et avec l'AFM sont présentées en Figure 2.12. Le cliché de TEM du système AZO-Ag-AZO (Figure 2.12-a) montre des particules de 1 à 10 nm de diamètre pour une densité de 23 000 particules par μm^2 . La carte des hauteurs obtenue par AFM pour les particules d'argent non couvertes (Figure 2.12-b) montre deux populations de nanoparticules : des grosses particules (de diamètre 40 à 50 nm et de hauteur 10 à 15 nm) et des grains (de 15 à 20 nm de diamètre et de hauteur 1 à 2 nm) pour densité totale de particules de l'ordre de 300 particules par μm^2 . Dans la zone entre les grosses particules, les grains détectés pourraient être des grains d'argent ou bien des grains de la sous-couche d'AZO. Etant donné que les grains d'AZO de la sous-couche sont de l'ordre de 8 nm en taille latérale (comme décrit plus tard dans la section 3.3), les grains de 15 à 20 nm de taille latérale peuvent être associés à des particules d'argent.

Le système final AZO-Ag-AZO a une densité de particules beaucoup plus élevée que le système AZO-Ag pour des particules beaucoup plus petites. Dans le cas des particules d'argent non couvertes étudiées par AFM, nous avons fait une série d'acquisition à 30 minutes, 4 heures, 1 jour et 5 jours après la sortie du bâti. Nous avons observé que la densité de particules diminue et que les particules grossissent entre l'acquisition réalisée à 30 minutes et celle réalisée à 4 heures. Ensuite, la morphologie et la densité des particules n'ont plus évolué. Il est alors probable que la mise à l'air rende possible la réorganisation de la couche de particules à la sortie du bâti. Les phénomènes de réorganisation identifiés seront expliqués dans le Chapitre 3 en section 2.

Ainsi, à cause de la réorganisation, la morphologie des particules d'argent non encapsulées observées directement par AFM ne correspond pas à la morphologie du système final.

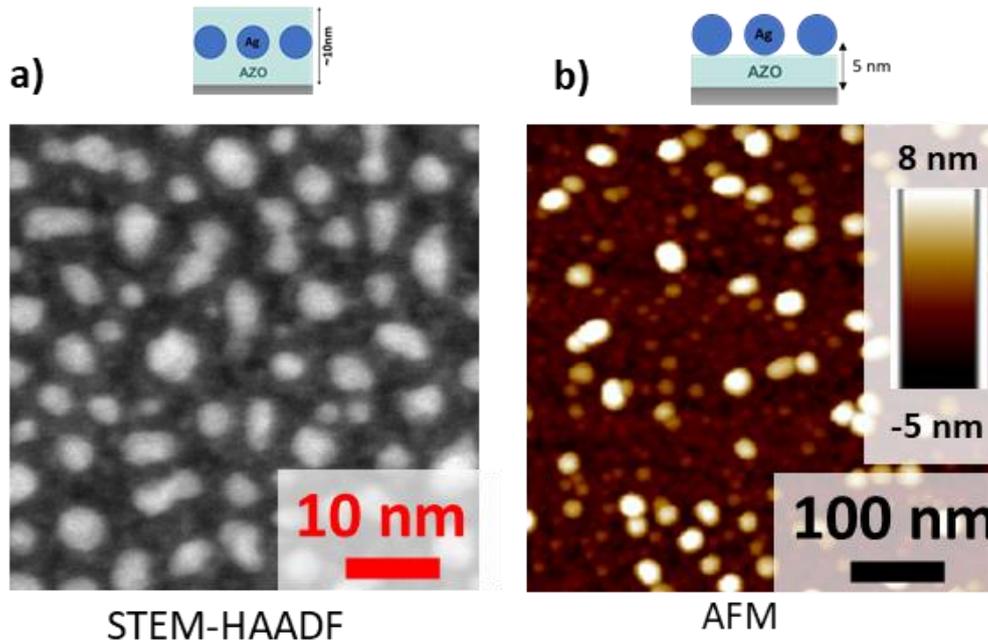


Figure 2.12 : Comparaison des systèmes et des méthodes pour l'étude de la morphologie. a) Nanoparticules couvertes par AZO étudiées au TEM en mode STEM-HAADF. – b) Nanoparticules non couvertes étudiées à l'AFM

2.2.3.2. Couche couvrante conformante

L'étude du système sans couche couvrante a montré la nécessité de couvrir les particules pour les figer. Pour couvrir les particules, nous avons utilisé une couche de titane, qui présente l'avantage de croître en 2D donc qui est continue pour des épaisseurs très faibles. Ce système AZO-Ag-Ti a été choisi en faisant l'hypothèse que la couche de titane déposée est conforme avec les nanoparticules, ce qui permettrait d'obtenir a minima la densité de nucléation et éventuellement leur forme. La fine couche de titane déposée s'oxyde lorsque l'échantillon est exposé à l'air ambiant, à la sortie du bâti de dépôt, comme cela a été vérifié par XPS dans les travaux précédents [60].

Les images du système AZO-Ag-Ti réalisées au TEM (mode STEM-HAADF) et avec l'AFM sont présentées en Figure 2.12. La carte des hauteurs obtenue à l'AFM pour le système avec une couche de TiOx, d'épaisseur 1 nm (Figure 2.13-a) présente des grains uniformes (de diamètre de l'ordre de 10 nm et de hauteur 0,5 à 1 nm). La densité est de l'ordre de 7 000 grains par μm^2 . L'image en microscopie électronique en transmission du même système, avec une couche de 3 nm de Ti (Figure 2.13b), présente des particules distribuées en taille (de 2 à 8 nm de diamètre). La densité est d'environ 48 000 particules par μm^2 .

Les ordres de grandeur de densité et de taille de particules déduits des images AFM et des images TEM sont très différents. La taille des grains à l'AFM, i.e. 10 nm, est similaire à la taille des grosses particules (d'environ 8 nm) présentes sur l'image du TEM. Cependant, l'image du TEM montre la présence de particules de l'ordre de 2 nm entre les grosses particules, qui ne sont pas visibles à l'AFM et qui ne sont pas présentes dans le système AZO-Ag-AZO. La population de petites particules est difficilement décelable au microscope à force atomique à cause la résolution latérale de la technique. Une tentative d'amélioration de la résolution latérale de l'AFM a été faite en utilisant une pointe fine, de rayon de courbure 2 nm, mais l'image était similaire à celle-ci.

De plus, ce n'est pas évident d'interpréter la nature des grains observés à l'AFM. Cela pourrait être le résultat de la conformation de la couche de Ti avec les particules mais cela pourrait aussi être la taille caractéristique des grains cristallisés de titane oxydé.

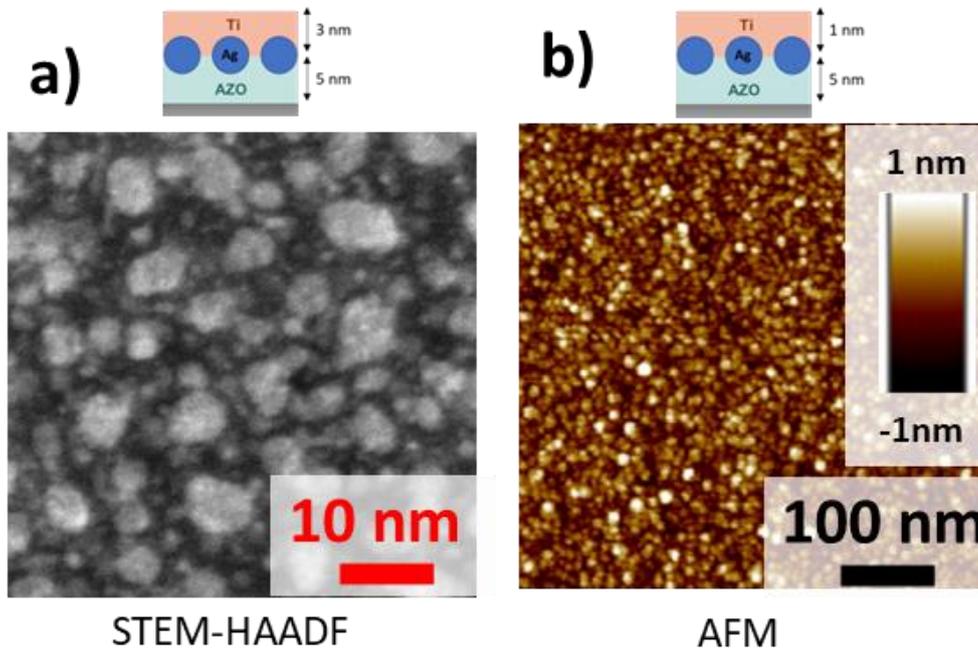


Figure 2.13 : Comparaison des systèmes et des méthodes pour l'étude de la morphologie. Nanoparticules couvertes de Ti oxydé étudiées au TEM en mode STEM-HAADF (a) et à l'AFM (b).

Ce système AZO-Ag-Ti n'a pas la même morphologie que le système AZO-Ag-AZO et les images AFM ne permettent pas de remonter à la densité de particules puisque les particules peuvent être plus petites que 2 nm, ce qui est inférieur à la résolution latérale de l'AFM. Par ailleurs, une telle morphologie nanométrique (2 nm) est facilement masquée par une couche couvrante, même si la couche couvrante est très fine.

2.2.3.3. Comparaison de la résolution en microscopie électronique

Nous avons montré que la microscopie électronique sur le système final AZO-Ag-AZO est la technique qui répond le mieux aux objectifs de connaissance de la morphologie de la couche de particules. Le TEM est plus résolu que le MEB (0,08 nm contre 1,5 nm) mais il est plus chronophage et plus couteux. Nous avons évalué la résolution nécessaire afin de déterminer si les échantillons peuvent être étudiés sur place au MEB ou s'il est nécessaire de prévoir des études au TEM, hors du laboratoire.

Nous comparons les morphologies obtenues avec le mode du MEB en réflexion (électrons rétrodiffusés MEB-BSE), le mode du MEB en transmission (MEB-STEM-HAADF) et avec le TEM (TEM-STEM-HAADF).

Les images obtenues sont montrées en Figure 2.14. Dans le mode standard de collection des électrons rétrodiffusés au MEB, rien n'apparaît sur l'image (Figure 2.14-a). Dans le mode transmission du MEB, avec un faisceau de 30 kV, les particules d'argent sont visibles (Figure 2.14-b) mais les vibrations de l'équipement déforment l'image horizontalement. L'analyse de cette image par un code d'analyse d'image est possible et donne des informations approximatives sur la taille des particules. Sur l'image obtenue au TEM (Figure 2.14-c), les particules d'argent sont contrastées et leur bord est bien défini, même pour les particules de 1 à 2 nm de diamètre.

Dans le cas de notre système AZO-Ag-AZO, avec une faible épaisseur nominale, les nanoparticules d'argent ne génèrent pas un contraste suffisant pour les discerner sur les clichés obtenus à partir de la collection des électrons rétrodiffusés. Le contraste des images en transmission permet de distinguer les particules dans les deux cas du MEB et du TEM. Cependant, la résolution de l'image est supérieure en TEM par rapport au MEB, ce qui permet de déterminer la forme des particules et de réussir à distinguer les particules de tailles inférieures à 2 nm.

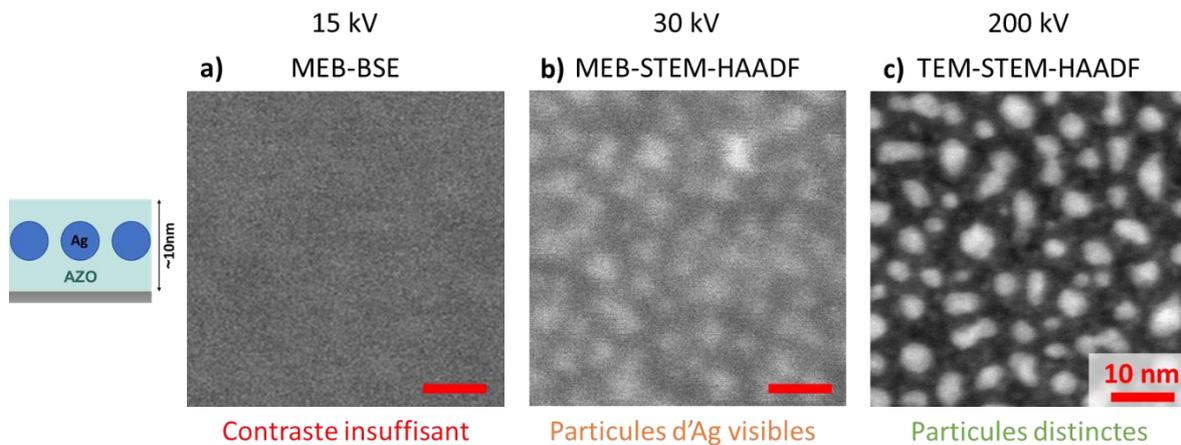


Figure 2.14 : Images au microscope électronique : comparaison des contrastes obtenus selon les modes et selon l'énergie du faisceau d'électrons incidents. a) Microscope MEB en mode BSE – b) Microscope MEB en balayage en transmission en mode HAADF – c) Microscope TEM en balayage en transmission en mode HAADF. La barre d'échelle de 10 nm est identique sur les 3 images (images de 50 nm de côté). Ces images ont été prises sur le même échantillon : AZO 5 nm / nanoparticules d'Ag / AZO 5 nm

Les clichés HAADF de microscopie électronique donnent un contraste d'intensité, proportionnel au numéro atomique mais ne renseignent pas sur la nature élémentaire des particules observées : nous avons donc réalisé des cartographies élémentaires par EDS pour vérifier la composition des particules observées. Avec le MEB, les cartographies élémentaires acquises par EDS à 10 kV @ 0,8 nA n'étaient pas assez résolues pour distinguer la nature des particules. Les cartographies élémentaires réalisées avec le TEM sont présentées en Figure 2.15. Les particules observées en HAADF (zones claires de la Figure 2.15-a) correspondent aux zones riches en argent observées en EDS (zones rouges de la Figure 2.15-b). Également, la présence de Zn, provenant de l'AZO, est confirmée (zone bleue de la Figure 2.15-c).

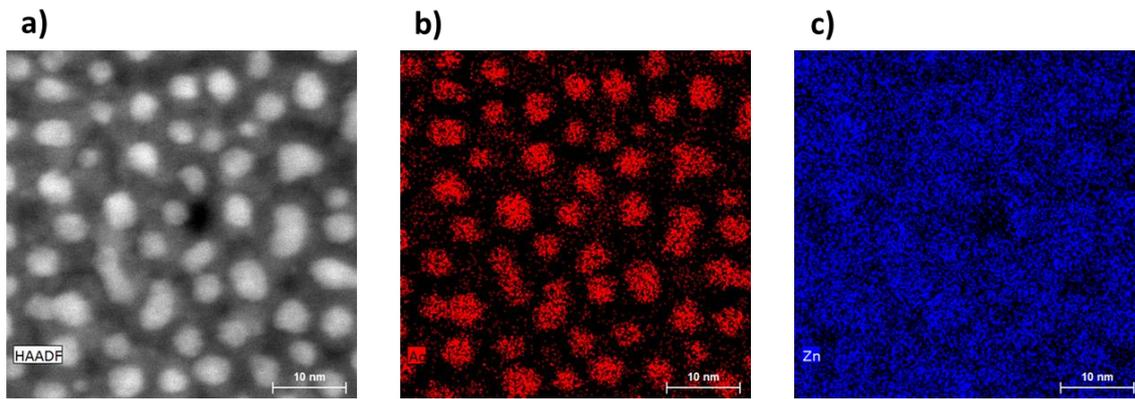


Figure 2.15 : Cartographies élémentaires en EDS au TEM-STEM. a) STEM HAADF – b) Ag en rouge – c) Zn en bleu

Ainsi, il ressort de cette évaluation de différentes techniques qu'il est nécessaire d'utiliser le TEM pour obtenir une résolution suffisante pour déterminer la taille, la forme et la densité des particules d'argent de nos systèmes AZO-Ag-AZO. En effet, la présence de particules de 1 à 2 nm rend la morphologie de nos systèmes difficilement accessible par MEB. En outre, le TEM offre la possibilité de vérifier la composition élémentaire des motifs pour ces faibles quantités de métal.

2.2.4. Etude statistique de la morphologie

Les images du TEM permettent de réaliser une étude statistique de la morphologie des nanoparticules. Nous extrayons de ces images les informations suivantes : l'aire occupée par une particule et son diamètre équivalent, ses axes principaux, la position de son centre, le nombre de particules par image, l'aire totale occupée par toutes les particules. L'aire occupée par toutes les particules donne le remplissage surfacique. Cette section explique l'analyse d'image et le traitement des statistiques effectués.

Le processus d'analyse d'image est résumé dans la Figure 2.16 : l'image est débruitée puis binarisée pour séparer les objets du fond et la morphologie des objets est extraite. D'abord, l'image originale (Figure 2.16-a) est débruitée avec le filtre « *denoise_tv_bregman* » de la bibliothèque python « *skimage* » [119] (Figure 2.16-b). Ce filtre réduit la variation totale d'intensité de l'image. Ensuite, pour séparer les particules du fond, un niveau de seuil d'intensité est déterminé par la méthode Otsu. La méthode Otsu calcule l'histogramme de l'intensité de l'image et détermine le seuil optimal qui sépare cet histogramme en deux populations aillant une variance intra-population minimale. Les pixels inférieurs à ce seuil d'intensité appartiennent au fond de l'image (en noir) et les pixels supérieurs à ce seuil appartiennent aux particules (en blanc). L'image obtenue est une image binarisée en blanc et noir. Une couleur est ajoutée pour séparer les particules tronquées en bord d'image. Celles-ci comptent pour le calcul du remplissage mais pas pour l'estimation des tailles. La fonction « *regionprops* » (bibliothèque « *skimage* » » [119]) extrait les données de forme et de position pour chaque objet : aire, centre, axe majeur et axe mineur, orientation. Le diamètre équivalent des particules est calculé comme un disque de même aire que l'aire de la particule. Le

rapport d'aspect, calculé comme le rapport de l'axe majeur sur l'axe mineur, caractérise l'allongement d'une particule avec une valeur supérieure à 1.

Pour chacune des séries de clichés STEM-HAADF, l'analyse d'image est réalisée sur au moins 3 images au grossissement 930 000x (30,5 pixels pour 1 nm). Avec les informations de plusieurs images, la densité de probabilité de distribution des tailles, des distances entre particules et des axes mineurs et majeurs sont tracées et on en extrait la médiane et l'écart-type. Le choix de la médiane plutôt que de la moyenne est plus représentatif, puisque l'analyse d'image peut compter quelques grosses particules formées d'un ensemble de particules proches peu contrastées.

La hauteur h_{np} des particules est estimée au premier ordre en supposant que les particules ont des bords droits, à partir de l'épaisseur nominale déposée h_n et du remplissage surfacique f_{surf} :

$$h_{np} = \frac{h_n}{f_{surf}} \quad (35)$$

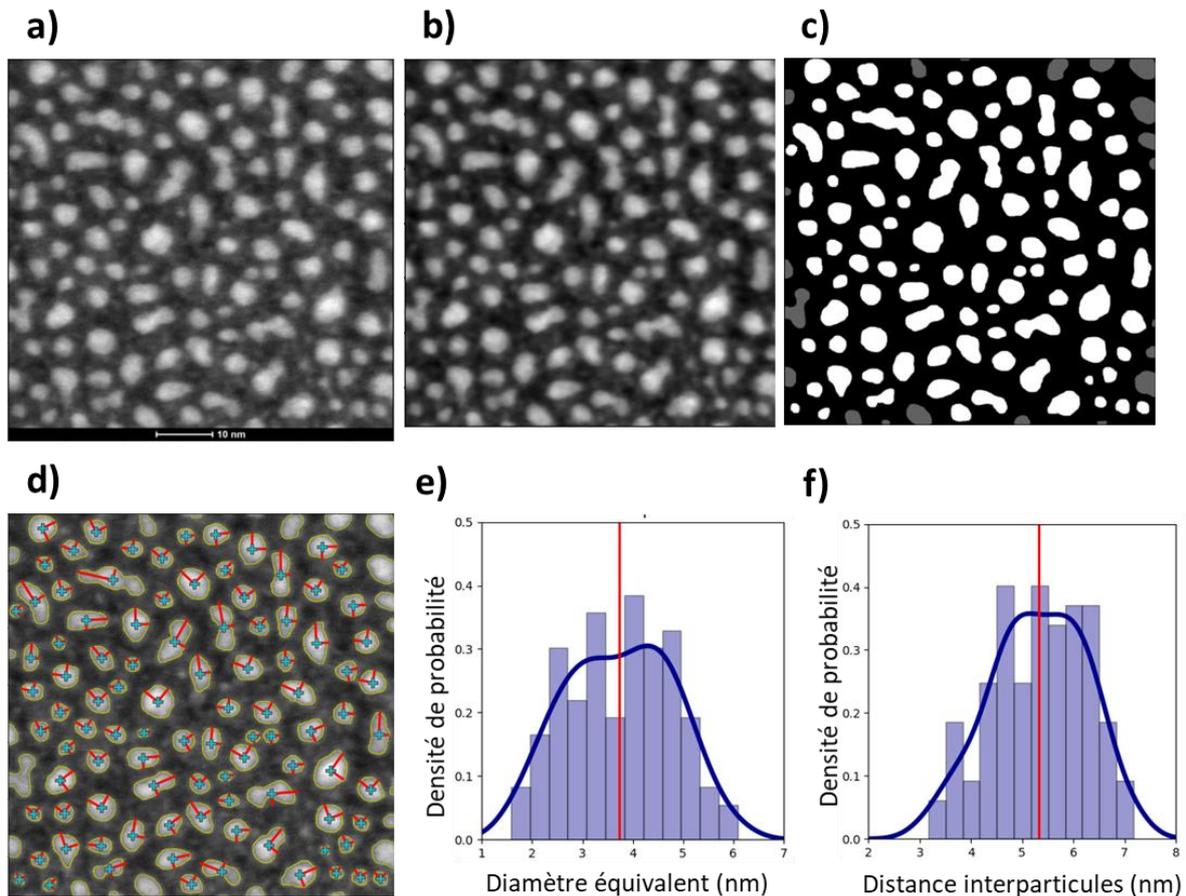


Figure 2.16 : Processus d'analyse d'image. a) Image initiale – b) Image débruitée et rognée – c) Image binarisée : objets complets en blancs et objets coupés par le bord en gris – d) Image avec le centre (croix bleue) et les axes principaux (traits rouges) des particules – e) Histogramme de la distribution en taille des particules (diamètre équivalent = diamètre d'un disque de même surface que l'objet) – f) Histogramme de la distribution en distance avec le premier voisin. Sur (e) et (f) : le trait vertical rouge correspond à la médiane

Grâce au grand nombre de particules par image TEM et à l'analyse d'image, nous pouvons obtenir des statistiques sur la morphologie de la couche de particules, telles que la distribution en taille et

en distance.

2.3. Caractérisation optique

Nous cherchons à caractériser l'absorption ou la diffusion de la couche de particules plasmoniques. L'absorption est calculée à partir de la réflexion totale et la transmission totale. La diffusion est mesurée ou déduite à partir de la réflexion spéculaire, de la transmission spéculaire et de l'absorption. De plus, les propriétés optiques des particules peuvent varier avec l'angle d'incidence, puisque la résonance plasmonique varie avec la forme de la particule et avec les interactions entre particules, qui ne sont pas identiques dans le plan des particules ou perpendiculairement au plan des particules. Nous avons utilisé deux spectrophotomètres complémentaires pour réaliser les mesures de réflexion et de transmission, décrits ci-dessous.

Les indices optiques des matériaux en couche mince dépendent des caractéristiques des matériaux (densité, présence de défauts, cristallisation...). Nous avons calculé l'indice optique des matériaux utilisés en couche mince (Ag et AZO) à partir des mesures d'ellipsométrie (indices respectivement montrés en sections 3.2 et 3.3), afin de caractériser nos matériaux et d'utiliser ultérieurement ces indices optiques dans les modèles (Chapitre 4).

2.3.1. Mesure de la réflexion et de la transmission

Deux spectrophotomètres ont été utilisés pour réaliser les mesures. Leurs caractéristiques permettent de mesurer les différentes composantes de la réflexion et de la transmission (spéculaire et diffus, polarisation, angle). Les notions de spéculaire, diffus et totale ont été expliquées dans le Chapitre 1 en section 3.2.1. Leur fonctionnement et leur utilisation dans nos mesures sont expliqués dans cette section. La réflexion est toujours mesurée du côté de l'empilement.

2.3.1.1. Réflexion/transmission totale

Le spectrophotomètre Lambda 950 par Perkin Elmer (Figure 2.17) permet d'acquérir le spectre de transmission en incidence normale et le spectre de réflectivité à un angle d'incidence de 8° sur une gamme de longueurs d'onde de 250 à 2500 nm. Cet appareil est équipé d'une sphère intégrante, ce qui lui permet de mesurer la réflexion totale ou la transmission totale. En effet, la paroi intérieure de la sphère intégrante est couverte d'une peinture diffusante : l'ensemble des rayons lumineux est ainsi collecté par le détecteur.

De plus, lorsque la pièce de la sphère intégrante positionnée à l'emplacement du passage de la réflexion spéculaire est retirée, la partie spéculaire du faisceau transmis/réfléchi sort tandis que la partie diffuse du faisceau reste dans la sphère intégrante et est collecté. Cette méthode permet de mesurer la lumière diffuse en transmission ou en réflexion au-delà d'un cône de 5° autour du spéculaire. S'il y a une diffusion proche de la direction spéculaire, elle ne pourra pas être mesurée.

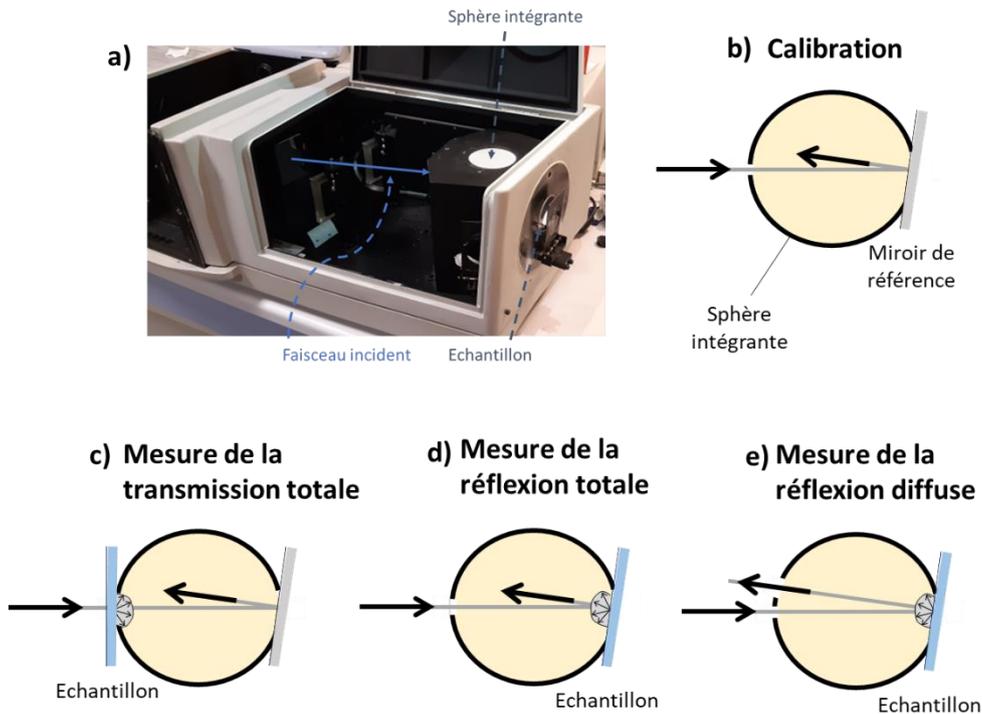


Figure 2.17 : Spectrophotomètre Lambda 950. a) Photo de l'équipement avec un échantillon positionné pour la mesure de réflexion – b) Schéma de la calibration – c) Schéma de la mesure en transmission totale – d) Schéma de la mesure en réflexion totale – e) Schéma de la mesure en réflexion diffuse.

2.3.1.2. Mesures résolues en angle et en polarisation

Le module TAMS (*Total Absolute Measurement System*) pour les spectromètres Perkin Elmer (Figure 2.18) permet de faire des mesures de spectroscopie résolues en angle et en polarisation entre 250 et 1000 nm. L'angle d'incidence est modifié en faisant tourner la platine tournante de l'échantillon. Le détecteur est également placé sur un support tournant, à 200 mm de distance du centre, qui peut se déplacer tout autour de l'échantillon. La lumière incidente est polarisée s ou p grâce à un polariseur placé sur le trajet du faisceau incident. Le détecteur collecte la lumière sans distinction de polarisation. Le détecteur est placé dans une position angulaire choisie, ce qui permet de soit mesurer la partie spéculaire, soit la partie diffuse dans une direction donnée.

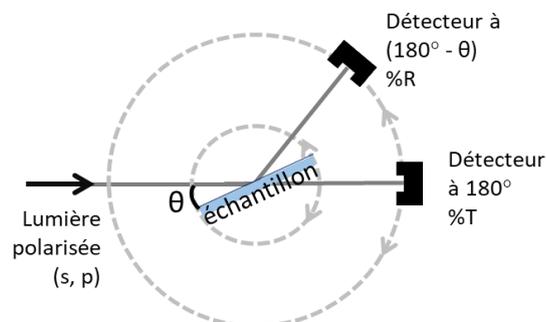


Figure 2.18 : Schéma du TAMS. Les deux positions du détecteur indiquent la position du détecteur pour la mesure spéculaire en transmission et celle pour la mesure spéculaire en réflexion.

2.3.2. Mesures par ellipsométrie

A partir de la mesure d'ellipsométrie et d'un choix de modèle optique, il est possible de déduire les indices optiques des couches minces.

L'ellipsométrie permet de mesurer le rapport d'amplitudes et la différence des phases entre la polarisation p et s d'un faisceau lumineux large bande [120]. Nous avons utilisé l'ellipsomètre en réflexion VASE (J.A. Woollam) à réglages automatiques avec son logiciel associé Complete EASE. Les valeurs mesurées sont ψ et Δ , définie par les équations suivantes :

$$\tan\psi = \frac{|r_p|}{|r_s|} \quad (36)$$

$$\Delta = \delta_p - \delta_s \quad (37)$$

Où r_p et r_s sont les rapports complexes de l'amplitude de l'onde réfléchie E_r par l'amplitude de l'onde incidente E_i dans chacune des polarisation s et p :

$$r_p = \frac{E_{rp}}{E_{ip}} = |r_p| e^{j\delta_p} \quad (38)$$

$$r_s = \frac{E_{rs}}{E_{is}} = |r_s| e^{j\delta_s} \quad (39)$$

Les mesures ont été réalisées de 45 à 75° avec un pas de 5° ou de 10° sur une gamme spectrale de 211 à 1688 nm. Dans les couches minces les mesures doivent être effectuées à plusieurs angles d'incidence, idéalement plus que le nombre des paramètres libres du modèle – épaisseur, partie réelle et imaginaire de l'indice de chaque couche d'empilement. Ainsi un grand nombre d'angles de mesure assure la minimisation d'erreur d'ajustement des paramètres par rapport aux données. De plus, dans le cas des couches contenant des nanoparticules les mesures aux différents angles d'incidence sont indispensables pour la caractérisation des couches car les propriétés plasmoniques sont en principe dépendantes de l'angle d'incidence.

3. Substrats et matériaux

Cette troisième partie décrit le choix des substrats en fonction de leurs propriétés et de leurs usages, puis les propriétés des matériaux utilisés dans cette thèse, l'argent (noté Ag) et l'oxyde de zinc dopé aluminium (noté AZO).

3.1. Sélection des substrats

Dans cette thèse, trois types de substrats ont été utilisés : la silice fondue, le wafer de Si et les membranes TEM.

Pour pouvoir réaliser des mesures optiques en transmission et en réflexion afin de mettre en évidence les propriétés d'absorption, le substrat doit être transparent. Même si les empilements étudiés dans cette thèse sont pensés pour une application sur les vitrages, l'utilisation de substrat en verre n'est pas idéale pour notre étude. En effet, le verre à vitres est très absorbant dans l'ultra-violet proche : cette absorption risquerait de masquer certaines caractéristiques optiques nous aidant à caractériser nos empilements nanostructurés (Figure 2.20). De plus, le verre à vitres contient des espèces mobiles qui pourraient migrer aux travers de la couche de quelques nanomètres d'AZO lors du procédé de dépôt et modifier la surface sur laquelle le dépôt des particules d'argent se fait.

Notre choix de substrat principal s'est porté sur la silice fondue, caractérisée par un indice optique constant sur notre domaine d'étude (UV, visible, infra-rouge) et qui n'absorbe pas dans cette plage (le spectre d'absorption calculé comme $A=1-R-T$ est montrée en Figure 2.20). Les caractéristiques des wafers choisis (NEGS2, Neyco) sont indiquées dans le Tableau 4.

Silice fondue de type NEGS2	
	2 faces polies avec chanfrein
Diamètre	2''
Epaisseur	1 mm
Rugosité Ra (valeur fournisseur)	< 0,5 nm
Rugosité Rq (valeur mesurée)	< 0,7 nm

Tableau 4 : Spécifications des substrats de silice fondue. Le critère de rugosité a été adapté à notre demande.

Nous avons étudié la surface des substrats de silice fondue utilisés. L'étude par AFM de la surface de la silice montre des stries parallèles. Ce sont probablement des marques de polissage. Nous avons calculé le paramètre de rugosité³ Rq sur une image de 5 µm x 5 µm et nous avons obtenu des valeurs de l'ordre de 0,5 nm.

Cette valeur de rugosité semble comparable avec les épaisseurs d'argent déposées et nous pourrions penser que cela risque d'avoir un impact sur la croissance des particules d'argent. La longueur de corrélation de ces stries dans le sens perpendiculaire à leur longueur semble être de la centaine de nanomètres, ce qui implique des pentes extrêmement douces. Comme les particules d'argent ont

³ Rugosité Rq : écart-type de la distribution des hauteurs.

une taille inférieure à 10 nm, il paraît correct de supposer que ces stries n'impactent pas la croissance des couches ni les propriétés optiques obtenues.

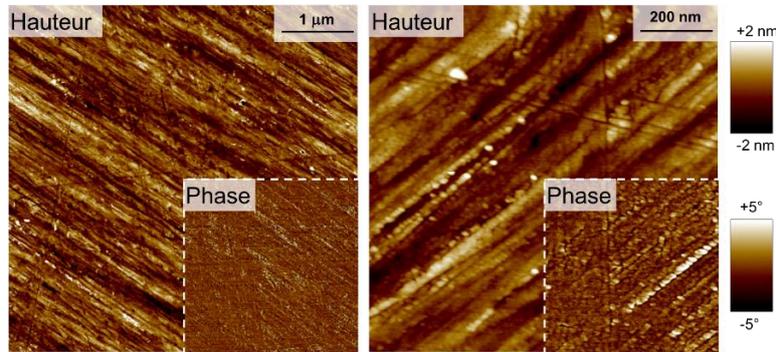


Figure 2.19 : Cartographies en hauteur obtenues par AFM du substrat de silice fondue. Carré en bas à droite : cartographie de la phase. a) image de 5 µm de côté – b) image de 1 µm de côté

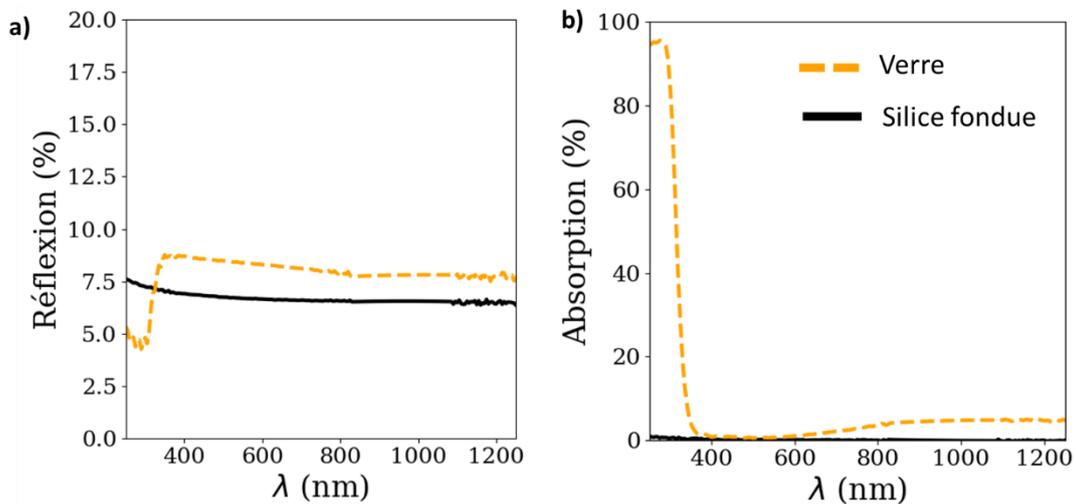


Figure 2.20 : Comparaison des propriétés optiques des substrats : spectres de réflexion (a) et d'absorption (b) du verre à vitre sodocalcique (Planiclear®) de 2 mm et de la silice fondue épaisse de 1 mm.

Pour des raisons de coût, les mesures de calibration de vitesse de dépôt ont été réalisées sur des wafers de silicium (WAFERS2, Neyco). Le substrat n'influence pas la calibration, puisque les vitesses de dépôt sont réalisées sur des couches épaisses de matériau, de l'ordre de 30 à 50 nm.

Le troisième type de substrat, la membrane TEM, rend possible l'observation de la morphologie des particules nanométriques de métal dans l'AZO, comme indiqué dans l'état de l'art pour des nanoparticules d'argent encapsulées dans d'autres diélectriques. Nous avons choisi d'utiliser les membranes de nitrure de silicium fabriquées par Ted Pella (PELCO® Silicon Nitride Support Films) dont la fabrication est réalisée avec les étapes suivantes : une couche mince de nitrure de silicium de 15 nm est déposée sur un wafer de silicium épais de 200 µm, puis des fenêtres carrées de 0,1 mm² contenant seulement la couche de 15 nm sont créées en retirant le silicium en dessous par gravure. Les membranes sont les zones constituées seulement du film fin de Si₃N₄ amorphe, donc sans structure organisée, d'épaisseur relativement homogène, transparents aux électrons de hautes énergies (>30 kV). Des cartographies AFM de la sous-couche de 5 nm d'AZO, en annexe (section 6.1), montrent que le changement de substrat n'impacte pas la morphologie de la sous-couche, qui est un paramètre sensible de la croissance des particules.

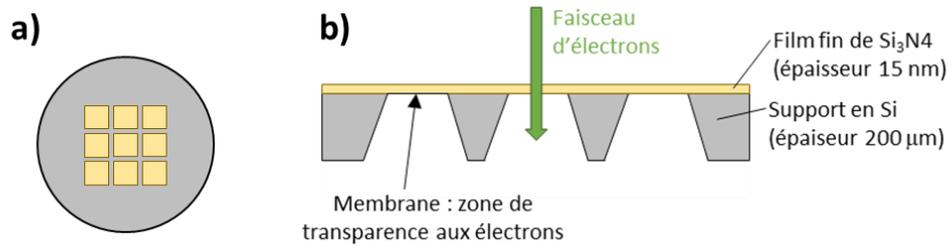


Figure 2.21 : Substrat pour le TEM. a) Vue du dessus : 9 membranes au centre du wafer support – b) Vue de côté : les membranes sont obtenues en retirant le support (par gravure) : les électrons peuvent traverser le film de 15 nm d'épaisseur de nitrure de silicium.

Pour réaliser les différentes caractérisations, nous utilisons jusqu'à deux substrats : la silice fondue pour les mesures optiques et le support des membranes pour l'imagerie en microscopie électronique (observation en vue plane). Les deux substrats pour les caractérisation optiques et morphologiques peuvent être combinés lors d'un seul dépôt : pour ce faire, le petit support des membranes est fixé avec du Kapton® au substrat de silice fondue (Figure 2.22). Le Kapton® est un ruban adhésif adapté aux fixations à placer sous vide : il est stable chimiquement et dégage peu : son impact est neutre dans nos expériences.

Pendant les mesures en temps réel en réflexion, nous mesurons la réflexion à la surface de l'échantillon mais aussi la réflexion provenant du porte-échantillon (visible au travers de la silice) et la réflexion de la face arrière de la silice. Ces deux dernières introduisent un signal indésirable, qui risquent de compliquer l'interprétation. Pour les retirer, nous avons collé un scotch noir (ruban isolant en PVC noir de largeur 19 mm et épaisseur 0,13 mm de la marque Tesa®) à l'arrière de la silice (Figure 2.22). Il présente l'avantage de ne pas être transparent dans la gamme d'analyse, donc d'éviter la réflexion sur la surface du porte échantillon, et d'être très absorbant (d'où sa couleur noire). Pour éviter la réflexion à la surface arrière de la silice, il n'est pas suffisant d'avoir un support absorbant, car elle a lieu à cause du contraste d'indice entre la silice et l'air. Nous avons remarqué que nous pouvons réduire fortement cette réflexion en faisant attention à bien faire adhérer le scotch et évacuer toute l'air qui pourrait être emprisonné. Nous attribuons cet effet à la couche de colle d'indice proche de la silice.

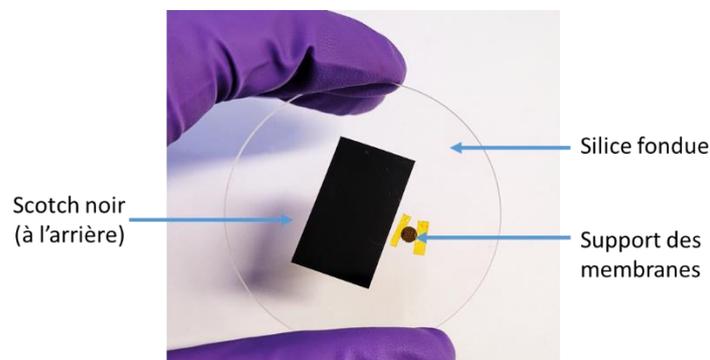


Figure 2.22 : Photo des substrats combinés : silice fondue sur laquelle est fixé le support des membranes. Un scotch noir est collé à l'arrière pour optimiser les mesures optiques effectuées pendant le dépôt

3.2. Propriétés de l'argent

Nous avons choisi d'utiliser l'argent pour ses propriétés optiques et pour les connaissances sur sa croissance par pulvérisation cathodique grâce aux nombreux travaux du laboratoire SVI. Les nanoparticules d'argent sont adaptées à un usage pour des produits verriers transparents pour deux raisons : la transition interbande se situe dans l'UV, donc elle ne modifie pas la transparence du vitrage dans le visible, et la résonance plasmonique qui est normalement dans l'UV aussi peut être ajustée dans le visible via les propriétés de la couche nanocomposite (indice milieu, distance entre particules...), comme montré en Figure 1.6 de l'état de l'art, donc elle peut être utilisée pour ajuster la couleur du vitrage dans le visible.

Les propriétés physiques de l'argent sont indiquées dans le Tableau 5.

Symbole	Ag
Numéro atomique	47
Configuration électronique	[Kr] 5s ¹ 4d ¹⁰
Rayon atomique (pm)	160
Système cristallographique	CFC
Paramètre de maille (nm)	0,409

Tableau 5 : Propriétés de l'argent massif [121]

Pour le volet modélisation de cette thèse, il est important de connaître les propriétés optiques de nos matériaux déposés par magnétron. Pour l'argent, qui va se trouver sous forme de nanoparticules, il est particulièrement difficile d'accéder à ces propriétés. Nous pouvons cependant étudier les propriétés optiques d'une couche mince continue obtenue dans des conditions de croissance identique à celle des nanoparticules. Nous avons extrait une permittivité expérimentale à partir des données ellipsométriques obtenues sur un empilement AZO 5 nm / Ag 10 nm / AZO 5 nm sur substrat de silice, pour lequel 10 nm d'argent correspond à une couche continue, comparée en Figure 2.23 à la permittivité d'une couche mince d'argent d'environ 30 nm tabulée par Johnson & Christy [14]. La modélisation de la permittivité de l'Ag a été faite avec un modèle de Drude et un oscillateur harmonique (l'oscillateur harmonique permettant de modéliser l'absorption interbande). La permittivité modélisée est proche de celle proposée par Johnson & Christy. La partie ϵ_2 expérimentale est plus élevée que celle de J&C, signifiant une absorption plus forte : cela vient probablement de la microstructure de la couche mince d'argent.

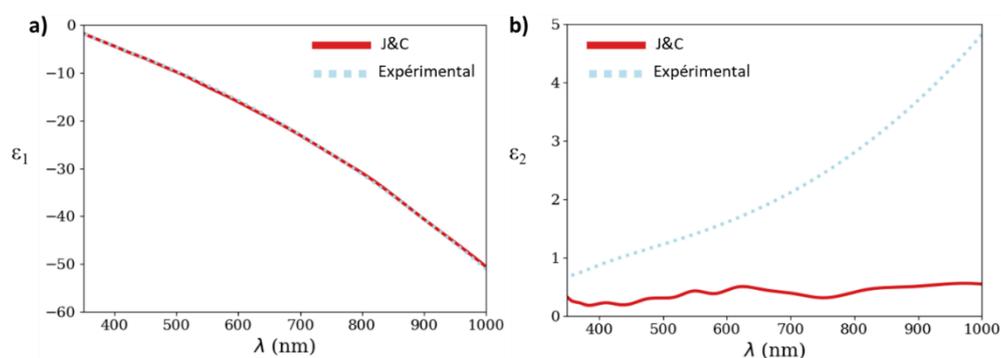


Figure 2.23 : Permittivité de l'argent $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$: comparaison de l'indice de Johnson & Christy [14] à l'indice expérimental extrait pour une couche continue de 10 nm d'argent. Graphes de ϵ_1 (a) et ϵ_2 (b) en fonction de la longueur d'onde.

3.3. Propriétés de l'oxyde de zinc dopé aluminium (AZO)

Comme expliqué dans le chapitre 1, le choix du substrat et du milieu des nanoparticules sont déterminants pour les propriétés optiques. Nous avons choisi d'utiliser l'oxyde de zinc dopé aluminium (Al:ZnO, noté AZO) à la fois comme sous-couche pour l'argent et comme surcouche encapsulant les nanoparticules. Ce choix est justifié par une fonction diélectrique appropriée, l'impact sur la croissance de l'Ag et la possibilité de le déposer sous gaz inerte (Ar) en partant d'une cible céramique. Ces caractéristiques sont communes au ZnO non dopé, mais l'ajout d'Al permet d'utiliser une alimentation DC et de s'approcher des conditions de dépôt industrielles des empilements à l'Ag.

Bande interdite	3,37 eV	[122]
Système cristallographique	Wurzite	
Paramètre de maille (nm)	a=0,325 nm et c=0,520 nm	
Densité de porteurs	10^{17} cm^{-3} à 10^{20} cm^{-3}	[123]

Tableau 6 : Propriétés de ZnO

L'AZO utilisé en sous-couche impacte favorablement la croissance de l'argent. L'AZO est une sous-couche qui se dépose sous forme cristallisée colonnaire avec une direction préférentielle [002] à température ambiante. L'argent croît par hétéro-épitaxie locale sur les grains d'AZO, favorisant un argent bien cristallisé et donc avec une meilleure conductivité [124].

L'AZO est transparent dans le visible puisque sa transition interbande est supérieure à 3,37 eV (inférieure à 357 nm) [125]. L'indice d'AZO dans le visible est un indice élevé, autour de $n=1,8$, ce qui est intéressant pour décaler la résonance plasmonique des particules d'argent vers environ 440 nm (Chapitre 1 section 1.2.3). De plus, l'utilisation d'un indice élevé augmente l'absorption due à l'effet plasmonique, tel que montré dans l'état de l'art.

En vue de la modélisation optique de la couche nanocomposite, nous avons extrait l'indice optique des données ellipsométriques obtenues pour 10 nm d'AZO déposé sur silice. L'épaisseur de 10 nm correspond à l'épaisseur totale de AZO dans notre empilement (2 x 5 nm) et sera discuté plus loin dans cette section. Pour la couche d'AZO nous avons utilisé le modèle d'oscillateur générique (GenOsc dans le logiciel de traitement des données ellipsométriques CompleteEase). Ce modèle contient un oscillateur de Cody-Lorentz [126] (pour les transitions interbandes) et d'une gaussienne (pour les transitions sub-interbandes), il est utilisé pour modéliser les spectres d'indices des semi-conducteurs. L'indice expérimental ainsi qu'un indice tabulé de la littérature pour ZnO sont montrés en Figure 2.24.

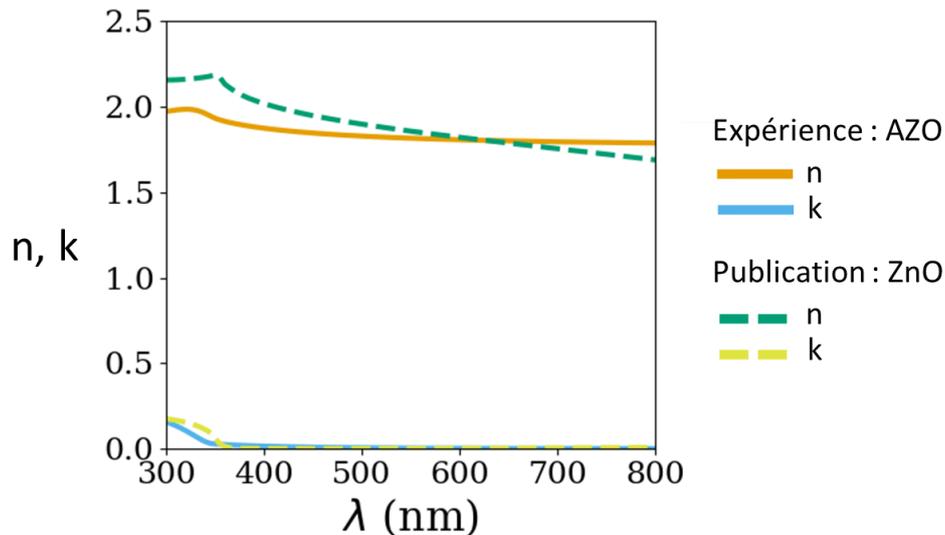


Figure 2.24 : Indice optique d'AZO extrait de l'expérience (modélisation des mesures ellipsométriques sur 10 nm d'AZO sur silice) comparé à l'indice de ZnO publié dans [127]

Nous avons choisi d'utiliser l'AZO en surcouche afin d'obtenir un empilement symétrique. La symétrie de l'empilement facilite l'interprétation des propriétés optiques. Nous avons choisi de protéger les particules d'argent avec une épaisseur de 5 nm afin de les couvrir suffisamment mais sans ajouter trop de matière, ce qui limiterait l'analyse de la morphologie (plus il y a de matière à traverser, plus les électrons d'analyse sont atténués). La couche de protection pouvant évoluer au contact de l'humidité, les échantillons sont protégés jusqu'à leur caractérisation dans des poches contenant de l'azote.

Grâce au dopage à l'aluminium, la conductivité de la cible céramique d'AZO est suffisante pour être utilisée dans un dépôt par pulvérisation cathodique magnétron en DC. Ainsi, la sous-couche et la surcouche d'AZO sont déposées avec un plasma de gaz inerte. Cela permet de ne pas introduire d'oxygène dans la chambre de dépôt, ce qui risquerait d'oxyder l'argent et donc de faire disparaître l'absorption plasmonique.

La cible utilisée pour les dépôts est dopée à 2% en masse d'aluminium. La composition chimique d'une couche d'AZO épaisse de 100 nm a été vérifiée par des mesures EPMA (*Electron Probe Microanalysis*, Microsonde de Castaing), technique qui consiste à bombarder un échantillon avec des électrons et à analyser le spectre des rayons X émis par l'échantillon sous cette sollicitation. La composition de la couche ainsi obtenue est de Al %at / Zn%at = 7%.

Pour choisir l'épaisseur de la sous-couche, nous nous sommes appuyés sur les conclusions des travaux précédents et nous avons étudié les propriétés morphologiques d'AZO pour des épaisseurs de 3 à 15 nm. D'une part, les travaux précédents [60] ont comparé la croissance de l'argent sur une couche d'AZO de 5 nm ou de 20 nm, montrant que la densité de nucléation sur une couche de 5 nm d'AZO est plus importante que sur 20 nm d'AZO. Les joints de grains d'AZO, plus nombreux à 5 nm qu'à 20 nm, seraient des zones privilégiées de nucléation. D'autre part, nous avons étudié les couches minces d'AZO de différentes épaisseurs (comprises entre 3 et 15 nm) par réflectométrie des rayons X et par AFM. La réflectométrie des rayons X permet de vérifier l'épaisseur obtenue (et ainsi de vérifier la linéarité de la vitesse de dépôt) et donne une estimation de la densité de la couche. La

densité de la couche de 3 nm est inférieure à celle des couches plus épaisses, ce qui provient probablement d'une porosité dans la couche ou de joints de grains plus nombreux. Les valeurs de rugosité R_q de la surface des différentes couches mesurées par AFM sont toutefois identiques : ce constat est sans doute dû au rayon de l'apex de la pointe qui est trop grand pour observer la texture plus fine de la couche de 3 nm. Nous avons donc choisi de faire croître les nanoparticules d'argent en surface d'une sous-couche d'AZO de 5 nm, ce qui paraît être le bon compromis pour avoir une couche fine et continue afin de conduire à une densité de nucléation de Ag optimale pour nos systèmes.

Épaisseur attendue d'AZO (nm)	Calculs à partir de la réflectométrie des rayons X		AFM
	Épaisseur (nm)	Densité ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Rugosité R_q (nm)
3	3,2	4,3	0,6
5	5,4	5,3	0,5
10	10,1	5,6	0,5
15	15,5	5,6	0,5

Tableau 7 : Caractéristiques des échantillons d'épaisseurs de 3 à 15 nm d'AZO

Nous avons plus précisément étudié la couche de 5 nm. Dans les travaux précédents, les mesures de diffraction ont montré que les grains d'AZO présentent préférentiellement une texture avec les plans (002) parallèles à la surface du substrat (et donc une orientation des plans (100) perpendiculairement au plan du substrat) et la taille latérale des grains a été estimée à 8 nm dans le cas d'une couche mince de 5 nm d'AZO [60]. Dans ce travail, nous avons observé le relief de la surface d'une couche de 5 nm d'AZO sur silice avec l'AFM (Figure 2.25-a) et obtenu une vue plane de la couche déposée sur une membrane de SiN_x par TEM-STEM (Figure 2.25-b). De ces deux clichés, nous pouvons constater la polycrystallinité de la couche d'AZO et estimer la taille des grains entre 5 nm et 10 nm, ce qui est cohérent avec les mesures de la thèse précédente.

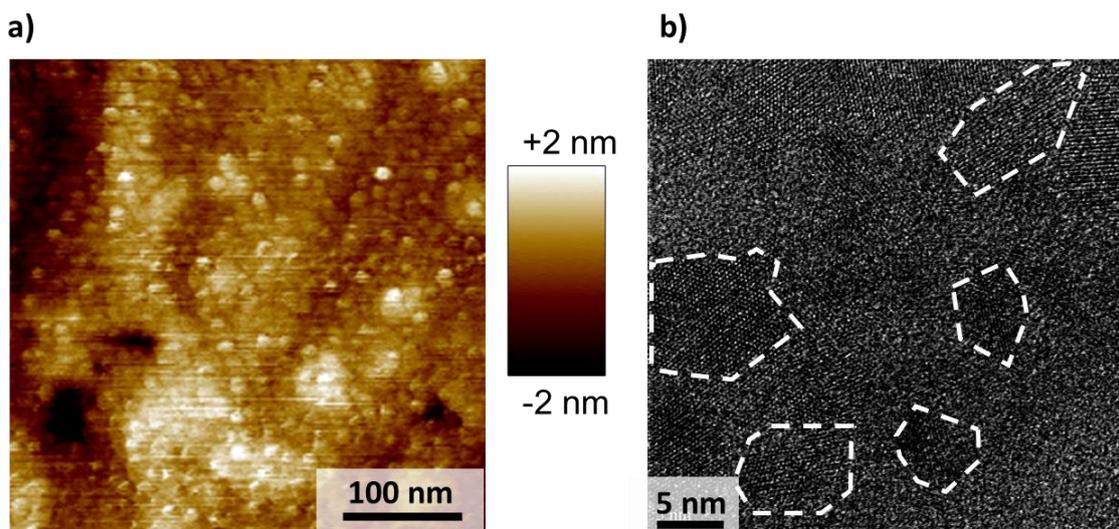


Figure 2.25 : Couche mince d'AZO d'épaisseur 5 nm. a) Cartographie de la hauteur avec l'AFM : les grains sont visibles (substrat de silice) – b) Image TEM-STEM-BF (substrat membrane SiN_x 15nm) : quelques grains sont mis en évidence par les traits pointillés blancs

4. Contrôle du dépôt

Nous décrivons ici la caractérisation de la vitesse de dépôt et la mise en place d'un cache automatique pour contrôler le dépôt d'argent.

4.1. Calibration de la vitesse de dépôt

La vitesse de dépôt donne l'épaisseur de matériau déposé sur le substrat par unité de temps. Elle s'exprime en $\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$. La vitesse de dépôt doit être calibrée pour chaque cible et chaque ensemble de conditions de dépôt. Pour calibrer la vitesse de dépôt, nous avons réalisé le dépôt d'une couche épaisse du matériau puis nous avons mesuré son épaisseur ex-situ.

Pour mesurer l'épaisseur de la couche, il est nécessaire de générer une marche la mieux définie possible (c'est à dire une frontière nette entre une zone avec le dépôt et une zone sans dépôt) permettant de mesurer la hauteur du dépôt. Celle-ci a été obtenue en masquant le substrat par un trait de feutre. La partie de la couche déposée sur le trait de feutre se détache lorsque le feutre est dissout à l'aide d'un solvant.

La couche épaisse du matériau à calibrer est déposée sur un wafer de silicium sur lequel un trait droit de feutre a été préalablement tracé. Cet échantillon est placé dans une cuve remplie d'éthanol et agité quelques minutes avec des ultra-sons, ce qui permet de dissoudre le feutre. L'échantillon est rincé avec de l'isopropanol puis séché avec un jet d'azote. L'épaisseur du dépôt est mesurée par AFM, en mesurant la marche entre la couche et la zone où la couche a été retirée, comme montré en Figure 2.26. Plusieurs mesures sont réalisées le long du trait de feutre, au minimum à 4 endroits différents dans la zone centrale. L'épaisseur retenue est la moyenne de ces mesures.

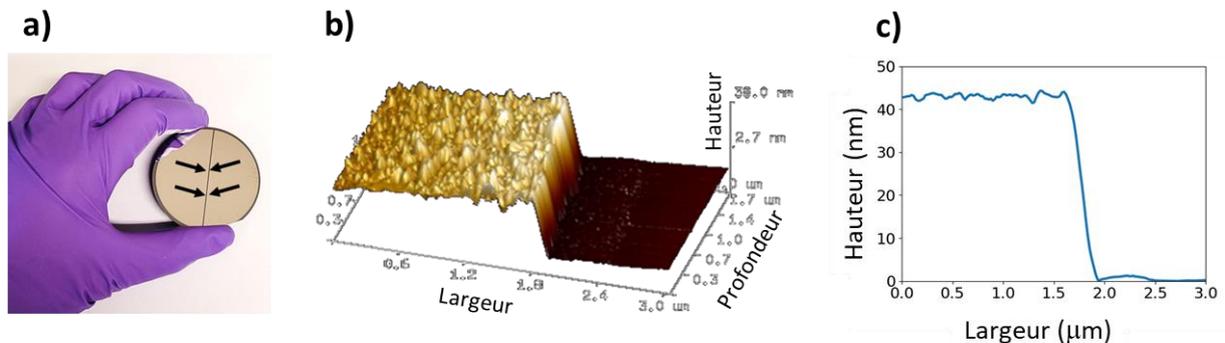


Figure 2.26 : a) Photo de l'échantillon de calibration : le trait sombre correspond à la zone où le dépôt a été retiré, les deux zones brillantes au dépôt d'argent et les flèches indiquent la position approximative des 4 mesures de marche effectuées – b et c) Scan AFM d'une marche d'argent. b) Vue en 3D de la marche. La zone basse et lisse correspond à la surface du wafer de Si. La zone haute et rugueuse correspond à la couche épaisse à calibrer – c) Profil de hauteur moyenné sur la profondeur de la marche mesurée correspondant à b)

La vitesse de dépôt est alors déduite du temps de dépôt et de l'épaisseur mesurée. Cette approche suppose que la vitesse de dépôt est linéaire et constante, y compris au début du dépôt pour les premiers nanomètres. Pour l'AZO, nous avons vérifié cette hypothèse par des mesures de réflectométrie X, présentées dans le Tableau 7.

Dans ce manuscrit, nous caractérisons l'épaisseur nominale d'argent à partir de la vitesse de dépôt et du temps de dépôt. Elle décrit le volume de matière déposé à un moment donné sur la surface. Avant que la couche soit continue, l'épaisseur des structures 3D peut être supérieure à l'épaisseur nominale.

4.2. Nécessité de contrôler précisément le temps de dépôt de l'argent

Les premiers échantillons fabriqués ont montré l'importance de mettre en place un contrôle automatique du temps de dépôt de l'argent. La gamme d'épaisseur nominale d'argent pour obtenir des nanoparticules est de l'ordre du dixième de nanomètre à quelques nanomètres. En pulvérisation magnétron, la vitesse de dépôt de l'argent est élevée et lors d'un dépôt standard dans notre bâti elle est de l'ordre $0,5 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$. Il faut alors une seconde pour déposer $0,5 \text{ nm}$ d'argent en pulvérisation⁴. Rappelons que le temps de dépôt est déterminé par le temps pendant lequel le cache de la cible est ouvert. La figure 24 compare deux séries d'échantillons produits avec un temps de dépôt de 1 s lors d'un contrôle manuel et automatique. Avec le contrôle automatique, la séquence de dépôt est la suivante : le plasma est allumé avec le cache fermé puis la séquence automatique du cache est lancée. Le cache reste fermé pendant 5 secondes puis s'ouvre selon le temps programmé.

Au départ des manipulations dans cette thèse, le contrôle du temps de dépôt de l'argent était réalisé manuellement. Lors de deux dépôts en contrôle manuel avec pour objectif « 1 s » (fait en appuyant simultanément sur le déclencheur/stop du chronomètre et le contrôle d'ouverture/fermeture du cache), le temps de dépôt lu sur le chronomètre était de $1,1 \text{ s}$ et $1,3 \text{ s}$. Les pics d'absorption ont une amplitude maximale de 15% et de 18%, aux positions respectives de 525 nm et 550 nm (Figure 2.27-a). La différence des propriétés optiques est importante et risque de cacher des effets provenant de changement d'autres paramètres : il était nécessaire de mieux contrôler le temps de dépôt pour limiter ces effets.

Nous avons alors utilisé un boîtier de contrôle automatique pour contrôler le temps de dépôt. Le boîtier permet de programmer des séquences d'ouverture et de fermeture précises au centième de seconde. L'ouverture du cache est complète pour un temps supérieur à $0,2 \text{ s}$. En dessous de cette valeur, le cache n'a pas vraiment le temps de s'ouvrir donc le temps de consigne n'est pas fiable.

Avec le contrôle automatique, les pics d'absorptions ont une amplitude maximale de $9,8 \pm 0,4 \%$ et une position $552 \pm 7 \text{ nm}$ (moyenne et écart-type). L'incertitude est acceptable. L'utilisation du contrôle automatique rend le protocole plus robuste.⁵

⁴ En comparaison, il faut environ 30 secondes pour déposer $0,5 \text{ nm}$ d'argent en évaporation.

⁵ Ces échantillons ont été fabriqués à des moments différents, à plusieurs stades d'usure de la cible d'argent. L'usure de la cible semble ne pas jouer de rôle dans les propriétés optiques obtenues.

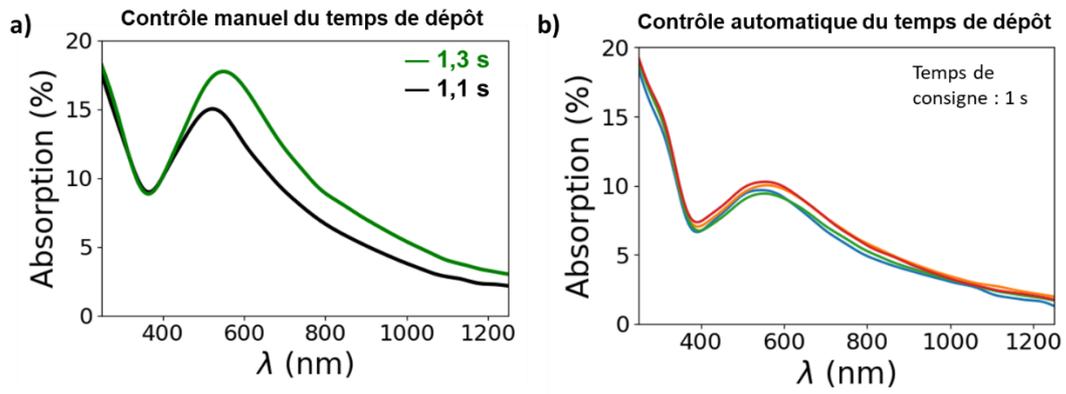


Figure 2.27 : Absorption pour un temps consigne de 1 seconde pour le dépôt d'argent, avec un contrôle manuel (a) et avec un contrôle automatique (b). Dans le cas du contrôle manuel, les temps de dépôt sont en réalité supérieurs à 1 seconde.
Empilement silice / AZO 5 nm / nanoparticules d'Ag / AZO 5 nm

Comme la vitesse de dépôt peut être diminuée en réduisant la puissance de dépôt, l'impact de l'ouverture du cache aura moins d'impact sur les durées de dépôt à plus faible puissance.

5. Bilan

Dans ce chapitre 2, nous avons présenté le principe de fabrication de notre couche nanocomposite, les méthodes de suivi in situ, les méthodes de caractérisation de la morphologie et de l'optique, le choix des substrats et des matériaux et le contrôle des épaisseurs déposées.

Les trois couches de l'empilement AZO-Ag-AZO sont déposées par pulvérisation cathodique magnétron dans un bâti de dépôt équipé d'outils in-situ adaptés au suivi de la croissance de la couche d'argent. Les méthodes de suivi en temps réel sont clés pour mieux connaître et contrôler la croissance de la couche d'argent, via la mesure de la réflexion lors des premiers stades de croissance (SDRS) et via la mesure de la résistivité permettant de déterminer le seuil de percolation.

Pour étudier la morphologie des particules d'argent fabriquées, plusieurs protocoles ex situ ont été évalués. Étant donné la mobilité de l'argent, qui nécessite de protéger les particules pour les figer, et la taille (<10 nm) et la proximité des particules (<10 nm), les protocoles testés avec l'AFM se sont avérés inadaptés, puisqu'il n'a pas été possible de corrélérer les reliefs des échantillons à au moins une des propriétés de morphologie recherchée. Le protocole retenu est l'observation de l'empilement avec la microscopie électronique en transmission. La taille des clichés du TEM, contenant un grand nombre de particule, permet d'extraire des statistiques fiables sur la taille et la forme des particules et sur leur organisation (distance de séparation, fraction de remplissage surfacique). Le dépôt des couches est simultanément réalisé sur le substrat adapté au TEM, qui permet l'analyse de la morphologie des particules dans le plan et hors du plan, et sur un substrat de silice transparent, qui permet la mesure des propriétés optiques. Ces deux types d'informations - la morphologie dans le plan et hors plan de la couche - ne sont pas toujours données conjointement dans la littérature.

L'ellipsométrie a été utilisée pour extraire les indices optiques spécifiques à nos couches minces continues d'AZO et d'Ag fabriquées dans notre bâti de dépôt.

Les données d'absorbance nous ont montré qu'une légère modification de la quantité d'Ag déposée provenant d'un faible changement dans le temps de dépôt (<0,2 s) impacte fortement la réponse optique. L'étude de reproductibilité nous a montré que notre système de dépôt permet un contrôle approprié de la quantité d'argent déposée.

6. Annexe

6.1. Morphologie de la sous-couche d'AZO selon le substrat

Les dépôts ont été réalisés sur deux types de substrats, ce qui pourrait modifier la croissance d'AZO. Pour vérifier que la couche de 5 nm d'AZO déposée sur la silice et sur la membrane TEM est identique, nous avons imagé le relief de la sous-couche de 5 nm d'AZO sur les deux substrats. Sur les cartographies, montrées en Figure 2.28, nous pouvons estimer une taille de grains d'AZO de 5 nm à 10 nm. La variation de hauteur, de -1,3 nm à +1,4 nm est identique. Nous pouvons donc estimer que la sous-couche d'AZO est la même sur les deux substrats. Le flou de l'image réalisée sur la membrane TEM peut venir de l'usure de la pointe ou de vibrations du substrat pendant la mesure.

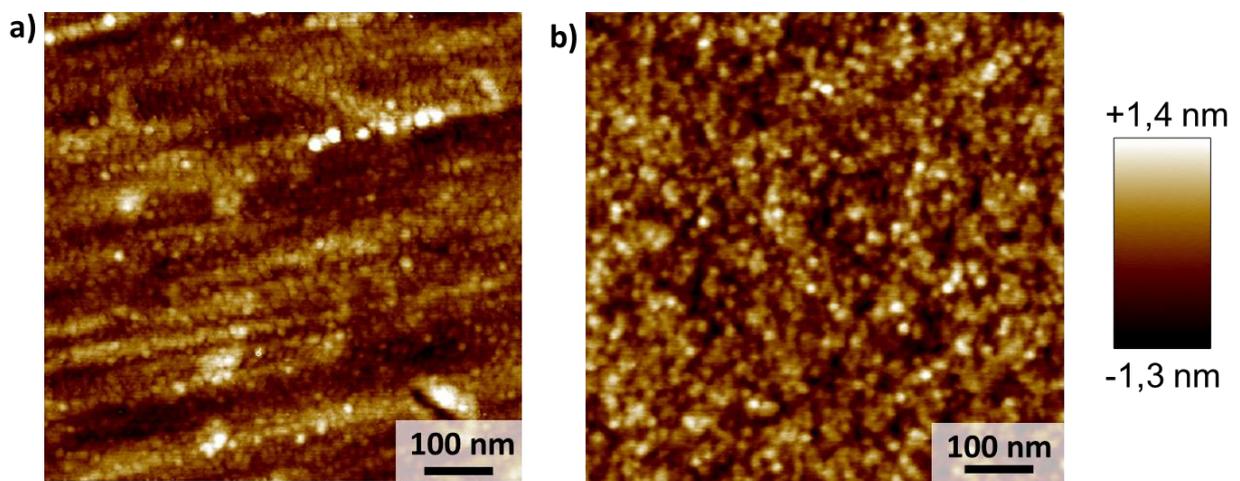


Figure 2.28 : Couche de 5 nm d'AZO sur substrat de silice (a) ou sur membrane TEM (b)

6.2. Indice de la silice extrait de la mesure d'ellipsométrie

Nous avons extrait l'indice de la silice à partir de mesure d'ellipsométrie avec un modèle de Cauchy, qui est un modèle adapté aux substrats transparents qui n'absorbent pas. Nous avons comparé cet indice à l'indice tabulé du fournisseur.

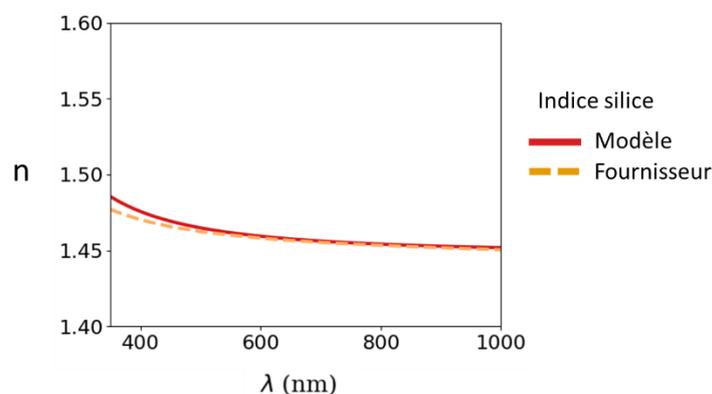


Figure 2.29 : Indice optique de la silice

6.3. Paramètres de l'indice expérimental AZO

Epaisseur de la couche :

Thickness = 9,73 nm

Paramètres Cody Lorentz :

Amp1 = 8,048

Br1 = 1,631

Eo1 = 3,273

Eg1 = 3,154

Ep1 = 1,213

Et1 = 0

Eu1 = 2,000

Paramètres gaussienne :

Amp2 = 1,925236

Br2 = 4,5463

En2 = 7,773

Chapitre 3

Résultats expérimentaux

Impact de la fabrication sur les propriétés optiques et morphologiques d'un empilement AZO-Ag-AZO

Dans ce chapitre, nous présentons d'abord la caractérisation complète d'un empilement AZO-nanoparticules d'Ag-AZO, puis nous étudions l'impact des de trois paramètres de dépôt (quantité d'Ag, énergie des espèces et temps d'attente) sur la morphologie de la couche de nanoparticules d'argent et sur les propriétés optiques de l'empilement. Enfin, nous explorons les propriétés optiques et la morphologie des films lorsque le seuil de percolation est atteint et dépassé.

Sommaire du chapitre

1. Elaboration et caractérisation d'un film de nanoparticules d'argent dans un empilement AZO-Ag-AZO	97
1.1. Détermination du seuil de percolation lors de la croissance d'Ag sur AZO	97
1.2. Caractérisation des propriétés optiques et de la morphologie	98
1.2.1. Propriétés optiques en incidence normale	98
1.2.2. Morphologie de la couche de nanoparticules	99
1.2.2.1. Morphologie de la couche de nanoparticules dans le plan	100
1.2.2.2. Morphologie de la couche de nanoparticules en tranche	102
2. Mécanismes d'évolution de la morphologie pendant et après dépôt	104
3. Impact des paramètres de fabrication des nanoparticules sur leur morphologie et sur leurs propriétés optiques pour un système AZO-Ag-AZO	106
3.1. Impact de l'épaisseur nominale d'argent	106
3.1.1. Formation des particules pendant le dépôt	106
3.1.2. Propriétés optiques en incidence normale	107
3.1.3. Morphologie	108
3.1.4. Discussion	111
3.1.5. Comparaison avec des systèmes similaires dans la littérature	113
3.2. Impact de l'énergie des espèces et du temps de réorganisation	114
3.2.1. Effet de la puissance	115
3.2.1.1. Mesures en temps réel : réflectivité et conductivité	115
3.2.1.2. Propriétés optiques	116
3.2.1.3. Morphologie	117
3.2.2. Effet de temps de réorganisation	120
3.2.3. Discussion	124
4. Au-delà des nanoparticules : propriétés optiques et morphologie des films à percolation	126
4.1. Empilement AZO-Ag-AZO avec film percolé	126
4.2. Impact de la puissance de dépôt	129
5. Conclusion	132

1. Elaboration et caractérisation d'un film de nanoparticules d'argent dans un empilement AZO-Ag-AZO

Dans cette première partie, nous présentons les différentes étapes de fabrication et de caractérisation de l'empilement AZO-nanoparticules d'Ag-AZO ainsi que l'analyse de ce système : sélection d'une épaisseur nominale inférieure au seuil de percolation (1.1), caractérisation des propriétés optiques (1.2.1) et de la morphologie du film de particules (1.2.2). Les trois couches (sous-couche de 5 nm d'AZO, couche d'argent, couche couvrante de 5 nm d'AZO) sont successivement déposées par dépôt par pulvérisation cathodique magnétron.

1.1. Détermination du seuil de percolation lors de la croissance d'Ag sur AZO

Pour fabriquer des particules d'argent sur un substrat d'AZO par interruption de la croissance de l'argent, nous devons connaître les étapes de croissance de l'argent, en particulier le seuil de percolation (voir Chapitre 1 section 2.1.2). Le seuil de percolation est déterminé à partir de la mesure de la résistivité en temps réel (décrite dans le Chapitre 2 en section 2.1.2) lors du dépôt d'argent.

Les valeurs de résistivité ρ_e de la couche d'argent en fonction de l'épaisseur nominale h_n déposée à 50 W sont données en Figure 3.1. Le seuil de percolation correspond à l'épaisseur qui donne le maximum de la résistivité, lu ici à 2,3 nm.

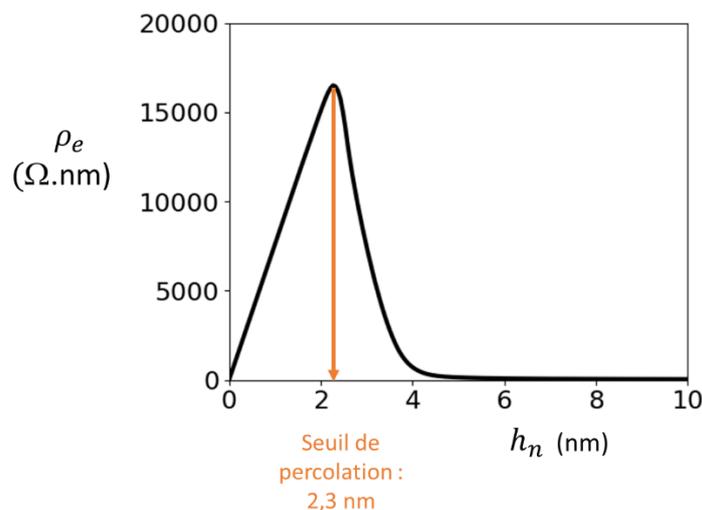


Figure 3.1 : Résistivité en temps réel lors du dépôt d'Ag sur AZO à 50 W : résistivité ρ_e de la couche de l'argent en fonction de l'épaisseur nominale h_n déposée. Le seuil de percolation est atteint à 2,3 nm.

Pour obtenir un film de particules d'argent isolées, le dépôt doit être arrêté avant le seuil de percolation. Pour présenter la caractérisation complète d'un échantillon, nous avons choisi d'utiliser une épaisseur nominale de 0,5 nm, suffisamment faible pour minimiser le phénomène de coalescence, qui correspond à la connexion des particules entre elles, mais correspondante à un temps de dépôt assez long pour être fiable et reproductible (1 seconde).

Le suivi en temps réel de la résistivité permet de connaître le seuil de percolation pour des

conditions de dépôt données et donc de sélectionner une épaisseur nominale d'argent pertinente pour obtenir des nanoparticules. Dans nos conditions de dépôt d'argent sur AZO à une puissance de 50 W, le seuil de percolation est à 2,3 nm.

1.2. Caractérisation des propriétés optiques et de la morphologie

1.2.1. Propriétés optiques en incidence normale

Pour mettre en évidence le pic d'absorption plasmonique obtenu avec des nanoparticules d'argent encapsulées dans AZO, nous avons comparé les propriétés optiques des trois systèmes suivants : une couche de 10 nm d'AZO, une couche continue d'argent (épaisseur nominale 10 nm) entre deux couches de 5 nm d'AZO et une couche nanoparticules d'argent (épaisseur nominale 0,5 nm) entre deux couches de 5 nm d'AZO. Les spectres de réflexion, de transmission et d'absorption de ces trois empilements sur substrat de silice sont tracés en Figure 3.2 et décrits dans ce paragraphe.

Dans l'UV, la couche d'AZO de 10 nm absorbe à hauteur de 15% à 250 nm, l'empilement avec la couche continue d'argent à hauteur de 40% à 250 nm et celle avec les nanoparticules d'argent à hauteur de 19% à 250 nm. Les propriétés optiques de ces trois systèmes dans l'UV sont dues aux absorptions interbandes de l'AZO et de l'argent, respectivement pour des longueurs d'ondes inférieures à 368 nm (3,37 eV) et 318 nm (3,9 eV). L'absorption dans l'UV est la somme des contributions de l'argent et de l'AZO, augmentant avec l'épaisseur nominale de chacun des matériaux dans l'empilement. Dans les graphes de la suite de ce chapitre, par souci de simplification, puisque les propriétés optiques dans la gamme UV sont le résultat de la somme de l'absorption interbande de l'argent et de l'AZO, nous traçons les propriétés optiques dans une gamme plus réduite de longueurs d'onde, de 380 nm à 1250 nm, c'est-à-dire seulement dans le visible et le proche infra-rouge.

Dans le visible, la réflexion sur la couche d'AZO de 10 nm, constante et de 7 à 8%, correspond à la réflexion due au changement de milieu, de l'air à l'AZO. Cela est cohérent avec le calcul coefficient de Fresnel à une interface air/AZO d'indices respectifs 1 et 1,8 qui donne une réflexion de 8%. Le comportement de la couche d'argent continue correspond aux propriétés optiques attendues d'une couche continue fine de métal d'épaisseur inférieure à l'épaisseur de peau : le coefficient de réflexion dépend de la longueur d'onde de la lumière incidente (il augmente de 10% à 380 nm à 71% à 1250 nm) et l'absorption correspond à l'atténuation de l'onde qui traverse la couche (constante de 7 à 8% dans le visible et l'infra-rouge). Le pic d'absorption d'amplitude de 10% à 560 nm de la couche avec 0,5 nm d'argent est le signe que nous avons bien obtenu des nanoparticules.

L'effet plasmonique ne conduit pas seulement à l'absorption mais peut aussi donner lieu à une diffusion de la lumière. Même si nous n'avons pas observé de diffusion de notre échantillon à l'œil nu (l'image réfléchi ou transmise au travers de l'échantillon est nette), nous avons mesuré la diffusion de l'échantillon AZO-nanoparticules d'Ag-AZO et montré que l'échantillon ne diffuse pas avec deux méthodes complémentaires. D'une part, la mesure directe de la composante diffuse avec le Lambda 950 (Chapitre 2 section 2.3.1.1) est négligeable par rapport au bruit de mesure. D'autre part,

nous avons montré que les mesures de la composante spéculaire au TAMS aux mesures de la composante totale au Lambda 950 sont identiques, ce qui signifie également que la composante de diffusion est négligeable. Nous avons vérifié l'absence de diffusion sur tous les échantillons présentés dans la suite de ce chapitre.

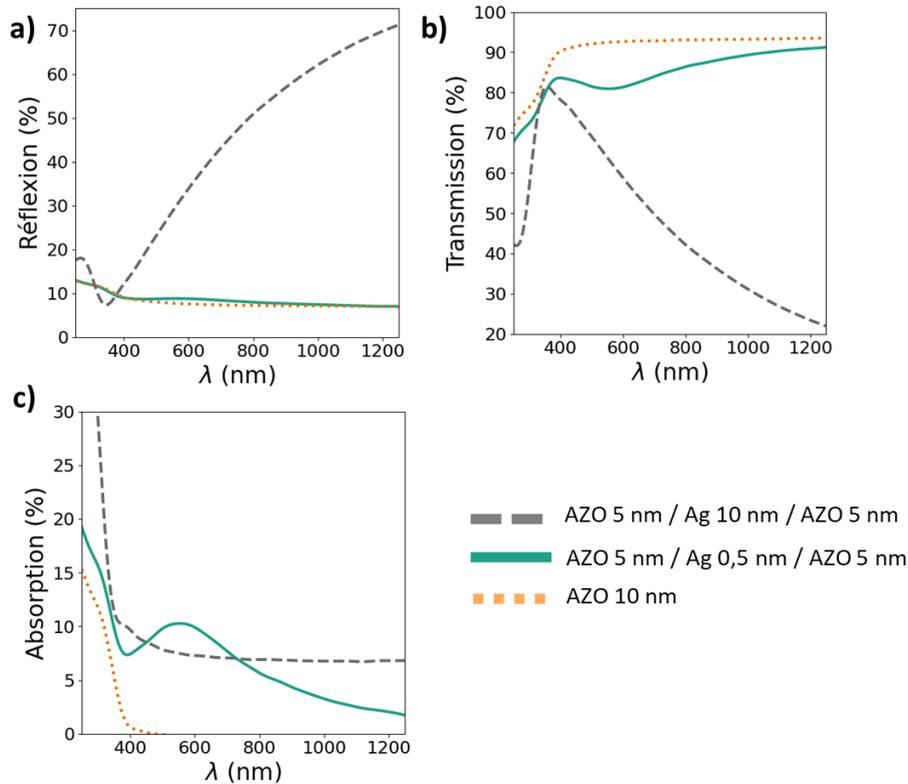


Figure 3.2 : Propriétés optiques de 3 empilements : AZO-nanoparticules d'Ag-AZO, AZO-couche continue d'Ag-AZO et AZO seul déposés sur un wafer de silice : spectres de réflexion totale (a), de transmission totale (b) et d'absorption (c).

La mesure des propriétés optiques du système AZO-nanoparticules d'Ag-AZO possède un pic d'absorption plasmonique, qui atteint un maximum d'absorption plus élevé que celui d'une couche continue d'argent de 10 nm avec vingt fois moins de matière.

1.2.2. Morphologie de la couche de nanoparticules

Le spectre d'absorption de l'empilement AZO-Ag-AZO avec 0,5 nm d'argent présente bien un pic plasmonique, provenant de la présence du film de particules d'argent dans l'empilement. Pour caractériser la morphologie de la couche de particules (i.e. l'organisation des particules et la morphologie des particules), nous avons réalisé des clichés au microscope électronique en transmission dans le plan et en tranche avec le protocole décrit dans le Chapitre 2 section 2.2. A partir des images dans le plan qui seront montrées dans la première sous-section (1.2.2.1), nous obtiendrons l'organisation et la morphologie des particules (densité, forme et taille) dans le plan de la couche. Les images en tranche, montrées dans la deuxième sous-section (1.2.2.2), donnent la forme et la hauteur des particules en coupe.

1.2.2.1. Morphologie de la couche de nanoparticules dans le plan

La morphologie de la couche de particules dans le plan est visible dans le cliché STEM-HAADF en Figure 3.3. Les particules, qui apparaissent en gris clair sont réparties de façon désordonnée sur toute la surface. Leur taille et leur forme varient, d'arrondies à allongées, avec des côtés plats (liés aux facettes cristallines de l'Ag). Les formes allongées sont probablement le résultat de deux ou plusieurs particules qui se touchent et ont déjà coalescé (exemples entourés en jaune dans la Figure 3.3-a).

Un exemple de résultat de l'analyse d'image, dont le principe est décrit dans le Chapitre 2 section 2.2.4, est montré en Figure 3.3-b. Les données statistiques extraites sur plusieurs images ont servi à obtenir la densité de probabilité du diamètre équivalent, de la distance inter-particules et du rapport d'aspect dans le plan (Figure 3.4). Les particules sont petites et très proches entre elles. Le diamètre équivalent médian est de 2,7 nm, la distance médiane entre deux particules est de 4 nm et l'allongement des particules se traduit par un rapport d'aspect médian à 1,4. Nous pouvons voir deux erreurs de détection de l'algorithme sur ce cliché (particules entourées en noir sur la Figure 3.3-b) : à cause du faible contraste, l'algorithme détecte une seule particule au lieu de plusieurs. Ces erreurs restent marginales.

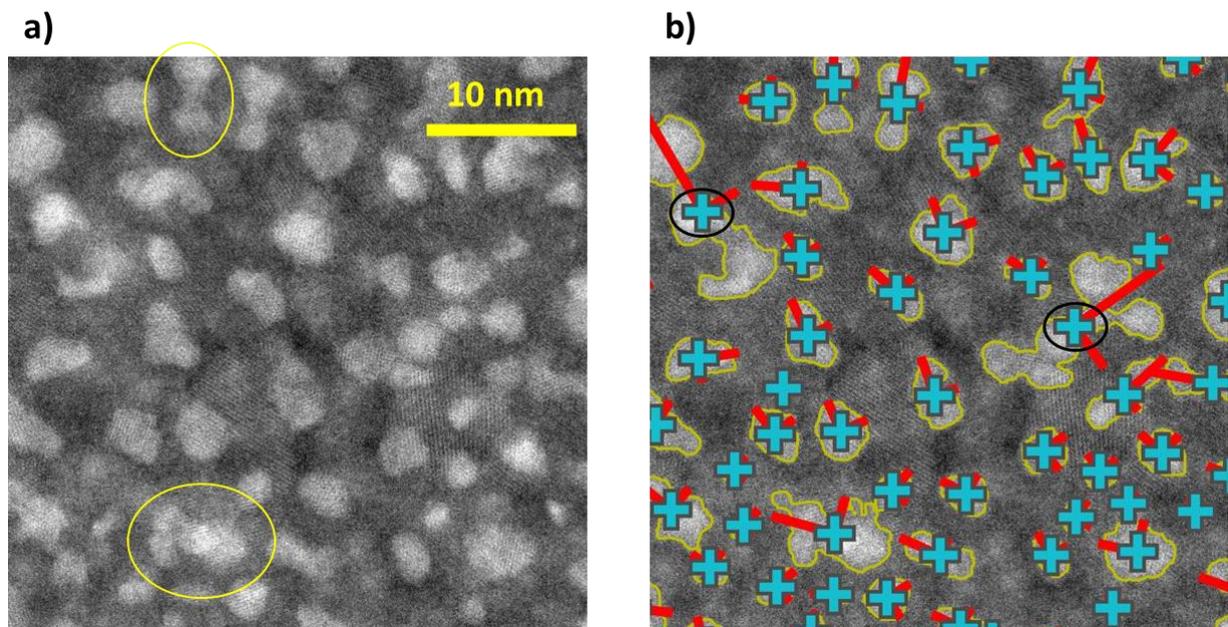


Figure 3.3 : Morphologie des particules dans le plan pour AZO-Ag-AZO avec 0,5 nm d'épaisseur nominale d'argent. a) Image STEM-HAADF : argent en clair. Les particules entourées sont des particules allongées résultant de la coalescence. – b) Analyse d'image (croix : centres particules, traits : axe majeur et axe mineur, contour : périmètre des particules)

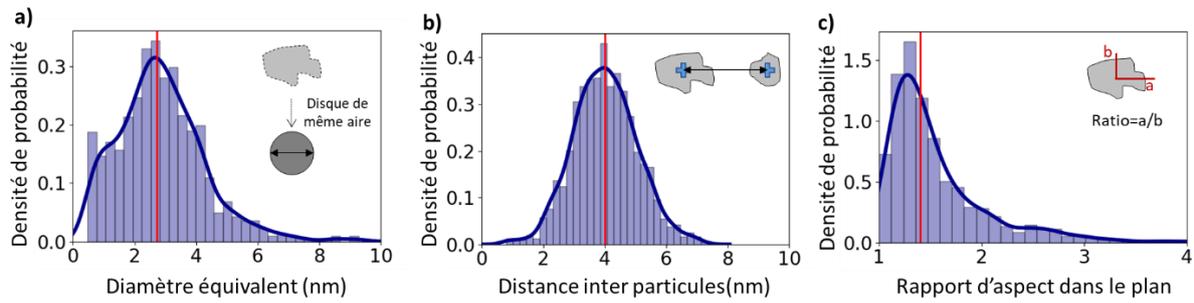


Figure 3.4 : Analyse statistique des nanoparticules à partir de 3 images de 90 nm^2 . Densité de probabilité du diamètre équivalent (a), de la distance inter particules (b) et du rapport d'aspect (c) calculé avec le grand axe divisé par le petit axe. Le trait vertical rouge correspond à la médiane.

La Figure 3.5-a présente une zone avec un grandissement suffisant pour distinguer les colonnes atomiques d'un monocristal d'AZO orienté en axe de zone, c'est-à-dire avec l'axe c de la maille wurtzite parallèle à l'axe des électrons du faisceau incident. Il est possible d'extraire les distances interatomiques pour ce monocristal : les valeurs extraites 0,322-0,325 nm sont assez proches de celles attendues pour la structure Wurtzite de ZnO (0,324 nm) confirmant ainsi l'attribution de ces structures aux couches d'encapsulation d'AZO. Des observations (non présentées ici) réalisées sur un empilement dissymétrique AZO-Ag- Al_2O_3 avec une couche d'encapsulation d'alumine de structure amorphe ont révélé la présence de monocristaux d'AZO en axe de zone, comparables à la Figure 3.5-a. On peut donc supposer que ces cristaux sont déjà présents dans la sous-couche de l'empilement. On remarque dans les cristaux en axe de zone qu'au moins par endroits la surcouche croît par homoépitaxie sur la sous-couche et par hétéroépitaxie sur l'Ag. On n'exclut pas cependant qu'à d'autres endroits la surcouche d'encapsulation (qui, croît sur une surface assez rugueuse, perturbée par les îlots d'argent) puisse être moins bien organisée structuralement.

Une autre zone comportant plusieurs îlots d'argent est donnée en Figure 3.5-b : sur ce cliché STEM-HAADF on distingue une structure cristallisée pour quasiment tous les îlots d'argent. Certains relevés indiquent une distance inter-planaire de 0,235 à 0,239 nm ce qui est proche de celle de la famille (111) de Ag.

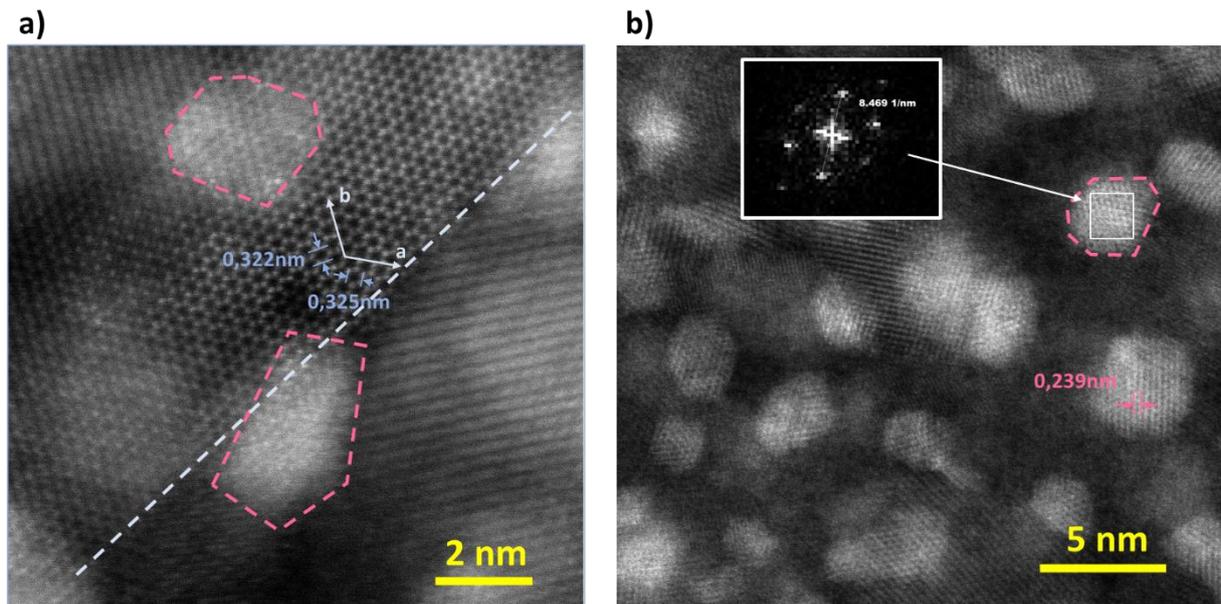


Figure 3.5 : Cliché STEM-HAADF (a) d'une vue plane d'une zone comportant une partie d'un monocristal d'AZO en axe de zone (1), séparé d'un autre monocristal non texturé (2) par un pointillé. Le contour de certains îlots d'argent est repéré par un pointillé rouge ; (b) d'une vue plane avec plusieurs îlots d'argent et avec en insert le résultat d'analyse par TF de la structure de l'îlot d'argent indiqué.

Dans le système AZO-Ag-AZO, les particules générées par le dépôt de 0,5 nm d'argent sont réparties dans le plan, de petites tailles (diamètre < 10 nm), proches les unes des autres (distance < 10 nm) et de formes arrondies à allongées. Ces îlots d'argent semblent pour la plupart cristallisés, en ayant crû sur une sous-couche AZO également cristallisée.

1.2.2.2. Morphologie de la couche de nanoparticules en tranche

Nous avons vu dans le Chapitre 1 section 1.2.6 l'importance de la forme des particules sur la réponse optique, notamment sur la position de la résonance. Les images dans le plan nous ont renseigné sur l'organisation des particules et sur leur forme dans le plan mais cela ne caractérise pas complètement les particules. L'observation en tranche apporte les informations manquantes de la hauteur et de la forme vue en coupe.

Les images de la tranche de l'empilement AZO-Ag-AZO avec 0,5 nm d'argent sont présentées en Figure 3.6. L'ensemble des particules d'argent superposées dans l'épaisseur de la couche résulte en une zone dense en argent, en clair dans la Figure 3.6-a. Cette vision permet difficilement d'extraire des informations des particules, à cause de la superposition due à l'épaisseur de la lame préparée par FIB (la lame est beaucoup plus épaisse qu'une particule). L'analyse élémentaire par EDS, en Figure 3.6-b, confirme que les particules d'argent sont globalement au centre de la strate riche en zinc. L'observation de la tranche avec un angle de tilt de 20° permet en contournant cette superposition de distinguer certaines particules. Nous avons focalisé l'observation sur celles proche du bord de la tranche supérieure (Figure 3.6-c), ce qui a permis de bien observer quelques nanoparticules (Figure 3.6-d). Les particules apparaissent arrondies, facettées, et d'une hauteur de l'ordre de 1 à 5 nm.

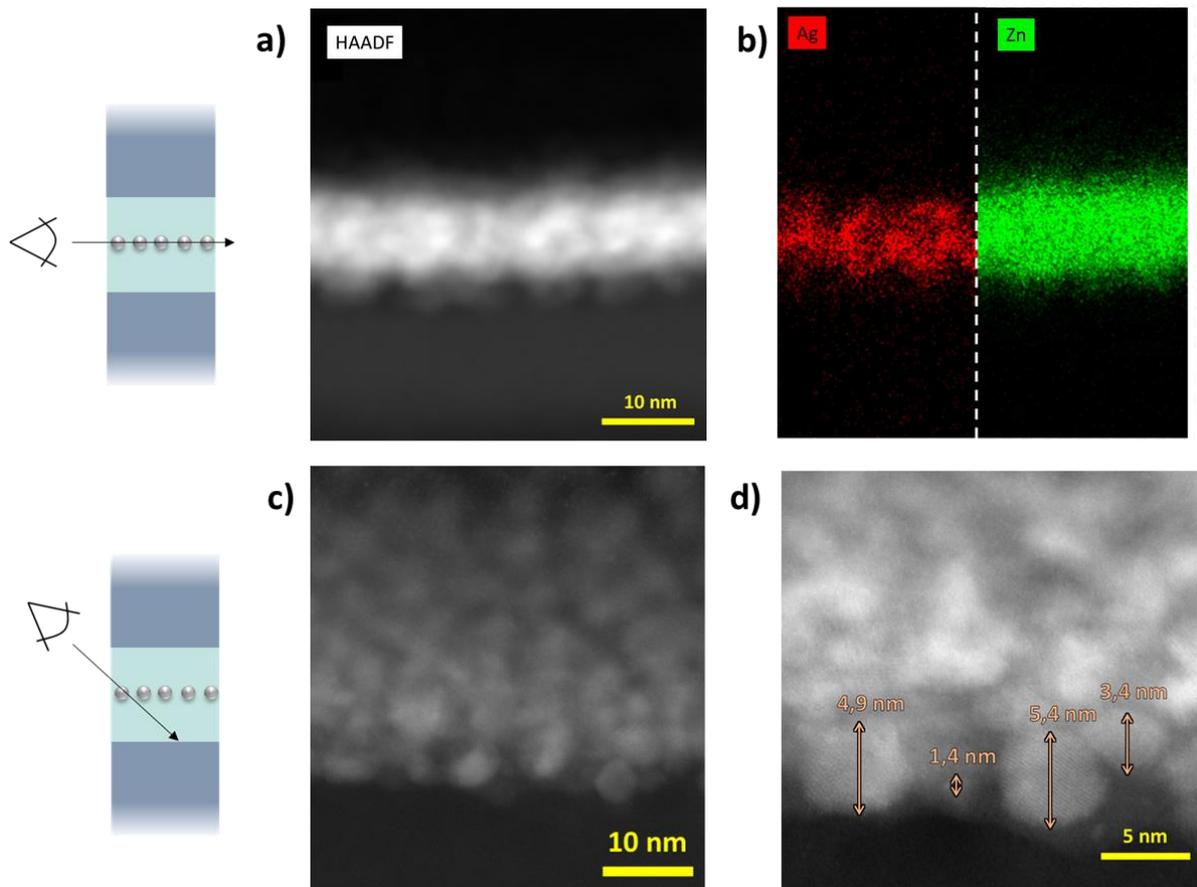


Figure 3.6 : Image TEM-STEM-HAADF en tranche du système AZO-Ag-AZO pour 0,5 nm d'épaisseur nominale d'Ag. a) Vue en tranche en mode HAADF – b) Analyse élémentaire en EDS – c) Vue tiltée à un angle de 20° pour étaler les particules – d) Zoom sur la vue tiltée : observation de la forme et de la hauteur de nanoparticules

Etant donné la faible taille des particules, la superposition des autres particules et le faible contraste de l'image, l'observation tiltée ne permet pas de déduire d'angle de contact des nanoparticules. En revanche, les images semblent indiquer que celui-ci est supérieur à 90°.

L'angle de contact à l'équilibre d'une particule de métal sur un substrat est prédit par l'équation de Young-Dupré (donnée dans le Chapitre 1 section 2.1.1). Dans le cas d'Ag sur ZnO, la valeur attendue de l'angle de contact est de 74,7° ($E_{adh}=1,58 \text{ J.m}^{-2}$ [118] et $\gamma_{ZnO}=1,25 \text{ J.m}^{-2}$ [59]), ce qui correspond à un bon mouillage.

La forme arrondie pourrait être le résultat des facteurs cinétiques de la croissance ou d'une altération de la forme initiale pendant la préparation de la tranche et de son observation. D'abord, la croissance des îlots par dépôt magnétron est un phénomène hors équilibre, régi par des critères cinétiques, ce qui pourrait entraîner une forme différente de celle prédite par les critères thermodynamiques. Ensuite, lors de la découpe de la tranche ou de l'exposition au faisceau des électrons d'analyse, les particules en bordure de la tranche, qui sont celles observées avec le tilt, pourraient subir une modification par rapport à leur forme de départ et s'arrondir.

Dans notre système AZO-Ag-AZO, la vue en coupe de la couche de nanoparticules montre une forme arrondie plutôt que la forme de sphère tronquée habituellement obtenue dans la littérature. La hauteur des particules est de l'ordre de 1 à 5 nm.

2. Mécanismes d'évolution de la morphologie pendant et après dépôt

Nous avons décrit un système AZO-Ag-AZO dans lequel nous avons interrompu la croissance du film d'argent. Dans la suite de ce chapitre, nous chercherons à étudier l'impact des paramètres procédés sur la morphologie du film de particules dans nos conditions. Dans cette partie, nous commençons par décrire les phénomènes qui se déroulent durant le dépôt et après l'arrêt du flux incident des espèces (atomes d'argent).

Nous avons identifié 5 phénomènes physiques susceptibles d'impacter la morphologie de la couche de particules illustrés en Figure 3.7, dont les deux premiers nécessitent un flux incident d'espèces :

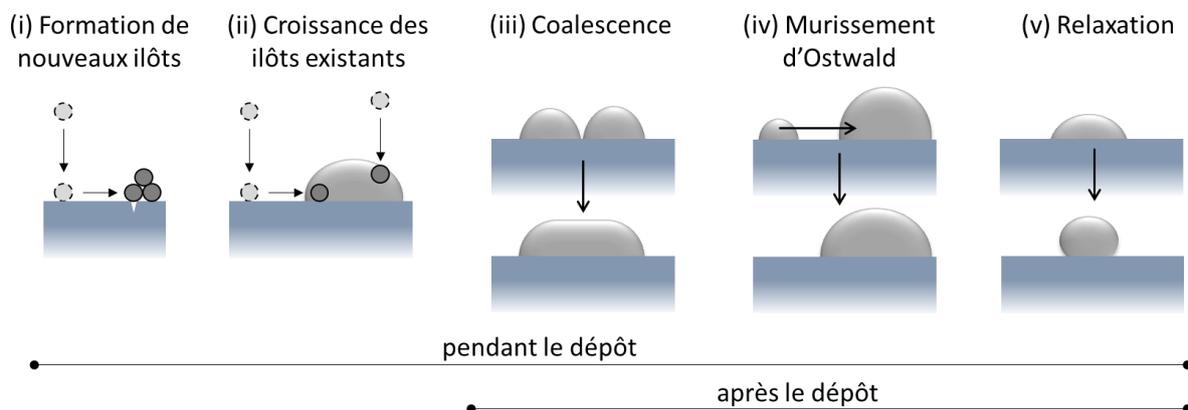


Figure 3.7 : Schémas des phénomènes physiques de croissance et de réorganisation des particules d'argent

(i) Création de nouveaux îlots

Les adatoms qui rencontrent un site de nucléation (défaut de surface) ou qui rencontrent un agrégat d'un voire plusieurs adatoms peuvent former un nouveau nucleus stable. Ces créations d'îlots peuvent arriver à tout moment pendant le dépôt, d'où l'existence de la nucléation secondaire [128].

(ii) Croissance des îlots existants

Les îlots existants peuvent croître par le côté, lorsqu'un adatome arrivé sur le substrat diffuse jusqu'à un îlot, ou par le haut, lorsqu'un atome arrive sur le dessus de l'îlot. On note à ce propos que certains phénomènes comme la barrière de Ehrlich [129] peuvent empêcher ces atomes captés par un îlot de descendre sur le substrat.

(iii) Coalescence entre plusieurs particules

Deux particules qui se touchent forment une particule plus large. Selon le ratio entre la température du dépôt et la température de fusion du métal, il peut y avoir deux types de coalescence. Au-dessus d'une température seuil d'environ $2/3$ de la température de fusion, les grains qui sont en contact se réorganisent par diffusion jusqu'à l'obtention d'une nouvelle forme d'équilibre avec un rapport d'aspect similaire à celui d'origine. On parle de coalescence dynamique. Cette coalescence a été observée pour Ag/graphite, Ag/MoS₂ [130]. En dessous de ce seuil, et c'est notre cas (300 K vs

1235 K), on parle de coalescence statique ou frittage (sintering) et l'état final est un grain avec un rapport d'aspect plus grand. Un film en croissance dont l'organisation et la taille des particules sont pilotés par une coalescence dynamique présente une distribution caractéristique de taille des particules selon une fonction log-normale (Figure 3.8-a) [131].

(iv) Murissement d'Ostwald

Le murissement d'Ostwald est un phénomène de diffusion entre deux particules qui ne se touchent pas, les petites particules étant absorbées par les plus grosses particules. Dans ce cas, la distribution caractéristique de taille des particules est centrée sur les grosses particules, comme illustré en Figure 3.8-b [132]. Le murissement d'Ostwald peut être perturbé par le flux incident pendant le dépôt [133]

(v) Relaxation

Également, à l'arrêt du dépôt, la forme des particules peut évoluer pour tendre vers leur forme d'équilibre qui est dictée par la minimisation de son énergie de surface comme décrit par Wulf [65, 134].

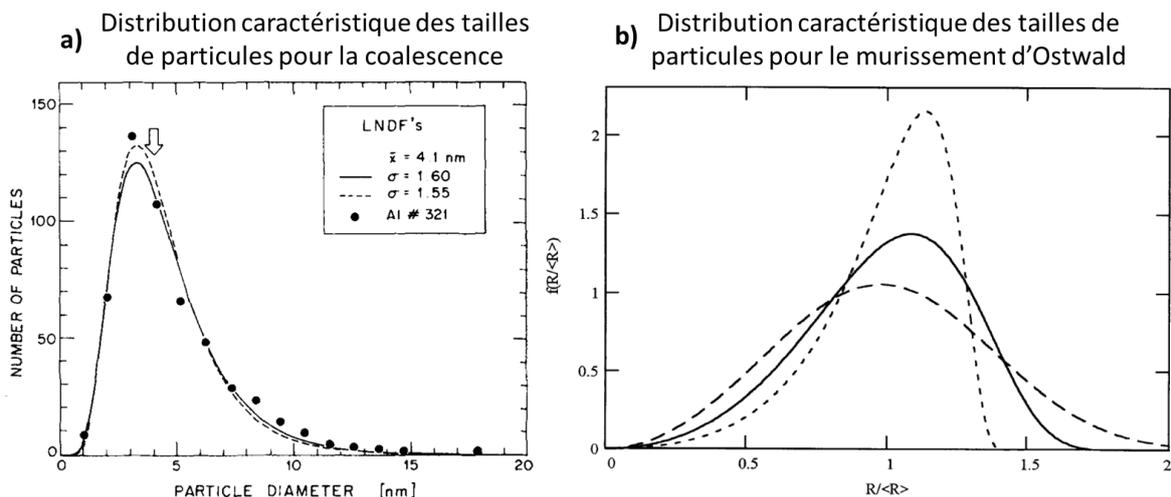


Figure 3.8 : Distribution caractéristique en taille de particule pour une croissance pilotée par la coalescence dynamique (a) ou par le murissement d'Ostwald (b). (a) est issu de [131] et (b) est issu de [132]

Dans cette thèse, nous étudions un empilement avec une couche d'encapsulation. Cette étape supplémentaire influence potentiellement la forme des particules d'Ag [135]. D'un côté, comme nous l'avons vu dans le Chapitre 2, les dépôts par pulvérisation génèrent des espèces incidentes ayant des énergies de l'ordre de quelques eV. On note cependant que le protocole retenu pour le dépôt de la couche d'AZO (cible céramique d'AZO, mode DC, Ar pur) a été choisi pour minimiser les facteurs fortement impactants. D'un autre côté, l'épitaxie entre Ag et AZO pourrait conduire à une réorganisation locale pour minimiser l'énergie.

3. Impact des paramètres de fabrication des nanoparticules sur leur morphologie et sur leurs propriétés optiques pour un système AZO-Ag-AZO

Dans la partie précédente, nous avons utilisé notre connaissance de la croissance d'argent par dépôt magnétron pour arrêter le dépôt une fois que les îlots d'argent se sont formés. Ainsi en couvrant la couche des nanoparticules d'Ag déposés à la surface d'une couche mince d'AZO par une autre couche fine d'AZO nous avons obtenu des particules plasmoniques dans un empilement AZO-Ag-AZO. Nous allons maintenant présenter les différents leviers qui permettent de contrôler la morphologie de la couche de nanoparticules et leurs conséquences sur les propriétés d'absorption plasmonique. Dans la première section de cette partie (3.1), nous présentons les variations de morphologie des particules avec l'épaisseur nominale d'argent pour un lot de paramètres de fabrication donnés. Dans la deuxième section (3.2), nous montrons l'impact de la puissance et du temps d'attente sur la morphologie de la couche de particules.

3.1. Impact de l'épaisseur nominale d'argent

Les particules d'argent sont obtenues par interruption de la croissance bien avant l'obtention du film continu. La croissance commence par les nuclei et les îlots puis le seuil de percolation marque une morphologie interconnectée. D'abord, pour étudier l'évolution de la forme des particules obtenues pendant le dépôt d'argent, nous avons observé la variation en temps réel de la réflectivité de la surface lors d'un dépôt d'argent en continu. Ensuite, nous avons observé l'impact de la quantité d'argent sur les propriétés optiques (réflexion, transmission, absorption) du système AZO-Ag-AZO sur substrat de silice et sur la morphologie dans le plan. Après une discussion sur la morphologie des films et sur les propriétés optiques, nous terminons avec une mise en perspective par rapport aux données de la littérature.

3.1.1. Formation des particules pendant le dépôt

Le graphe de la Figure 3.9 montre les spectres de réflectivité différentielle au cours d'un dépôt en continu d'argent sur AZO, aux épaisseurs nominales successives entre 0,1 nm et 1,5 nm. Nous ne traçons pas les spectres de réflectivité au-delà de 1,5 nm car nous nous intéressons seulement à la formation des particules (donc pour des épaisseurs inférieures au seuil de percolation qui est à 2,3 nm).

Ces spectres différentiels ont une structure complexe comprenant des pics et des creux qui correspondent aux résonances dans le plan et hors plan de la couche comme décrit précédemment dans (chapitre 2 section 2.1.1) et comme indiqué par les pictogrammes de la Figure 3.9. Nous pouvons observer l'évolution du pic large dans le visible : l'amplitude de ce pic augmente avec l'épaisseur de dépôt et en même temps la position du maximum se décale vers les grandes longueurs d'ondes.

L'augmentation de la réflectivité avec le volume d'argent déposé peut provenir de l'augmentation du volume des particules. Quant au décalage des grandes longueurs d'ondes du pic, il peut traduire plusieurs effets, tels qu'un changement de rapport d'aspect des particules ou une augmentation de la densité de particules. En effet, le changement de forme de la particule peut conduire à un décalage de la position de la résonance (tel que décrit dans le Chapitre 1 sections 1.2.6 et 1.2.7). Pendant la croissance, le changement du rapport d'aspect peut être le résultat de la coalescence statique des particules ou le résultat d'une croissance sur les côtés plus rapides qu'une croissance en hauteur. Notamment, aux faibles épaisseurs nominales (<0,5 nm), comme la surface est encore très peu couverte par des îlots d'argent, le flux incident d'espèces alimente surtout les adatoms entre les îlots, ce qui favorise la croissance latérale. Également, l'augmentation à diamètre égal de la densité d'îlots sur la surface augmente les interactions entre particules et décale le pic de résonance (tel que décrit dans le Chapitre 1 section 1.3.3.).

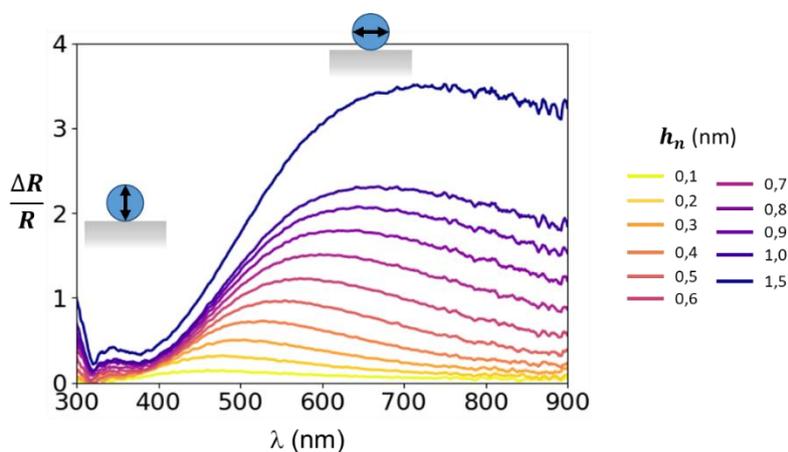


Figure 3.9 : Spectres de réflectivité différentielle en polarisation p au cours d'un dépôt d'argent en continu, pour des épaisseurs nominales de 0,1 nm à 1,5 nm (substrat de silice, sous-couche de 5 nm d'AZO). Les pictogrammes indiquent la résonance associée à chacun des pics.

3.1.2. Propriétés optiques en incidence normale

Pour étudier l'impact de l'épaisseur nominale d'argent sur les propriétés optiques des particules d'argent, nous avons mesuré les propriétés optiques du système AZO-Ag-AZO pour une épaisseur nominale d'argent h_n variant de 0,3 nm à 1,5 nm (Figure 3.10). L'épaisseur de 0,3 nm est l'épaisseur minimale déposée lors d'un cycle d'ouverture et de fermeture complet du cache. L'épaisseur de 1,5 nm est l'épaisseur maximale choisie afin d'avoir des particules suffisamment séparées, en étant suffisamment inférieure au seuil de percolation.

L'augmentation de la quantité d'argent déposée entraîne une augmentation de l'absorption plasmonique et un décalage vers le rouge de la position de la résonance. La forme de la résonance évolue de façon asymétrique avec un élargissement plus marqué du côté des grandes longueurs d'ondes. Les valeurs de la position et de l'amplitude du pic d'absorption selon l'épaisseur nominale sont résumées dans le Tableau 8. Le pic d'absorption plasmonique est déjà présent et détectable

pour une épaisseur nominale aussi faible que 0,3 nm. Nous discuterons l'évolution de ces propriétés optiques dans la section 3.1.4, après avoir décrit la morphologie de ces films.

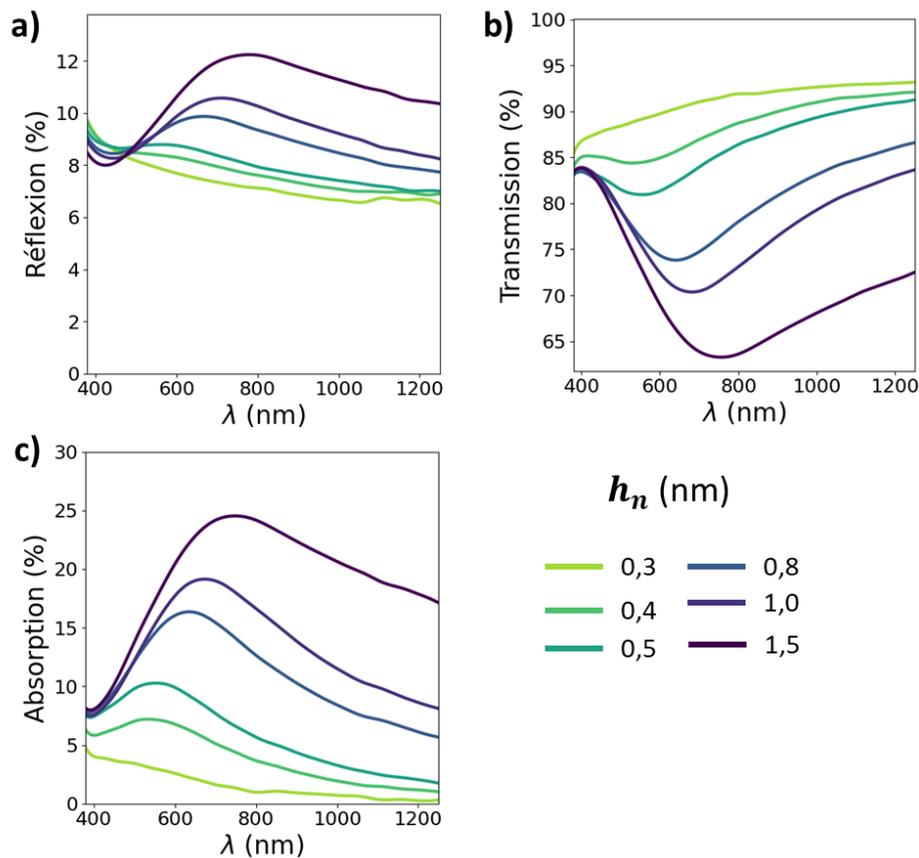


Figure 3.10 : Propriétés optiques de l'empilement AZO-Ag-AZO selon la variation de l'épaisseur nominale h_n de 0,1 nm à 1,5 nm : spectres de réflexion totale (a), de transmission totale (b) et d'absorption (c).

h_n (nm)	0,3	0,4	0,5	0,8	1,0	1,5
Position résonance (nm)	450	538	561	634	672	737
Amplitude du pic d'absorption (%)	3,5	7	10	16	19	25

Tableau 8 : Position et amplitude du maximum du pic d'absorption

Dans un empilement AZO-Ag-AZO, l'amplitude du pic l'absorption plasmonique augmente avec l'épaisseur nominale d'argent déposé pour atteindre 25% avec une épaisseur nominale de 1,5 nm. La position de la résonance se décale vers grandes longueurs d'ondes et la résonance s'élargie avec l'augmentation de l'épaisseur nominale d'argent.

3.1.3. Morphologie

Pour connaître l'évolution de la morphologie des particules à différentes épaisseurs nominales d'argent, nous avons réalisé des clichés au TEM en mode STEM-HAADF pour des épaisseurs nominales variant de 0,4 à 1,5 nm, présentés en Figure 3.11. Les résultats de l'étude statistique à partir de l'analyse d'image pour chacun de ces empilements est montré en Figure 3.12. Les valeurs médianes et leur écart-type sont résumées dans le Tableau 9. Dans cette section, nous décrivons la

morphologie de la couche. Nous réalisons la discussion et l'interprétation dans la section suivante (3.1.4).

Le contraste des images STEM-HAADF augmente avec l'épaisseur nominale d'argent ce qui traduit sans doute une augmentation de l'épaisseur des îlots d'argent. On distingue également des figures de Moiré attestant de la cristallinité des îlots d'argent et de la couche d'encapsulation AZO. Il est délicat de déterminer si les îlots allongés observés pour les épaisseurs nominales épaisses (1,0 et 1,5 nm) sont polycristallins (formés de plusieurs grains) ou monocristallins (formés d'un seul grain) compte tenu de la superposition avec les cristaux AZO. Cependant, on observe plusieurs îlots monocristallins (Figure 3.11), identifiés grâce aux Moiré avec l'AZO. Avec l'épaisseur nominale de 0,4 nm d'argent, le faible contraste rend l'analyse d'image moins précise. Les zones claires correspondent aux particules d'argent mais sur ce cliché elles peuvent aussi correspondre à certains cristaux d'AZO qui, de par leur orientation en axe de zone, génère une intensité qui se rapproche de celle de Ag (tel que montré dans la Figure 3.5 de 1.2.2.1). De plus, à cause du faible contraste, certains agglomérats des petites particules sont interprétés par l'analyse d'image comme formant une seule particule (comme mis en évidence dans la Figure 3.3 de 1.2.2.1). En conséquence, le diamètre des particules est surestimé et la densité de particules est sous-estimée.

Avec l'augmentation de l'épaisseur nominale d'argent, la taille médiane des particules augmente de 2,7 nm à 7,6 nm. La distribution en taille des particules s'élargit fortement à partir d'une épaisseur nominale de 0,8 nm. La couche de particules est alors un mélange de particules de tailles variant de 1 à 20 nm. Sur le cliché STEM-HAADF de l'épaisseur nominale 1,0 et 1,5 nm (Figure 3.11-e), nous observons la présence de petites particules de 1 à 2 nm au milieu des particules plus grosses.

Avec l'augmentation de l'épaisseur nominale d'argent, la distance médiane entre les particules augmente de 4,0 à 9,0 nm. De même que la taille, la distribution des distances entre les particules s'élargit fortement à partir de 0,8 nm d'épaisseur nominale. La distance entre les particules est du même ordre de grandeur que la taille médiane des particules.

La distribution du rapport d'aspect dans le plan varie peu avec la quantité d'argent. La médiane du rapport d'aspect est de 1,4, ce qui signifie qu'une grande part des particules est légèrement allongée.

La hauteur estimée à partir de l'équation (35) du Chapitre 2 (section 2.2.4) varie de 1,4 nm à 3,0 nm. Le diamètre dans le plan est plus grand que la hauteur, les particules sont donc aplaties. La taille des particules dans le plan passe de 2,8 nm pour 1,4 nm d'épaisseur déposée à 7,6 nm pour 1,5 nm, donc varie d'un facteur 2,8, tandis que la hauteur varie d'un facteur 2,1. La croissance latérale dans le plan est plus rapide que la croissance en hauteur des particules.

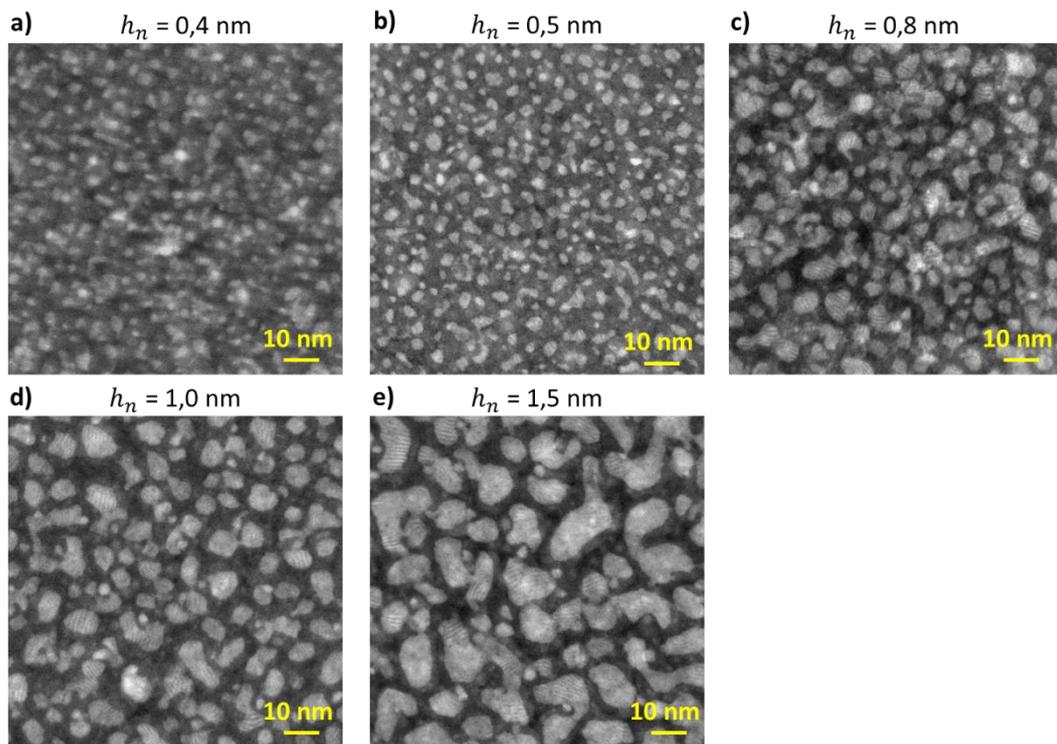


Figure 3.11 : Clichés TEM-STEM-HAADF du système AZO-Ag-AZO pour les épaisseurs nominales 0,4 nm (a), 0,5 nm (b), 0,8 nm (c), 1,0 nm (d) et 1,5 nm (e).

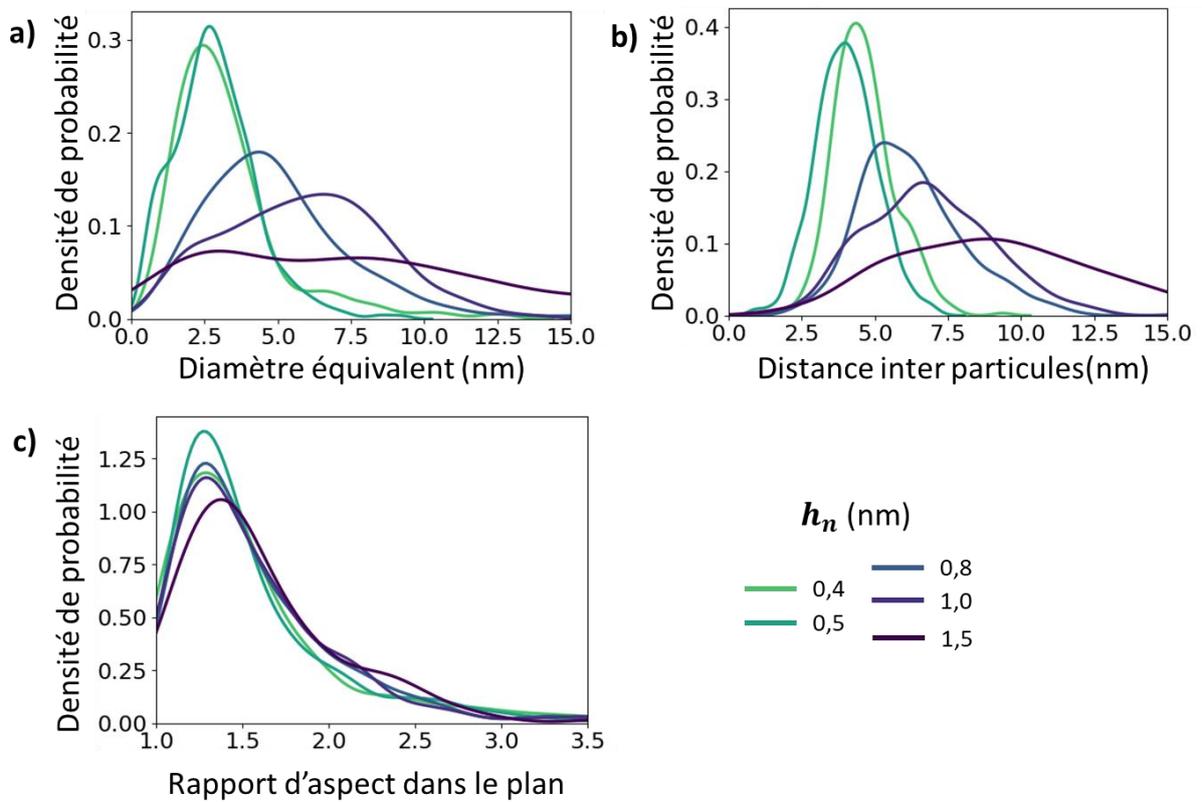


Figure 3.12 : Etude statistique de la morphologie de l'empilement AZO-Ag-AZO selon la variation de l'épaisseur nominale h_n de 0,1 nm à 1,5 nm : distribution en diamètres (a), en distance inter-particules (b) et en rapport d'aspect (c).

h_n (nm)	0,4	0,5	0,8	1,0	1,5
Densité (particules. μm^{-2})	$2,4 \times 10^4$ (sous-estimé)	$3,2 \times 10^4$	$1,3 \times 10^4$	$1,0 \times 10^4$	$4,5 \times 10^3$
Remplissage surfacique (%)	28	28	39	40	50
Diamètre (nm)	$2,8 \pm 1,9$ (surestimé)	$2,7 \pm 1,4$	$4,6 \pm 2,7$	$5,9 \pm 2,7$	$7,6 \pm 5,3$
Distance inter particules (nm)	$4,5 \pm 1,0$	$4,0 \pm 1,0$	$6,0 \pm 1,9$	$6,7 \pm 2,2$	$9,0 \pm 3,7$
Rapport d'aspect (dans le plan)	$1,4 \pm 0,5$	$1,4 \pm 0,5$	$1,4 \pm 0,5$	$1,4 \pm 0,5$	$1,5 \pm 0,5$
Estimation de la hauteur (nm)	1,4	1,8	2,1	2,4	3,0
Rapport d'aspect estimé perpendiculaire au plan	2,0	1,5	2,2	2,5	2,5

Tableau 9 : Etude statistique de la morphologie de l'empilement AZO-Ag-AZO selon la variation de l'épaisseur nominale h_n de 0,1 nm à 1,5 nm. Pour le diamètre, la distance inter-particules et le rapport d'aspect, les valeurs indiquées sont la médiane et l'écart-type.

Dans un empilement AZO-Ag-AZO, la taille médiane des particules augmente de 2,8 à 7,6 nm. La distance entre les particules est de l'ordre de la taille des particules.

3.1.4. Discussion

Discussion morphologie / croissance

Dans le Chapitre 1 section 3.2.1, nous avons décrit les étapes de croissance d'un film de métal comme une succession des étapes de nucléation, croissance et coalescence avant d'arriver au stade de percolation. D'après ce que nous pouvons observer sur nos échantillons, ces différentes étapes semblent coexister à différents endroits de la surface des échantillons observés.

Nous avons observé sur le cliché de 0,4 nm (Figure 3.11-a) un mélange de particules arrondies dans le plan, qui sont les îlots en croissance, et de quelques particules allongées qui sont le résultat de la coalescence. Cela révèle que la coalescence commence très tôt et en parallèle de la nucléation de nouveaux îlots et de la croissance des îlots existants. L'allongement des particules est caractéristique de la coalescence statique et nous observons également que la forme de la distribution en taille des particules pour 0,4 nm et 0,5 nm (Figure 3.12-a) ressemble à une fonction log-normale, ce qui est caractéristique de l'augmentation de la taille des particules par coalescence dynamique (comme décrit dans la partie 2). Après une forme de distribution intermédiaire pour 0,8 nm, la forme de la distribution pour 1,0 et 1,5 nm ressemble plutôt à celle pilotée par le mûrissement d'Ostwald (aussi décrite dans la partie 2). Ainsi, le phénomène de croissance des particules dominant changerait à partir d'une certaine quantité d'argent.

Sur les clichés de 1,0 nm et 1,5 nm, nous avons relevé la présence de petites particules entre les plus grosses particules comme celle présentée à la Figure 3.13-a ci-dessous. Nous avons vérifié la composition de ces particules par analyse EDS : ces particules sont bien constituées d'argent et aucune autre impureté (élément autre que Ag, Zn, O, Al) n'a été détectée au niveau de celle-ci, dans la limite de sensibilité de la technique qui est limitée au %at.

Dans la littérature, nous pouvons observer dans certains cas la présence de petites particules entre des plus grosses, par exemple dans le cas d'un film d'argent sur silice non protégé [136] ou protégé par une sur couche [109], ou encore dans un cas similaire au nôtre avec un empilement ITO-Ag-ITO tel que montré en Figure 3.13-b. Cependant, la présence de ces particules n'est pas commentée ou alors c'est expliqué par une nucléation secondaire. Nous avons identifié une autre hypothèse permettant d'expliquer la présence de ces petites particules, notamment sur une souscouche cristallisée et avec des relations d'épitaxie : la présence d'une barrière d'énergie qui bloque la croissance ou la coalescence. Nous n'avons pas pu identifier dans les clichés STEM-HAADF réalisés à plus grand grandissement des preuves qui pourraient expliquer le blocage de la coalescence par ce mécanisme.

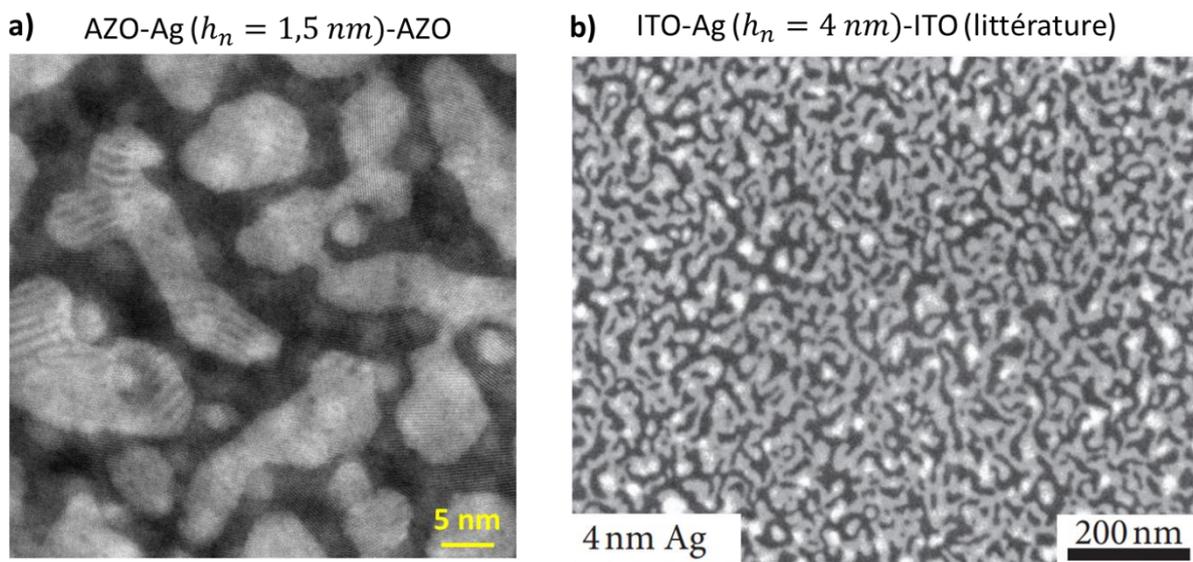


Figure 3.13 : Présence de nanoparticules de 1-2 nm isolées : (a) dans nos empilements AZO-Ag-AZO et (b) dans la littérature pour un empilement ITO-Ag-ITO [137]

Lien entre les propriétés optiques et la morphologie

A partir des mesures des propriétés optiques et de l'étude de la morphologie des particules lorsque la quantité d'argent augmente, nous pouvons en déduire les éléments suivants :

- L'amplitude du pic d'absorption augmente avec l'épaisseur nominale, donc augmente avec le diamètre moyen des particules. Cette augmentation est cohérente avec ce que l'on peut attendre : la force d'oscillateur augmente avec le volume des particules, comme prédit par la polarisabilité quasistatique.
- La position du maximum d'absorption se décale vers le rouge lorsque l'épaisseur nominale augmente. Ce décalage peut provenir de la modification de la résonance avec la taille médiane des particules, de l'élargissement de la distribution en taille des particules, du changement de forme des particules, ou encore des effets d'interactions.
- La forme des particules peut évoluer à partir d'un changement de rapport d'aspect dans le plan ou perpendiculaire au plan des particules. Nous avons vu que le rapport d'aspect dans le plan ne varie pas tandis que le rapport d'aspect perpendiculaire au plan varie de façon

importante. Ce changement de rapport d'aspect perpendiculaire au plan peut être un facteur expliquant l'élargissement de la résonance du côté des grandes longueurs d'onde.

3.1.5. Comparaison avec des systèmes similaires dans la littérature

La Figure 3.14 (reprise du graphe présenté dans l'état de l'art en sections 3.1.2 et 3.2.4) compare les morphologies des couches des nanoparticules (Figure 3.14-a, les tailles et densité de particules) et leurs propriétés optiques (Figure 3.14-b) obtenues dans cette thèse (dépôt magnétron dans un empilement AZO-Ag-AZO) à ceux démontré dans la littérature pour les nanoparticules d'argent. Nous avons fait les observations suivantes :

- Le dépôt par magnétron de notre empilement AZO-Ag-AZO à température ambiante permet d'obtenir des particules plus petites et plus nombreuses que le reste des articles sélectionnés sur des systèmes similaires
- Le maximum d'absorption obtenu avec notre système atteint 25% alors que le maximum de la bibliographie est autour de 60%.

- Notre système atteint un maximum d'absorption à 25% avec une épaisseur nominale de 1,5 nm tandis qu'une absorption similaire de 29% est atteinte avec deux fois plus d'argent (3 nm) avec une fabrication de particules sur verre par évaporation.

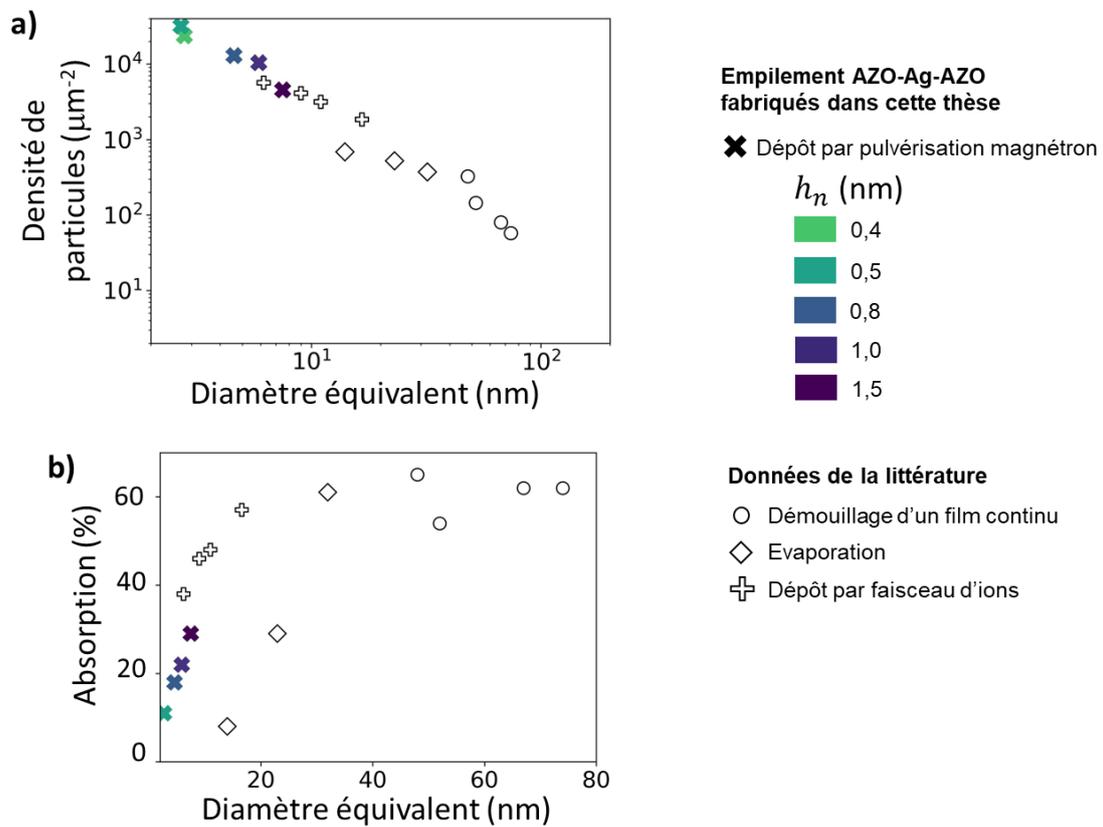


Figure 3.14 : Comparaison des échantillons aux données de la bibliographie. a) Densité de particules selon le diamètre équivalent – b) Propriétés optiques représentées par l'amplitude de l'absorption estimée selon le diamètre équivalent

Plusieurs facteurs peuvent être utilisés pour comprendre ce record de taille et de densité, tels que le substrat et le procédé de fabrication. Le substrat choisi d'AZO permettrait d'obtenir un grand nombre de sites de nucléation et donc un grand nombre de particules. Pour notre système, nous sommes restés à température ambiante, ce qui permet de limiter la réorganisation des particules pendant ou après le dépôt, qui tend à donner des particules plus grosses et moins nombreuses.

Nous avons exploré une nouvelle zone de tailles et de densité de particules avec la fabrication de particules d'argent dans un empilement AZO-Ag-AZO par dépôt par pulvérisation magnétron. Le procédé de dépôt, le choix de la sous-couche d'AZO, le protocole à température ambiante et la protection des particules par une couche couvrante et le contrôle de l'épaisseur nominale déposée permettent ce record.

3.2. Impact de l'énergie des espèces et du temps de réorganisation

Dans la partie précédente, nous avons vu l'impact de la quantité d'argent sur la morphologie de la couche de particules et sur les propriétés optiques pour un lot de paramètres de dépôt donné, c'est-à-dire pour un flux et une distribution en énergie des espèces incidentes constants. Parmi les phénomènes physiques liés à l'évolution de la morphologie de la couche décrits dans la partie 2 de ce chapitre, les deux premiers phénomènes de croissance (formation de nouveaux îlots et croissance d'îlots existants) nécessitent un flux incident d'espèce.

Pour comprendre comment le flux et l'énergie des espèces incidentes impactent la morphologie de la couche de particules, nous allons explorer d'une part le changement conjoint du flux et de l'énergie des espèces par un changement de puissance de dépôt (section 3.2.1) et d'autre part l'effet de l'arrêt du flux incident en laissant plus de temps aux particules de se réorganiser avant l'encapsulation (section 3.2.2).

Les effets du changement et de l'arrêt du flux incidents étant de même type, nous commençons par les décrire dans les parties 1 et 2 et nous avons regroupé les deux discussions sur l'effet sur la morphologie et sur les propriétés dans la dernière section de cette partie.

3.2.1. Effet de la puissance

Dans un premier temps, nous étudions l'effet de la diminution de la puissance de dépôt de 50 W à 10 W. Nous utilisons les mesures en temps réel pour déterminer les échantillons pertinents à préparer (c'est-à-dire à encapsuler par la suite pour effectuer des mesures ex-situ), puis nous décrivons les propriétés optiques et la morphologie des échantillons préparés aux différentes puissances.

3.2.1.1. *Mesures en temps réel : réflectivité et conductivité*

Les mesures en temps réel réalisées pour les puissances de dépôt de 10 W et 50 W sont montrés en Figure 3.15. L'évolution de la réflectivité selon l'épaisseur nominale et la puissance est donnée en Figure 3.15-a. A puissance plus faible, à 10 W, le pic de la résonance plasmonique dans le plan de la couche a une amplitude plus élevée qu'à 50 W. Le décalage de la résonance vers les grandes longueurs d'onde est observé lors du dépôt à 10 W, mais il est plus modéré que lors du dépôt à 50 W. La Figure 3.15-b montre la résistivité mesurée en temps réel lors de dépôt aux puissances de 50 W et 10 W. Le seuil de percolation correspond au maximum de la résistivité, il est de 2,3 nm pour le dépôt à 50 W et de 3,2 nm à 10 W.

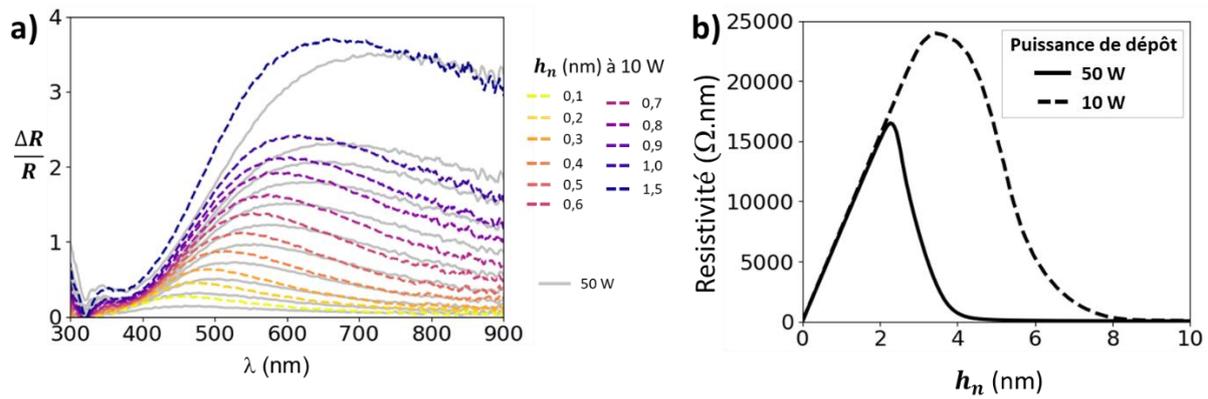


Figure 3.15 : Suivi en temps réel de la réflectivité (a) et de la résistivité (b) du dépôt d'argent sur une sous-couche de 5 nm d'AZO. a) Spectres de réflectivité en polarisation p selon la longueur d'onde aux épaisseurs nominales de 0,1 nm à 1,5 nm, tracées en tirets de couleurs pour le dépôt à 10 W. Les lignes continues grises correspondent au suivi de la réflectivité à 50 W aux mêmes épaisseurs. – b) Résistivité selon l'épaisseur nominale pour un dépôt à 50 W (trait continu) et à 10 W (tirets)

Puissance de dépôt	10 W	50 W
Seuil de percolation	3,2 nm	2,3 nm

Tableau 10 : Seuil de percolation d'argent sur AZO aux deux puissances de 10 W et 50 W

Le seuil de percolation est atteint aux plus faibles épaisseurs nominales à la puissance la plus grande de 50 W. Comme le seuil de percolation nécessite d'un chemin électrique et donc d'un contact physique entre les nanoparticules, le fait qu'il soit atteint aux plus faibles épaisseurs nominales peut indiquer une croissance latérale plus importante des particules, une augmentation de la densité de particules ou ces deux phénomènes en même temps.

Les spectres de réflectivité (Figure 3.15-a) indiquent aussi une différence dans la formation des particules lors de dépôt à 50 W et 10 W. L'amplitude plus importante et le décalage spectral moins important observés pour les couches déposés à 10 W peut traduire des particules plus grosses et moins allongés ou bien un changement dans la densité de particules.

La combinaison des mesures en temps réel permet d'affirmer que la puissance de dépôt impacte la morphologie des particules mais elle ne permet pas de connaître la nature de cet effet. La modification de la morphologie des couches peut aussi bien correspondre à un changement de forme, de volume ou de densité de particules qu'à la présence d'une coquille d'oxide plus ou moins épaisse à la surface.

Afin d'étudier finement la modification de la morphologie des couches avec la puissance du dépôt nous avons sélectionné deux épaisseurs différentes pour fabriquer et caractériser complètement (optiquement et morphologiquement) le système AZO-Ag-AZO avec deux puissances de dépôt d'argent. Nous avons choisi les épaisseurs de 0,5 nm et 1,5 nm pour rester à des épaisseurs nominales d'argent inférieures au seuil de percolation.

3.2.1.2. Propriétés optiques

Nous avons mesuré les propriétés optiques des empilements AZO-Ag-AZO avec 0,5 nm et 1,5 nm d'épaisseur nominale déposés à 10 W et à 50 W (Figure 3.16). A une épaisseur nominale de 0,5 nm, les propriétés optiques des particules fabriquées avec les deux puissances sont similaires. La différence de propriétés optiques à cause de la puissance de dépôt est plus marquée à 1,5 nm. Le pic d'absorption obtenu à 10 W est plus fin avec une amplitude plus élevée que celui à 50 W.

Lors des premiers stades du dépôt (0,5 nm), les propriétés optiques des couches de nanoparticules d'Ag sont similaires, ce qui traduit probablement une morphologie de particules similaire. La croissance des particules selon la puissance de dépôt se différencie ensuite, conduisant à des pics d'absorption légèrement différents.

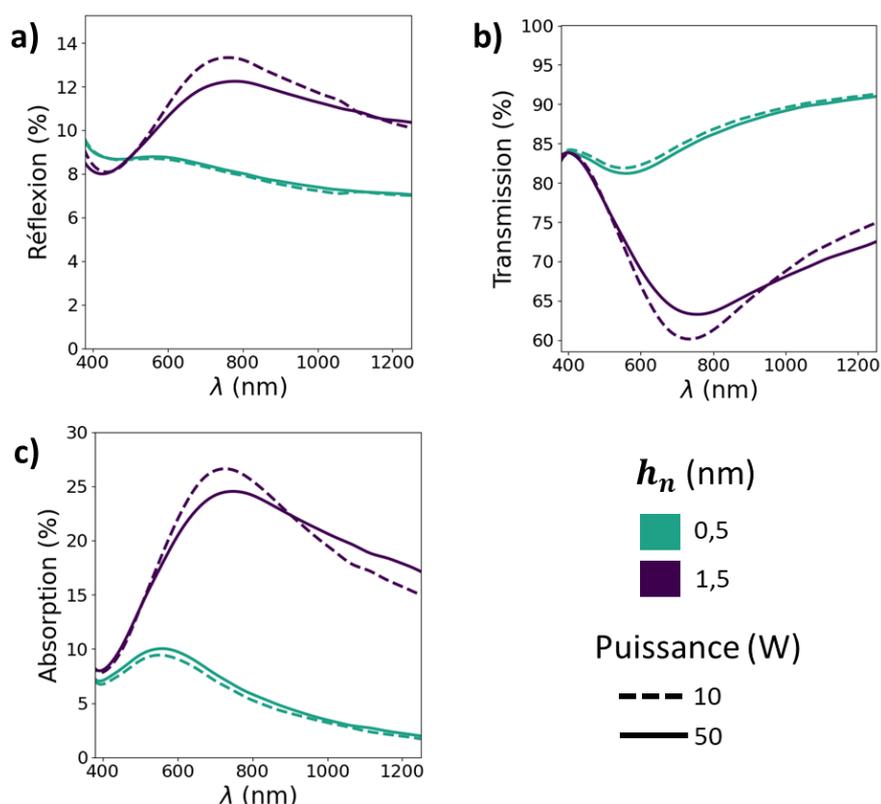


Figure 3.16 : Propriétés optiques de l'empilement AZO-Ag-AZO pour deux épaisseurs nominales h_n de 0,5 nm et 1,5 nm à deux puissances de dépôt différentes, 10 W (tirets) et 50 W (trait continu): spectres de réflexion totale (a), de transmission totale (b) et d'absorption (c).

3.2.1.3. Morphologie

Les morphologies correspondantes sont observées à partir des clichés STEM-HAADF donnés en Figure 3.17. Pour une même quantité d'argent, les clichés STEM-HAADF entre 10 W et 50 W paraissent comparables en termes de taille et d'organisation des particules. Grâce à l'analyse statistique des tailles et de la répartition des particules, tracées en Figure 3.18, nous avons précisément comparé la morphologie des couches obtenues. Le Tableau 11 résume les propriétés statistiques des morphologies des couches des nanoparticules.

Avec une épaisseur nominale de 0,5 nm (Figure 3.18-a-b-c), la distribution en diamètre et en rapport d'aspect entre 10 W et 50 W est quasiment identique. L'épaulement semblant indiquer la présence de quelques grosses particules autour de 8 nm à 10W provient d'un artefact lors de l'analyse d'image, à cause de zones un peu plus claires qui sont alors détectées comme une grosse particule (ces zones plus claires proviennent des cristaux d'AZO en axe de zone). La forme de la distribution en distance est similaire.

Avec une épaisseur nominale de 1,5 nm (Figure 3.18-d-e-f), l'analyse statistique révèle des différences de morphologies entre les deux puissances, notamment sur la répartition en taille de particules. Dans les deux cas, la distribution est bimodale, c'est-à-dire constituée d'un ensemble de petites et de grosses particules. Le dépôt à 50 W contient plus de petites particules (entre 0 et 5 nm) que de grosses particules (entre 5 et 20 nm). La distribution est inversée à 10 W : le dépôt à 10 W contient plus de grosses particules (entre 5 et 25 nm) que de petites particules (entre 0 et 5 nm). La distribution en distance entre les particules est différente entre les deux puissances de dépôt, ce qui peut être relié aux différences en taille. La distribution en rapport d'aspect est assez proche.

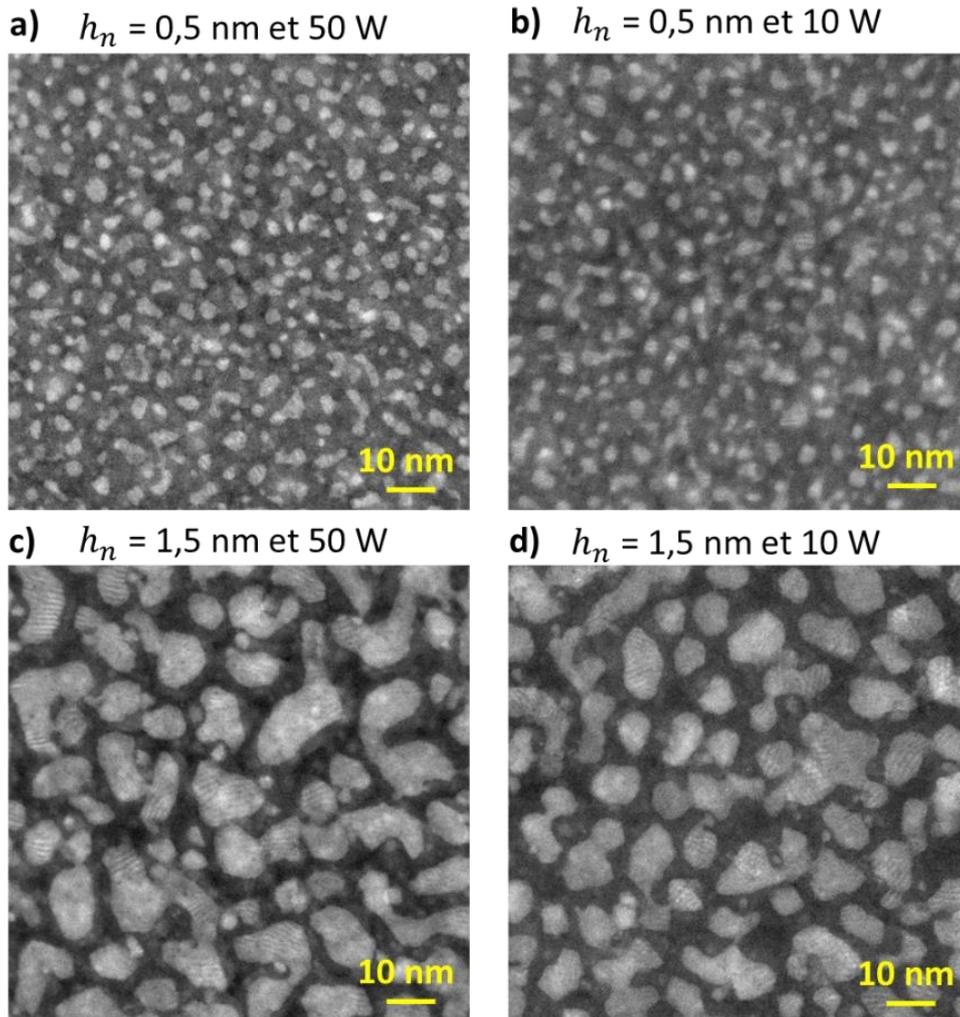


Figure 3.17 : Clichés TEM-STEM-HAADF du système AZO-Ag-AZO pour les épaisseurs nominales 0,5 nm (a et b) et 1,5 nm (c et d) aux puissances de dépôt 10 W (b et d) et 50 W (a et c).

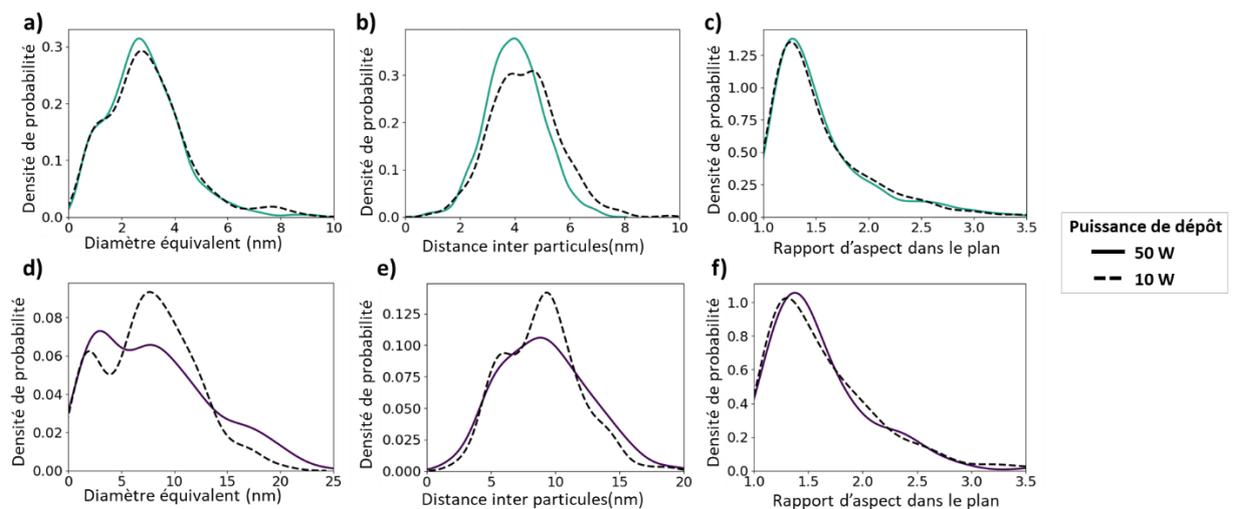


Figure 3.18 : Etude statistique de la morphologie de l'empilement AZO-Ag-AZO selon la puissance de dépôt, 10 W ou 50 W, pour les épaisseurs nominales 0,5 nm (a-b-c) et 1,5 nm (d-e-f) : distribution en diamètres (a et d), en distance inter-particules (b et e) et en rapport d'aspect (c et f).

h_n (nm)	0,5		1,5	
Puissance de dépôt (W)	10	50	10	50
Densité (particules. μm^{-2})	$2,8 \times 10^4$	$3,2 \times 10^4$	$5,4 \times 10^3$	$4,5 \times 10^3$
Remplissage surfacique (%)	28	28	45	50
Diamètre (nm)	$2,8 \pm 1,6$	$2,7 \pm 1,4$	$7,5 \pm 4,2$	$7,6 \pm 5,3$
Distance inter particules (nm)	$4,3 \pm 1,2$	$4,0 \pm 1,0$	$9,1 \pm 2,9$	$9,0 \pm 3,7$
Rapport d'aspect	$1,4 \pm 0,5$	$1,4 \pm 0,5$	$1,5 \pm 0,5$	$1,5 \pm 0,5$
Estimation de la hauteur (nm)	1,9	1,8	3,3	3,0

Tableau 11 : Etude statistique de la morphologie de l'empilement AZO-Ag-AZO selon l'épaisseur nominale h_n de 0,5 nm et 1,5 nm et selon la puissance de dépôt, 10 W ou 50 W. Pour le diamètre, la distance inter particules et le rapport d'aspect, les valeurs indiquées sont la médiane et l'écart-type.

A partir de la mesure de la réflectivité en temps réel lors du dépôt et de la caractérisation des propriétés optiques et morphologiques, nous avons montré l'impact de la puissance de dépôt à deux moments de la croissance, lors des premiers stades du dépôt (correspondant à 0,5 nm d'épaisseur nominale) et à un stade plus avancé du dépôt (correspondant à 1,5 nm d'épaisseur nominale). La diminution de la puissance de dépôt ne semble pas impacter les premiers stades de la croissance – les couches obtenues à la même épaisseur nominale à 10 W et à 50 W ont une morphologie de couche et des propriétés optiques très similaires. En revanche, l'effet de la puissance de dépôt est visible à un stade plus avancé du dépôt, impactant la morphologie de la couche et les propriétés optiques. A la même épaisseur nominale, les couches obtenues au deux puissances différentes ont des distributions bimodales des nanoparticules : elles sont constituées d'un ensemble de petites (<5nm) et de grandes (environ 10 nm) particules, mais dans des proportions différentes. La diminution de la vitesse de dépôt favorise la présence de plus grosses particules – leur population devient majoritaire. En même temps, la diminution de la puissance conduit à un pic d'absorption d'amplitude plus élevée dans le visible et plus faible dans l'infrarouge proche.

3.2.2. Effet de temps de réorganisation

La croissance par dépôt magnétron est pilotée par des effets cinétiques et nous savons que les atomes d'argent sont très mobiles (phénomènes de diffusion décrits dans la partie 2). Nous cherchons à savoir si les îlots formés sont suffisamment stables ou si les îlots se réorganisent entre l'interruption du dépôt d'Ag et le dépôt de la deuxième couche d'AZO.

Dans cette partie, nous allons d'abord confirmer un changement de réflectivité de la couche à partir du moment de l'interruption du dépôt. Ensuite nous allons étudier les propriétés optiques et morphologiques de deux échantillons encapsulés à deux moments différents : l'un au plus proche de la fin du dépôt des particules d'argent, et l'un bien après que la réflectivité s'est stabilisée, c'est-à-dire 1h30 après l'interruption du dépôt. Ces deux cas sont exagérés par rapport au temps d'attente du protocole standard suivi pour toutes les fabrications des échantillons précédents qui est de l'ordre de 15 minutes.

Nous avons mesuré la réflectivité de la couche de particules dans le bâti pendant une heure et demie après le dépôt des particules (dans nos conditions standard de puissance à 50 W). La Figure 3.19 montre quelques spectres de la réflectivité différentielle par rapport à la fin du dépôt. Nous observons une modification de la réflectivité au cours du temps d'attente, avec une augmentation du maximum d'amplitude vers 550 nm et une diminution de l'amplitude de réflectivité dans le rouge. Ces observations montrent qu'un changement de morphologie se déroule à la fin du dépôt.

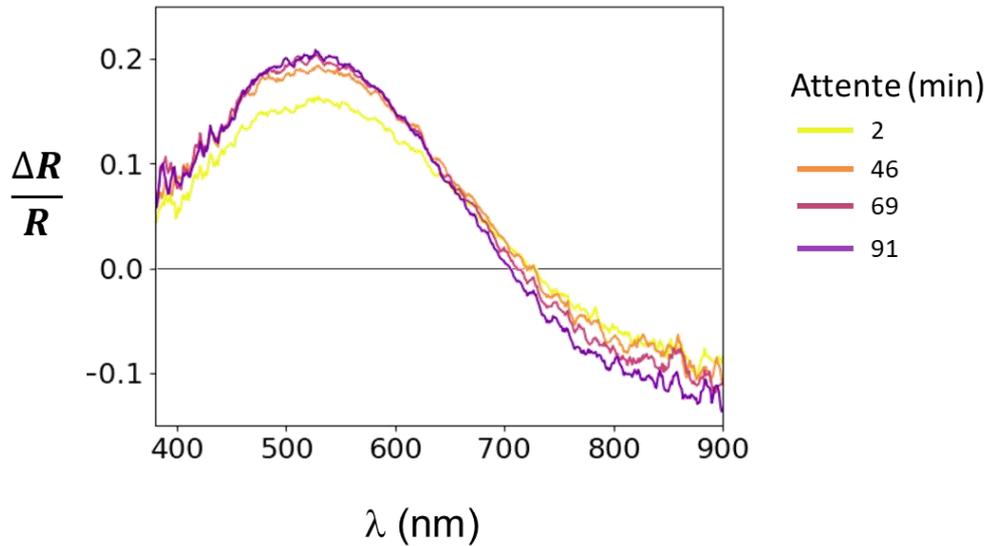


Figure 3.19 : Evolution de la réflectivité en polarisation p par rapport à la fin du dépôt selon le temps d'attente, de 2 minutes à 91 minutes.

Les propriétés optiques des empilements AZO-Ag-AZO avec un temps d'attente avant encapsulation de moins de 3 minutes ou d'une heure sont tracées dans la Figure 3.20. Le pic d'absorption est plus fin et plus élevé pour l'empilement avec le temps d'attente important.

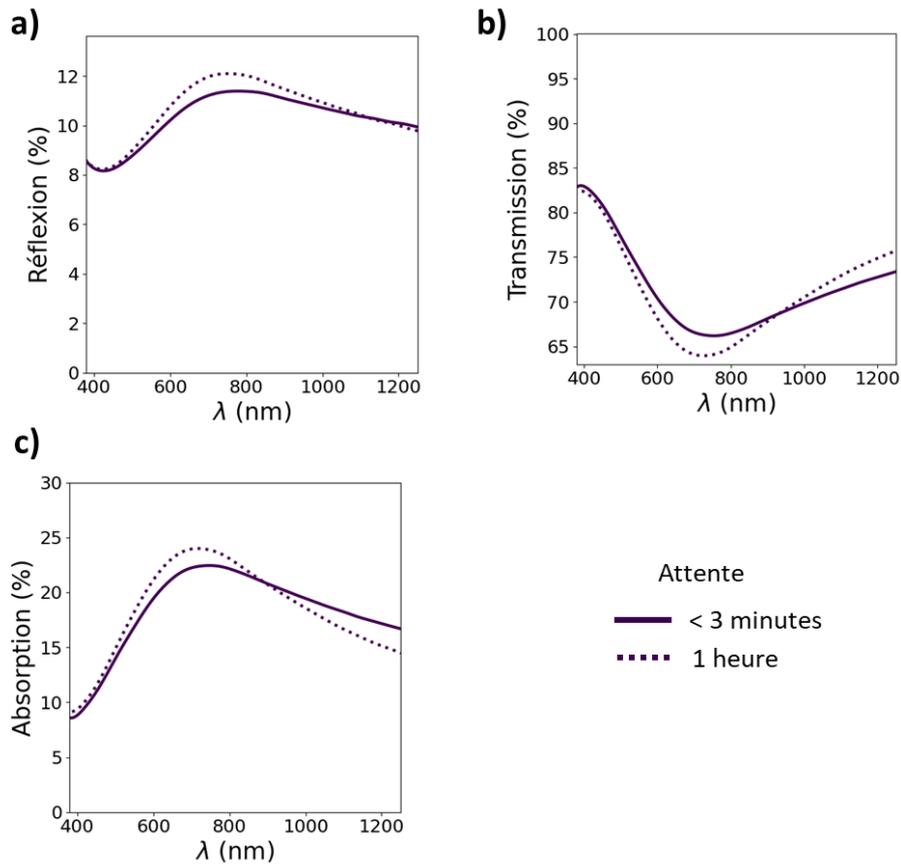


Figure 3.20 : Propriétés optiques de l'empilement AZO-Ag-AZO pour une épaisseur nominale de 1,5 nm à deux temps d'attente avant le dépôt de la surcouche, à moins de 3 minutes (trait continu) et à une heure et demie (trait pointillé) : spectres de réflexion totale (a), de transmission totale (b) et d'absorption (c).

Nous avons regardé la morphologie de ces deux systèmes, avec 1h30 d'attente et quelques minutes d'attente, pour expliquer la différence de propriétés optiques à partir de la différence de propriétés morphologiques.

Les clichés STEM-HAADF sont donnés en Figure 3.21 et les statistiques de morphologie qui en sont extraites en Figure 3.22. Dans le cliché <3 min, nous observons des petites particules entre les plus grosses particules. Dans le cliché à 1h30, les petites particules semblent s'être collées aux plus grosses particules. Dans l'analyse d'image, la particule de 1-2 nm collée à la grosse particule n'est compté que comme une grosse particule. Dans la distribution des tailles, il apparait nettement que les petites particules disparaissent au cours du temps au profit des grosses.

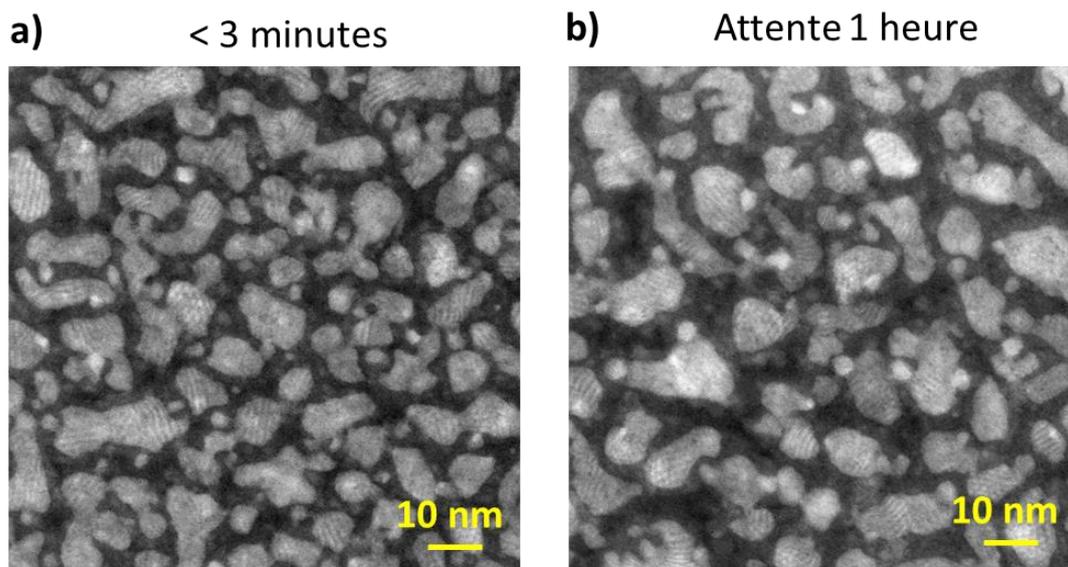


Figure 3.21 : Clichés TEM-STEM-HAADF du système AZO-Ag-AZO pour une épaisseur nominale 1,5 nm pour deux temps d'attente avant le recouvrement de moins de 3 minutes (a) et de 1,5 heure (b).

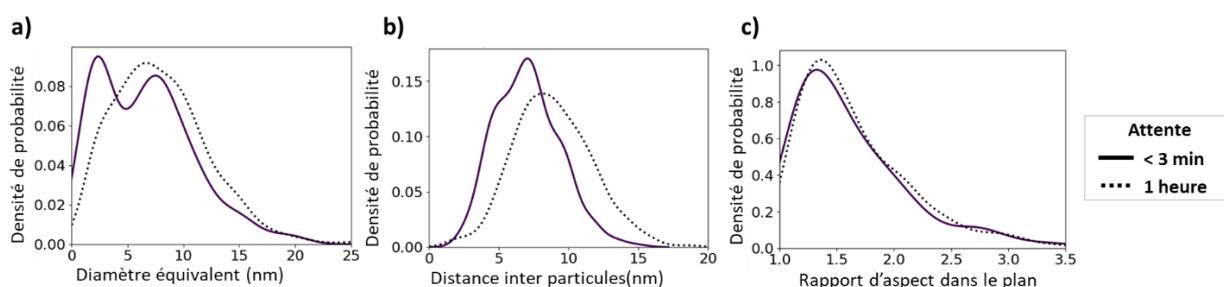


Figure 3.22 : Etude statistique de la morphologie de l'empilement AZO-Ag-AZO selon le temps d'attente avant le dépôt de la surcouche d'AZO, inférieur à 3 minutes ou d'une heure : distribution en diamètres (a), en distance inter-particules (b) et en rapport d'aspect (c).

h_n (nm)	1,5	
Temps d'attente	< 3 min	1h30
Densité (particules. μm^{-2})	$8,0 \times 10^3$	$4,7 \times 10^3$
Remplissage surfacique	46	44
Diamètre (nm)	$6,4 \pm 4,2$	$7,5 \pm 4,2$
Distance inter particules (nm)	$7,0 \pm 2,3$	$9,1 \pm 2,9$
Rapport d'aspect	$1,5 \pm 0,6$	$1,5 \pm 0,5$
Estimation de la hauteur (nm)	3,1	3,4

Tableau 12 : Etude statistique de la morphologie de l'empilement AZO-Ag-AZO pour l'épaisseur nominale h_n de 1,5 nm déposé à 50 W selon le temps d'attente avant encapsulation.

Lorsque le dépôt est interrompu, il y a de nombreuses grosses et petites particules à la surface. Avec l'attente, les particules sont instables et se réorganisent. L'attente favorise l'obtention de grosses particules et résulte en un pic d'absorption plus fin et d'amplitude plus élevée.

3.2.3. Discussion

Discussion morphologie

La modification des paramètres de dépôt a modifié la morphologie de la couche de particules obtenue. Nous avons observé l'effet de la diminution du flux incident des espèces en baissant la puissance de dépôt et l'effet de la suppression du flux incident d'espèces avec un temps d'attente après le dépôt des particules. Dans les deux cas, avec le temps la quantité de petites particules (de 1 à 5 nm) a diminué au profit de particules de taille plus grosses (autour de 10 nm). L'origine de cette différence peut provenir des phénomènes de diffusion décrits en partie 2.

50 W vs 10 W

La diminution de la puissance diminue le flux des atomes d'argent arrivant sur le substrat. Plusieurs hypothèses sont données ici pour expliquer la répartition des tailles selon la puissance.

- Avec une puissance plus élevée, i.e. un flux d'atomes plus important sur le substrat, la densité d'adatoms plus élevée à la surface favoriserait la création de nouveaux sites de nucléation suite à des collisions, ce qui expliquerait le nombre important de petites particules isolées obtenues à 50 W.
- Avec une puissance plus faible, donc avec un flux plus faible mais aussi un temps de dépôt plus long, les petites particules auraient plus de temps pour disparaître, via de la coalescence ou via un mûrissement d'Ostwald.

Attente

Pendant l'attente, il n'y a pas de flux incident donc il n'y a pas de formation de nouveaux nuclei. Les petites particules isolées peuvent disparaître :

- Par coalescence
- Par murissement d'Ostwald

Dans le cas avec attente, les petites particules semblent s'être collées aux plus grosses particules, comme si elles étaient en cours de fusion.

Dans tous nos échantillons sous le seuil de percolation, des petites particules arrondies et isolées sont présentes à toutes les étapes du dépôt. Nous remarquons cependant que dans le cas d'une longue attente avant le dépôt de l'AZO, ces particules semblent toucher les autres îlots.

Nous avons observé expérimentalement que les petites particules se trouvent à proximité (à une distance de l'ordre du nanomètre) et même entourés par des grandes particules mais sans fusionner avec ces dernières. La Figure 3.23 en montre un exemple (dépôt de 1,5 nm à 10 W, zoom de la Figure 3.17-d). L'origine de cet effet pourrait être une barrière d'énergie, provenant d'un désalignement cristallographique, du gaz adsorbé ou d'une couche d'oxyde formé à la surface de particule. Cette hypothèse ne semble pas expliquer pourtant le fait qu'après attente la distance se réduit.

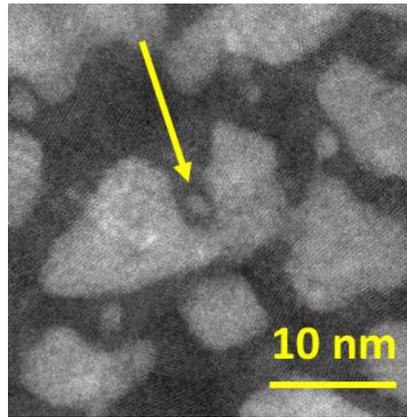


Figure 3.23 : Mise en évidence d'une particule de 1-2 nm entourée par une grande particule dans un empilement AZO-Ag-AZO pour une épaisseur nominale de 1,5 nm déposée à 10 W (zoom de la Figure 3.17-d)

Nous avons aussi montré que la diminution de la puissance à 10W et une attente avant encapsulation résultent dans une diminution du remplissage surfacique à parité de masse d'Ag déposée.. En plus de la disparition des petites particules de la surface, les particules plus grosses pourraient avoir une hauteur plus importante, par relaxation : les bords de la particule se rétracteraient pour tendre vers la forme d'équilibre (comme le démouillage).

Discussion lien optique / morphologie

La différence de morphologie pour le changement de puissance ou l'effet du temps est similaire, et l'impact sur les propriétés est identique : le pic d'absorption à puissance plus faible ou avec attente est plus fin et d'amplitude plus importante.

En effet, l'attente et la baisse de puissance favorisent deux facteurs : des particules plus grosses et un remplissage de la surface plus faible. L'augmentation du volume des particules pourrait expliquer l'augmentation de l'amplitude du pic d'absorption tandis que le remplissage plus faible pourrait expliquer la diminution de l'amplitude d'absorption dans le proche infrarouge. En effet, lorsque la surface occupée par les particules augmente, il est probable qu'il y ait des « hot spots » comme ceux présents dans les films à percolation, qui sont responsables de l'absorption dans l'infrarouge.

En outre, la distribution en hauteur des particules pourrait avoir une importance, puisque la forme des particules modifie la résonance plasmonique, mais nous ne disposons pas d'information comparative sur la hauteur des nanoparticules.

4. Au-delà des nanoparticules : propriétés optiques et morphologie des films à percolation

Nous avons fabriqué des films dans lesquels nous avons encapsulé des particules obtenues par interruption de la croissance d'argent. Nous avons vu que la croissance d'argent passe par plusieurs stades (nucléation, grossissement des îlots, percolation, couche continue). Nous avons montré qu'avec les îlots de la croissance nous avons un pic d'absorption mais que l'absorption est constante pour une couche continue. Entre les deux, l'intermédiaire, c'est-à-dire un film métallique semi-continu autour de la percolation, est connu pour son absorption large bande (comme vu dans la partie 2). Généralement, les films à percolation étudiés ne sont pas protégés par une couche couvrante. Dans notre cas, nous avons couvert le film par une couche couvrante et nous avons observé les propriétés optiques et la morphologie du film à percolation pour un empilement AZO-Ag-AZO.

4.1. Empilement AZO-Ag-AZO avec film percolé

Nous avons fabriqué des empilements AZO-Ag-AZO avec un film percolé d'argent en sélectionnant deux épaisseurs intermédiaires situées entre le seuil de percolation à 2,3 nm (dans nos conditions de dépôt standard : 50W) et la couche continue à 10 nm (les travaux précédents ont montré que la couche est bien continue à 10 nm [60]). Nous avons donc sélectionné 2,8 nm et 4,0 nm. Nous avons caractérisé les propriétés optiques et morphologiques de ces empilements tout en les comparant à ce que nous avons obtenu dans les parties précédentes (données pour 0,5 et 1,5 nm déjà présentées dans la section 3.1 et données pour 10 nm déjà présentées en section 1.2.1)

La Figure 3.24 présente les propriétés optiques des systèmes AZO-Ag-AZO aux différentes épaisseurs nominales. Contrairement à l'absorption sous forme de pic des films à particules (empilements avec 0,5 nm et 1,5 nm d'argent), l'absorption des films percolés forme une large bande couvrant le visible et l'infrarouge proche (empilements avec 2,8 nm et 4,0 nm d'argent). Dans le cas des films au-delà du seuil de la percolation, l'augmentation de la quantité d'argent contribue à faire diminuer l'absorption large bande : l'amplitude de l'absorption diminue de 20% (pour 2,8 nm) à 13% (pour 4,0 nm) avant d'atteindre 8 % (pour 10,0 nm).

La Figure 3.25 montre les clichés STEM-HAADF des systèmes AZO-Ag-AZO aux différentes épaisseurs nominales. Comme attendu, au-delà du seuil de percolation, la couche forme un réseau interconnecté (pour 2,8 nm, Figure 3.25-a). Dans les trous, nous observons des nanoparticules de 1-2 nm qui n'ont pas fusionné avec le corps principal du film. A 4,0 nm d'épaisseur, la couche d'argent couvre presque tout le substrat d'AZO. Les petites particules dans les trous sont en cours de fusion avec la couche principale. Ainsi, nous retrouvons les mêmes petites particules dont la présence a déjà été discutée dans les sections 3.1.4 et 3.2.3 de ce chapitre.

Nous avons expliqué dans la partie 2 du chapitre 1 que l'absorption des films semi-continus provient des « hot spots », qui sont la conséquence des trous entre les zones de métal. Comme nous l'avons observé sur nos films au-delà de la percolation, plus le film est rempli, moins il y a de trous et moins il y a d'absorption.

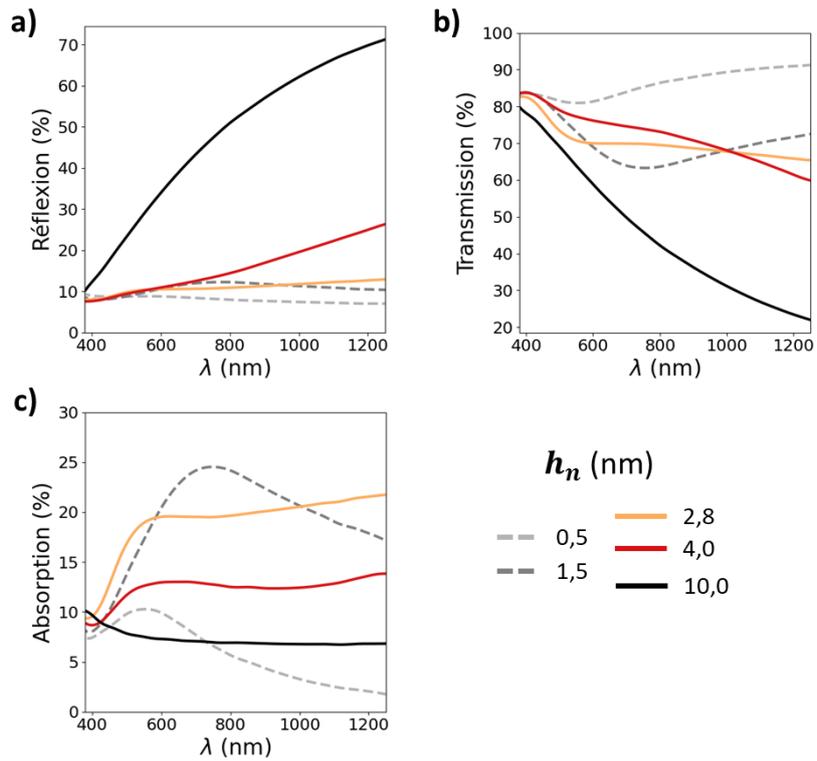


Figure 3.24 : Propriétés optiques de l'empilement AZO-Ag-AZO pour différentes épaisseurs nominales : spectres de réflexion totale (a), de transmission totale (b) et d'absorption (c). Les épaisseurs nominales de 0,5 nm et 1,5 nm (en pointillé) correspondent à une morphologie de particules séparées tandis que les épaisseurs nominales de 2,8 nm et 4 nm correspondent à des morphologies interconnectées. L'épaisseur nominale de 10 nm correspond à une couche continue.

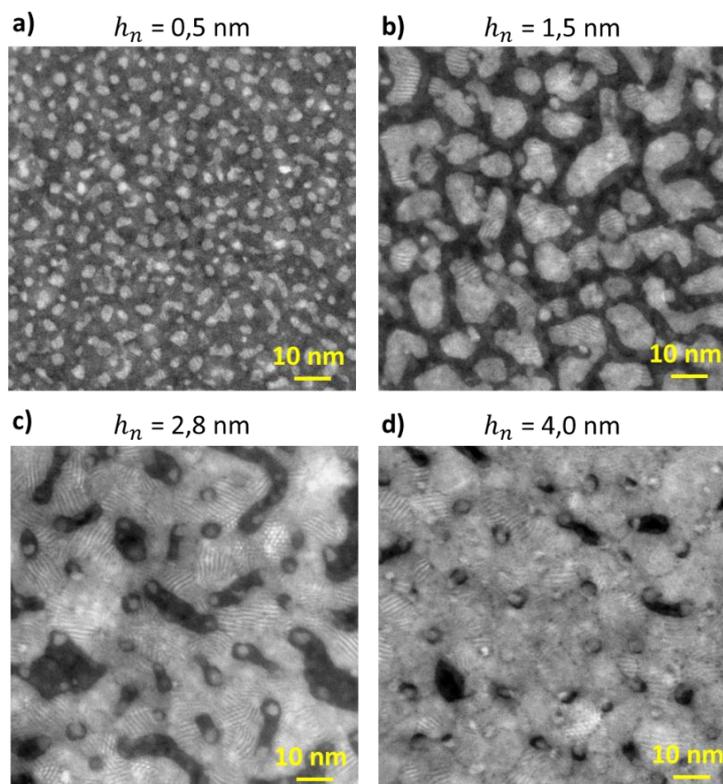


Figure 3.25 : Clichés TEM-STEM-HAADF du système AZO-Ag-AZO pour les épaisseurs nominales 0,5 nm (a), 1,5 nm (b), 2,8 nm (c) et 4,0 nm (d).

4.2. Impact de la puissance de dépôt

Dans la section 3.2.1, nous avons vu que la différence de propriétés optiques et de morphologies à des puissances de dépôt différentes s'accroît avec la quantité d'argent déposée. Dans cette section, nous allons nous intéresser aux films percolés déposés à 10 W et 50 W pour observer si ces différences continuent de s'accroître au-delà de la percolation.

De même que dans la section précédente (4.1), nous avons fabriqué des films d'argent à 10 W et 50 W avec des épaisseurs de 2,8 et 4,0 nm. Les seuils de percolations à ces deux puissances ont déjà été déterminés en section 3.2.1.1. Étant donné que le seuil de percolation est observé pour des épaisseurs nominales d'argent plus importantes à 10 W qu'à 50 W (3,2 nm contre 2,3 nm), le film avec 2,8 nm d'épaisseur doit être percolé à 50 W mais doit encore présenter des particules isolées à 10 W. Le film à 4,0 nm doit être percolé dans les deux cas.

La Figure 3.26 montre les propriétés optiques des empilements AZO-Ag-AZO avec une épaisseur nominale de 2,8 nm et 4,0 nm déposés à 10 W et à 50 W. Les propriétés optiques d'une couche continue de 10 nm d'argent fabriquée à 50 W sont aussi tracées. À 10 W, 2,8 nm est juste en dessous du seuil de percolation (3,2 nm) et la forme de l'absorption se situe entre un pic de nanoparticules plasmoniques très large, débordant sur l'infra-rouge, et une absorption large bande provenant des trous dans le réseau interconnecté. Les courbes d'absorption correspondantes aux couches de 2,8 nm à 50 W et 4 nm à 10 W sont très proches, avec une absorption constante de 20% à partir de 500 nm. Ainsi, dans le cas d'un film à percolation, l'augmentation de la puissance de dépôt permet d'atteindre le seuil de percolation à une épaisseur nominale plus faible. Des valeurs comparables d'absorption autour de 20% sont donc atteintes avec 30% en moins d'Ag. Ensuite, pour des épaisseurs plus importantes, l'absorption diminue et se rapproche de celle de la couche continue.

Les clichés TEM des films percolés sont présentés en Figure 3.27 et les valeurs de remplissage surfacique extraites sont données dans le Tableau 13. Pour l'épaisseur de 2,8 nm, si le film d'argent déposé à 50 W est clairement percolé, celui déposé à 10 W est visuellement à la limite de l'obtention d'un réseau interconnecté percolant. À l'épaisseur d'argent de 4 nm, la différence est encore plus importante : si le film d'argent déposé à 50 W est quasiment continu avec des trous de taille inférieure à 5 nm, celui déposé à 10 W présente de larges zones vides de plusieurs dizaines de nanomètres carrés.

Dans ces clichés, nous observons à nouveau la présence de petites particules de 1 à 2 nm : la discussion de leur origine est identique à celles réalisées dans les sections 3.1.4 et 3.2.3 de ce chapitre.

h_n (nm)	2,8		4,0	
Puissance de dépôt (W)	10	50	10	50
Remplissage surfacique (%)	64	87	86	95

Tableau 13 : Remplissage surfacique de l'empilement AZO-Ag-AZO selon l'épaisseur nominale h_n de 2,8 nm et 4,0 nm et selon la puissance de dépôt, 10 W ou 50 W.

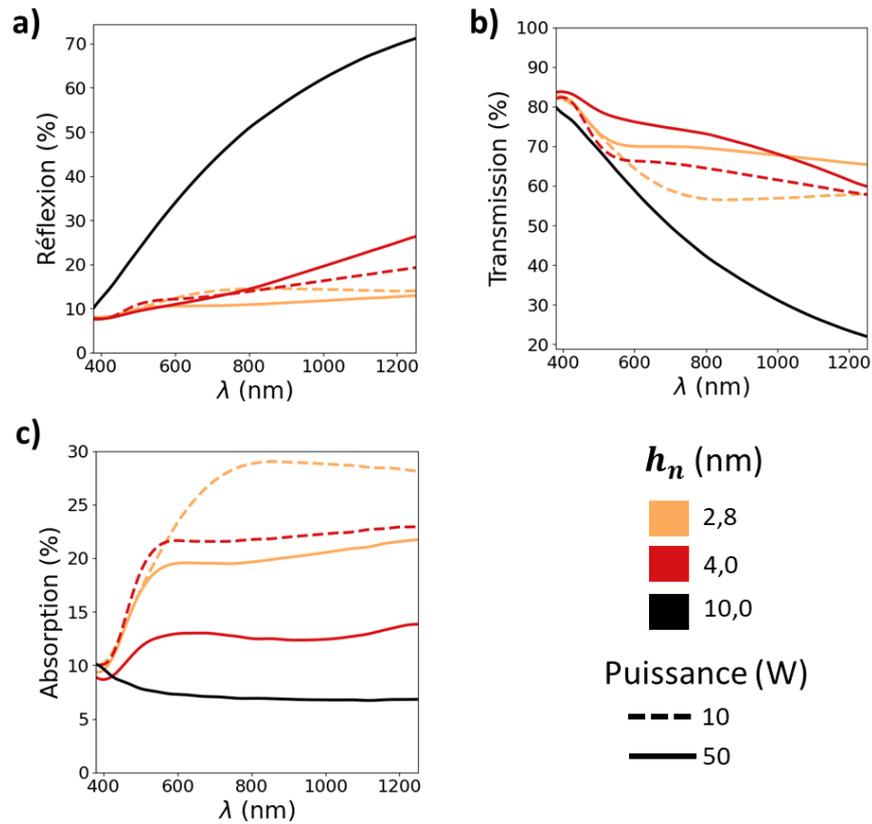


Figure 3.26 : Propriétés optiques de l'empilement AZO-Ag-AZO pour une épaisseur nominale de 2,8 nm à 10 nm pour deux puissances, 10 W (tirets) et 50 W (continu) : spectres de réflexion totale (a), de transmission totale (b) et d'absorption (c).

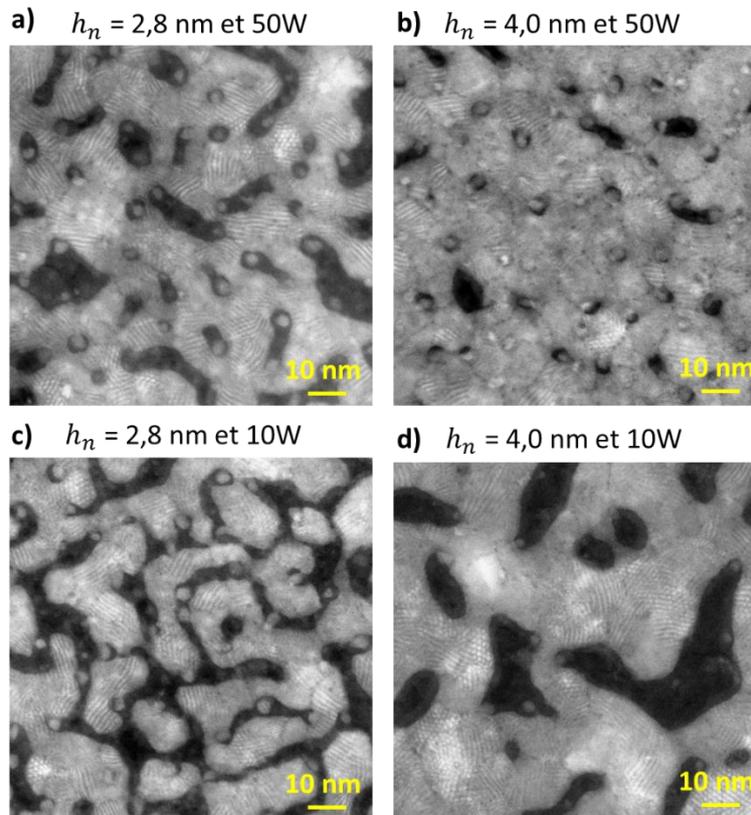


Figure 3.27 : Clichés TEM-STEM-HAADF du système AZO-Ag-AZO pour les épaisseurs nominales 2,8 nm (a et c), 4,0 nm (b et d) à deux puissances différentes, à 10 W (c et d) et 50 W (a et b).

Dans le cas des films percolés, l'absorption large bande observée dépend principalement de la fraction de remplissage surfacique. Son amplitude est maximale au seuil de percolation puis elle diminue lorsque les trous se remplissent.

5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit la fabrication et la caractérisation des empilements AZO-Ag-AZO déposés par pulvérisation magnétron. Nous avons montré l'évolution de la morphologie et des propriétés optiques d'un tel empilement lorsque l'épaisseur nominale de la couche d'argent varie de 0,3 à 10 nm. Le film d'argent passe par trois stades de morphologies (particules séparées, percolation et couche continue) aux propriétés optiques spécifiques (respectivement d'un pic d'absorption, absorption large bande, peu absorbant). L'encapsulation rapide par la sur-couche d'AZO, qui réduit fortement l'évolution de la couche d'Ag après son dépôt, permet d'observer l'impact des leviers de fabrication et de saisir l'importance relative des phénomènes d'évolution de la morphologie de la couche.

Dans le cas des empilements AZO-Ag-AZO où l'épaisseur nominale d'argent est inférieure au seuil de percolation, le film est constitué de nanoparticules de très petites tailles (1 à 10 nm) formant un film dense de particules (qui se traduit par un remplissage surfacique de 28% à 50%) réparties de façon désordonnée. Notamment, nous avons montré que nos conditions de fabrication conduisent à un film dont la densité en particules est plus grande et dont la taille moyenne de particules est plus petite par rapport à tout ce qu'on a pu trouver pour des cas similaires de la littérature. D'une part, nous avons mis en évidence l'impact de l'épaisseur nominale sur la morphologie de la couche et sur les propriétés optiques. L'amplitude, la position et la largeur du pic de résonance augmentent de façon régulière avec la quantité d'argent. Alors que la taille moyenne des particules augmente régulièrement avec la quantité d'argent, nous avons observé un changement dans la distribution des tailles: à faible épaisseur nominale les statistiques de distribution en taille ressemblent à un phénomène de coalescence puis à plus forte épaisseur nominale elles ressemblent au murissement d'Ostwald. D'autre part, nous avons mis en évidence l'impact du flux et de l'énergie des atomes d'argent incident sur la morphologie de la couche et sur les propriétés optiques. En particulier, nous avons montré que la diminution de la puissance de dépôt ou le temps d'attente avant l'encapsulation génère une morphologie différente, avec moins de très petites nanoparticules (1-5 nm), et produit un pic d'absorption plasmonique plus fin (d'amplitude plus élevée et moins large).

Dans le cas des empilements AZO-Ag-AZO où l'épaisseur nominale d'argent est supérieure au seuil de percolation, nous avons montré que l'absorption large bande caractéristique des films à percolation est dépendante principalement de la fraction de remplissage surfacique du film plutôt que de l'épaisseur nominale d'argent. De plus, l'absorption du film diminue au fur et à mesure que les trous du film se referment.

Ainsi, dans ce chapitre expérimental, tout comme nous l'avons vu dans l'étude bibliographique des empilements avec un film de particules d'argent, nous avons à nouveau mis en évidence l'impact du couple taille-densité de particules sur les propriétés optiques. La distance entre les particules est de l'ordre de la taille des particules et donc on s'attend à ce que les interactions ne soient pas négligeables dans la réponse optique globale. Parmi les paramètres influençant la réponse plasmonique (la forme, la taille, le milieu et les interactions entre particules), nous avons choisi dans cette thèse de nous intéresser principalement aux effets des interactions, au travers de l'approche de

la diffusion multiple, expliquée dans le chapitre suivant, pour une taille et une forme de particules données, fixées à partir de nos observations expérimentales.

Chapitre 4

Modélisation

Etude numérique de la diffusion multiple de la lumière dans des films de nanoparticules plasmoniques

Dans les chapitres précédents, nous avons décrit l'élaboration des échantillons, les différentes morphologies des couches nano composites que nous obtenons grâce au dépôt par magnétron de l'argent et les propriétés optiques de ses échantillons. Nous avons montré le lien empirique entre la morphologie de la couche de nanoparticules (organisation des particules, taille, forme) et leur propriété optiques (spectres de réflexion, transmission, absorption). Ce chapitre sera dédié à l'analyse des propriétés optiques des couches de nanoparticules avec une morphologie proche de celle observée expérimentalement. Comme décrit dans le Chapitre 1 en section 1.2.5, une nanoparticule sphérique d'argent de taille inférieure à 10 nm dans un milieu d'indice $n=2$ (proche de celui d'AZO) est principalement absorbante et peu diffusante. Nous nous attendons à pouvoir décrire ce système avec les milieux effectifs pour une faible densité de nano particules. Naturellement, pour une densité importante, les nanoparticules ne sont plus indépendantes et l'interaction entre elles doit être prise en compte. Nous allons étudier ce système via le formalisme de la diffusion multiple dans le but de comprendre à partir de quelle densité de nanoparticules les effets de couplage sont présents et dans quelle mesure les effets de couplage peuvent être décrit par l'interaction entre deux nanoparticules (dimère), tout en étudiant l'impact de l'organisation des nanoparticules sur les propriétés optiques du système. Avant de présenter le formalisme de diffusion multiple et les résultats des calculs analytiques et des modélisations, nous allons comparer les résultats expérimentaux avec ceux donnés par un modèle de milieu effectif Maxwell Garnett.

Sommaire du chapitre

1.	Introduction.....	137
1.1.	Etude et limites du modèle de Maxwell Garnett	137
1.2.	Choix de la géométrie pour l'étude des interactions	139
2.	Cadre théorique : diffusion multiple	141
2.1.	Définitions	141
2.2.	Champ diffusé par une particule	141
2.2.1.	Equation d'onde pour le champ diffusé	142
2.2.2.	Tenseur de Green : description d'un point source dipolaire	143
2.2.3.	Equation de Lippmann-Schwinger : champ diffusé par une particule	144
2.2.4.	Opérateur T : description des diffusions multiples	145
2.3.	Champ diffusé par un ensemble de particules.....	146
2.4.	Calculs numériques appliqués à une couche de particules.....	147
2.4.1.	Résolution numérique de la diffusion multiple	147
2.4.2.	Principe de la supercellule.....	148
2.4.3.	Calculs de convergence	149
2.4.3.1.	Calculs de convergence pour deux particules	150
2.4.3.2.	Calculs de convergence pour la couche désordonnée	150
3.	Propriétés optiques d'une couche de particules selon la densité de particules.....	154
3.1.	Propriétés optiques en incidence normale	155
3.2.	Propriétés optiques en incidence oblique.....	159
4.	Rôle des interactions entre particules.....	161
4.1.	Interaction électromagnétique entre deux particules	161
4.2.	Impact de l'arrangement : de désordonné vers ordonné	165
4.3.	Contribution des multipôles.....	167
5.	Bilan.....	169

1. Introduction

Parmi les approches de modélisation présentées dans le Chapitre 1 partie 4, le modèle analytique le plus connu est le modèle de milieu effectif proposé par Maxwell Garnett [92, 93]. Ce modèle décrit la réponse optique d'un volume contenant des nanoparticules sphériques de petit taille (dans l'approximation quasi-statique). Ce modèle également est assez simple d'utilisation car le seul paramètre de morphologie nécessaire au calcul est la fraction volumique. Dans cette partie, nous commençons par comparer les résultats expérimentaux aux prédictions du modèles de Maxwell Garnett. Ensuite, nous expliquons la géométrie du système qui sera étudié dans ce chapitre.

1.1. Etude et limites du modèle de Maxwell Garnett

Pour modéliser l'empilement expérimental avec le modèle de Maxwell Garnett (Figure 4.1-a), nous remplaçons la couche de nanoparticules d'argent et une partie de la couche supérieure d'AZO par une couche effective de permittivité ϵ_{eff} (Figure 4.1-b). La hauteur de la couche effective h_{eff} est prise égale à la hauteur expérimentale estimée des particules. Pour conserver l'épaisseur totale de l'empilement, la hauteur restante de la couche supérieure d'AZO est calculée avec : $h_{AZO_sup} = 5 - h_{eff}$. Le calcul de la permittivité ϵ_{eff} est réalisé avec l'équation du modèle de Maxwell Garnett donnée dans le Chapitre 1 (équation (27) dans la section 4.1). Les permittivités des nanoparticules d'argent ϵ_{np} et de la couche d'AZO ϵ_{AZO} sont celles extraites expérimentalement (Chapitre 2, sections 3.2. et 3.3.). En supposant que les particules sont des palets de hauteur h_{eff} , la fraction volumique du modèle f_{vol} est égale à la fraction surfacique expérimentale f_{surf} . Les paramètres de l'expérience et ceux du modèle sont résumés dans le Tableau 14. Le calcul des propriétés optiques de l'empilement modélisé est réalisé à partir d'un calcul de matrice de transfert, qui est une méthode de calcul des coefficients de réflexion et de transmission pour un empilement de couches continues [138].

Nous présentons en Figure 4.2 la comparaison des propriétés optiques mesurées à celles obtenues pour un empilement dont la couche de particules est remplacée par un milieu effectif calculé avec le modèle de Maxwell Garnett. Nous décrivons la résonance par la position et la valeur du maximum du spectre d'absorption dans le Tableau 15.

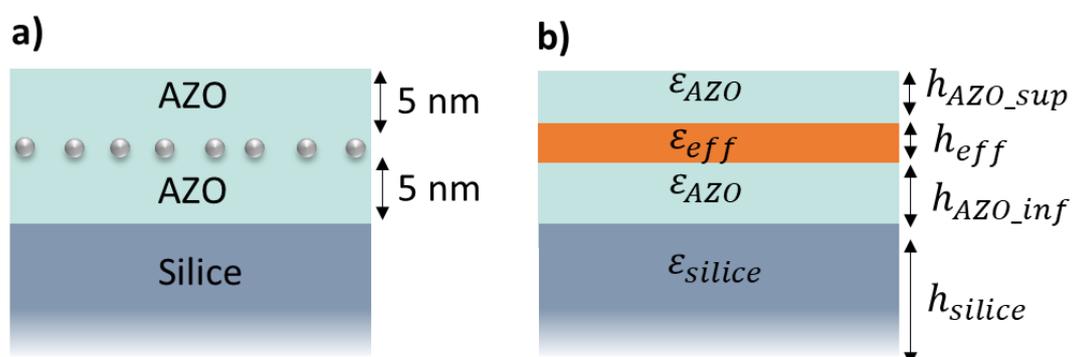


Figure 4.1 : Schéma de l'empilement fabriqué (a) et de l'empilement modélisé (b).

Données expérimentales		
h_n (nm)	0,5	1,5
f_{surf} (%)	28	50
Estimation de la hauteur (nm)	1,8	3,0
Paramètres du modèle		
f_{vol} (%)	28	50
h_{AZO_sup} (nm)	3,2	2,0
h_{eff} (nm)	1,8	3,0
h_{AZO_inf} (nm)	5	5
h_{silice} (mm)	1	1

Tableau 14 : Paramètres de calcul pour la modélisation du système expérimental avec le modèle de Maxwell Garnett

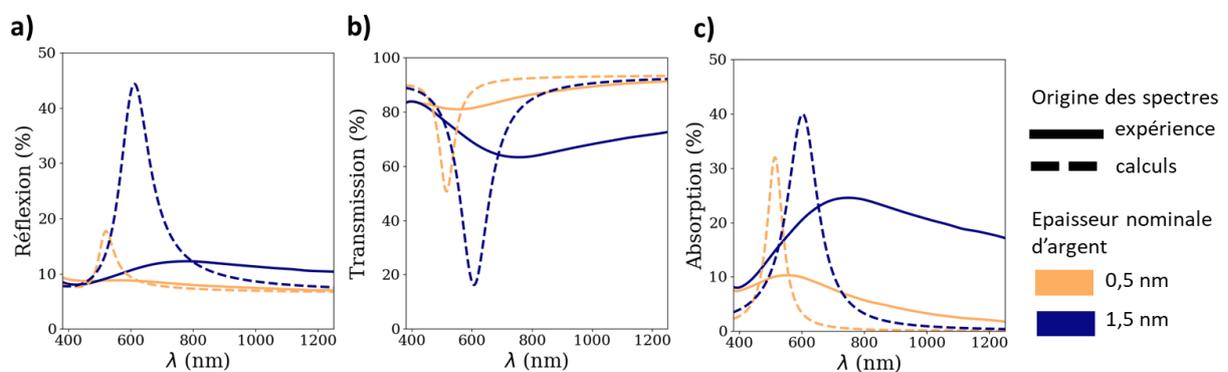


Figure 4.2 : Spectres de réflexion (a), de transmission (b) et d'absorption (c) obtenus expérimentalement (trait continu) et calculés avec le modèle de Maxwell Garnett (trait pointillé) pour une épaisseur nominale d'argent de 0,5 nm (orange clair) et de 1,5 nm (bleu foncé). L'empilement est : substrat de silice /AZO / nanoparticules d'argent / AZO sur un substrat de silice

	Données expérimentales		Estimations analytiques	
Épaisseur nominale d'argent (nm)	0,5	1,5	0,5	1,5
Position de la résonance (nm)	561	737	514	603
Amplitude de la résonance	10 %	25 %	32 %	40 %

Tableau 15 : Position et amplitude de la résonance du spectre d'absorption

Les propriétés optiques de l'empilement avec une couche effective de permittivité calculée avec le modèle de Maxwell Garnett présentent une résonance dont l'amplitude augmente et se décale vers les grandes longueurs d'onde avec l'augmentation de la quantité d'argent. Ce comportement est en accord qualitatif avec ce qui est observé expérimentalement. Cependant, la résonance obtenue avec le modèle est positionnée à une longueur d'onde plus faible que celle observée expérimentalement et l'amplitude de la résonance calculée est surestimée par rapport aux valeurs expérimentales. Cet accord seulement qualitatif (et non quantitatif) entre les données expérimentales et le modèle de Maxwell Garnett est similaire à ce qui est observé dans la littérature [94].

De plus, ce modèle ne permet pas de prendre en compte les variations de morphologie pour une même fraction volumique. Dans nos expériences, nous avons vu qu'un même volume de métal peut donner une morphologie et des propriétés optiques différentes. Le modèle de Maxwell Garnett est

donc insuffisant pour expliquer de façon non ambiguë l'origine physique des variations observées et donc pour prédire les propriétés optiques d'une couche de particules dans un empilement.

1.2. Choix de la géométrie pour l'étude des interactions

Le système expérimental contient deux paramètres de morphologie complexes à prendre en compte simultanément : une diversité de formes et une grande densité de particules. La bibliographie propose des extensions de modèles de milieux effectifs prenant en compte la forme [1] et les interactions à l'ordre dipolaire [99]. Cependant, comme soulevé dans [139], les paramètres introduits dans ces extensions ne permettent pas de discriminer ces deux effets. Comme ces modèles de milieux effectifs sont limités à la prise en compte de l'ordre dipolaire et ne permettent pas de distinguer les effets de forme et d'interactions, nous avons décidé de nous concentrer sur l'étude des interactions entre particules.

Puisque les modèles analytiques pour un ensemble de particules sont souvent limités aux interactions à l'ordre dipolaire [100, 140], nous avons utilisé dans ce manuscrit de thèse des calculs numériques dont la solution converge vers un résultat exact qui représente toutes les interactions (à tous les modes au-delà de dipolaire). Comme dit dans le Chapitre 1 (section 4.3), la diffusion multiple permet de réaliser des calculs rapides avec un grand nombre de particules.

Pour cela, nous avons choisi de modéliser un système simplifié inspiré du système expérimental. Ce système simple est composé d'une couche de nanoparticules sphériques d'argent réparties aléatoirement sur un même plan dans un milieu uniforme, tel que montré en Figure 4.3. Dans ce système, nous faisons varier la densité de particules, traduite par la valeur du remplissage surfacique, et les corrélations structurelles entre les particules, variant l'arrangement entre les particules de désordonné à ordonné, afin de faire varier la distance entre les particules et donc leur interaction. Nous avons fait varier le remplissage surfacique f_{surf} de 0,01 (correspondant à un remplissage faible) à 0,4 (correspondant à un remplissage élevé).

Le diamètre équivalent des particules observées expérimentalement variant de 1 à 10 nm (Chapitre 3), nous avons fixé le diamètre des particules d'argent à 10 nm. D'après la bibliographie, pour des particules de taille inférieure à 15 nm l'indice de l'argent doit être corrigé pour prendre en compte les effets de taille (Chapitre 1 section 1.2.5). Par souci de simplification, pour ne pas introduire de paramètres supplémentaires dans le travail de ce chapitre, nous avons utilisé la permittivité tabulée par Johnson & Christy [14] sans corrections d'indice.

Afin de s'affranchir des effets d'interfaces, nous avons placé la couche de nanoparticules dans un milieu homogène non absorbant. Nous avons choisi un milieu de permittivité constante avec la longueur d'onde $\epsilon_b=4$ ($n=2$), valeur proche de l'indice expérimental d'AZO.

Nous définissons la distance de séparation S entre les particules comme la distance entre les bords de deux particules. Dans les études morphologiques de nos échantillons par TEM, nous avons mis en évidence que les bords des particules sont généralement séparés par une distance minimale de l'ordre de 1 nm. Pour reproduire cette séparation dans ce chapitre de modélisation, nous utiliserons une distance de séparation minimale S_{min} de 1 nm entre les surfaces de deux particules sphériques.

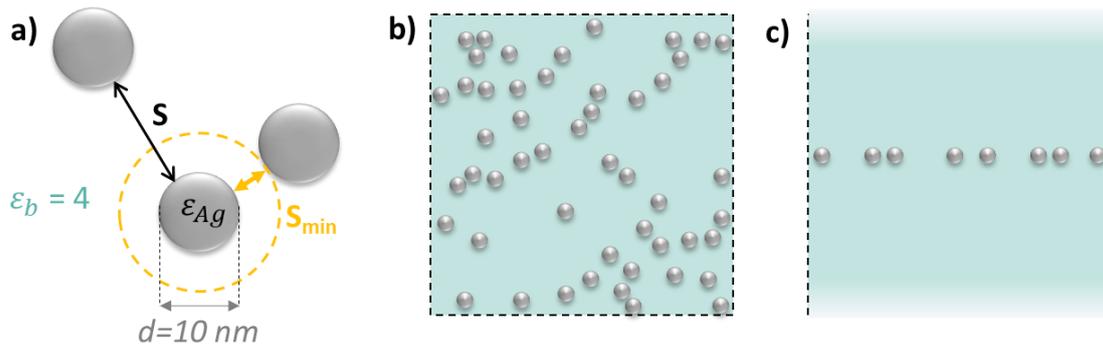


Figure 4.3 : Système simplifié pour l'étude des interactions entre particules. a) Sphères d'argent de diamètre $d=10$ nm représentées la permittivité tabulée par J&C, dont le bord est séparé du bord des particules voisines par une distance S , avec une distance de séparation minimale S_{min} , dans un milieu homogène non absorbant de permittivité $\epsilon_b=4$ ($n=2$) – Les sphères sont réparties aléatoirement sur un même plan : vue du dessus (b) et vue de côté (c)

La fraction surfacique de remplissage, appelée remplissage surfacique et notée f_{surf} , est définie comme l'aire projetée des sphères sur le plan contenant les centres des particules. Pour une zone d'aire A , contenant N particules de diamètre d (Figure 4.3-b), la fraction surfacique de remplissage s'écrit :

$$f_{surf} = \frac{N\pi(d/2)^2}{A} \quad (40)$$

Le nombre de particules par unité de surface, appelé la densité et noté ρ , s'écrit :

$$\rho = \frac{N}{A} \quad (41)$$

Ainsi la fraction de remplissage surfacique s'exprime selon la densité de particules de la manière suivante :

$$f_{surf} = \rho\pi(d/2)^2 \quad (42)$$

Dans la section suivante nous commençons par décrire le cadre théorique de la diffusion multiple et son application au calcul numérique d'une couche de particules (partie 2), puis nous montrons l'évolution des propriétés optiques d'une couche de particule lorsque la densité de particules augmente, avec notamment une comparaison avec le modèle de Maxwell Garnett (partie 3). Nous mettons ensuite en perspective le comportement optique de deux particules avec le comportement d'un ensemble de particules et nous montrons l'impact de l'arrangement des particules sur les propriétés optiques (partie 4).

2. Cadre théorique : diffusion multiple

Le formalisme de diffusion multiple est une théorie générale qui décrit comment la lumière interagit avec des milieux complexes, tel que des ensembles désordonnés de particules [141, 142].

Nous avons besoin d'abord de définir le terme de « diffusion multiple » (partie 2.1) et de décrire les outils mathématiques de cette théorie permettant d'exprimer le champ diffusé (partie 2.2) pour pouvoir donner les deux équations couplées qui régissent la diffusion multiple dans le cas des ensembles de particules (partie 2.3) et appliquer ce cadre théorique à notre système de particules. Une attention particulière sera donnée à la description de la méthode numérique de résolution, à la représentation du désordre grâce à la supercellule et à la vérification de la convergence (partie 2.4).

2.1. Définitions

La diffusion de la lumière par une particule correspond à la façon dont elle renvoie la lumière qu'elle reçoit, tel qu'illustré en Figure 4.4-a. Le champ incident provoque l'oscillation des charges électriques de la particule. Dans l'exemple montré en Figure 4.4-b, la lumière peut subir plusieurs événements en traversant une couche de particules. Si elle ne rencontre pas de particule, elle n'est pas diffusée. Si elle rencontre une seule particule, elle est diffusée une seule fois : la diffusion est dite « simple ». Si elle rencontre une particule puis elle est renvoyée vers une autre particule une ou plusieurs fois, la diffusion est dite « multiple ». Dans les sections suivantes nous allons décrire les expressions analytiques permettant de calculer le champ diffusé par une particule puis par un ensemble des particules.

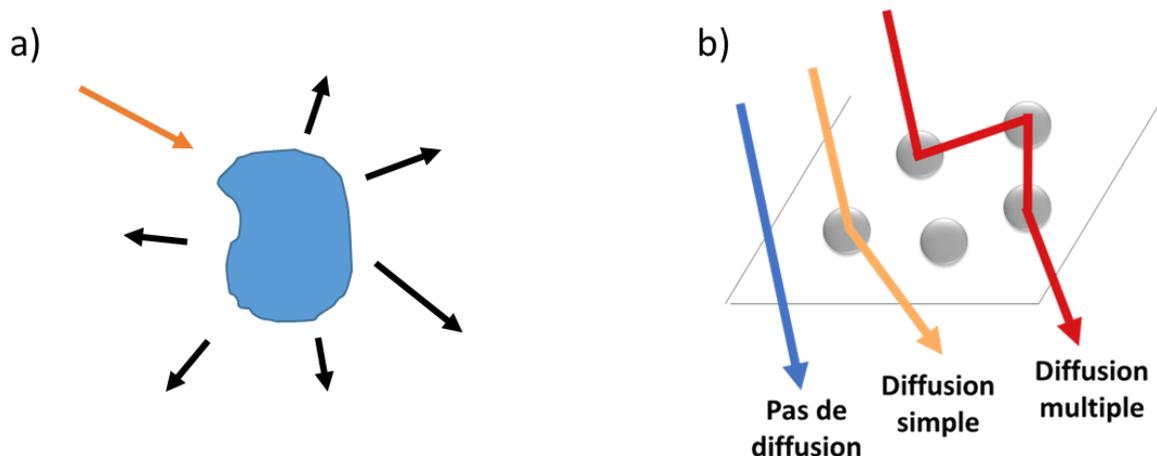


Figure 4.4 : a) Lumière diffusée par une particule sous l'influence de la lumière incidente – b) Représentation schématique de la diffusion simple et de la diffusion multiple pour une onde traversant une couche de particules désordonnées

2.2. Champ diffusé par une particule

Dans cette partie, nous introduisons les éléments mathématiques qui permettent de décrire le champ diffusé par une particule seule. Nous écrivons d'abord l'équation qui décrit la diffusion par

une particule – l'équation d'onde pour le champ diffusé (2.2.1). Ensuite nous décrivons les outils permettant de résoudre cette équation - nous donnons la définition du tenseur de Green (2.2.2) puis nous introduisons l'équation de Lippmann-Schwinger (2.2.3) et nous définissons l'opérateur \vec{T} (2.2.4).

Le champ électrique incident est noté \vec{E}_b et le champ électrique diffusé est noté \vec{E}_s . L'indice « b » désigne ce qui concerne le milieu ambiant (de « background » en anglais) et l'indice « s » désigne ce qui concerne le champ diffusé (de « scattered » en anglais).

Notre objectif est de décrire le champ total $\vec{E}(\vec{r})$ qui se décompose comme la somme du champ du milieu $\vec{E}_b(\vec{r})$ et du champ diffusé $\vec{E}_s(\vec{r})$.

$$\vec{E}(\vec{r}) = \vec{E}_b(\vec{r}) + \vec{E}_s(\vec{r}) \quad (43)$$

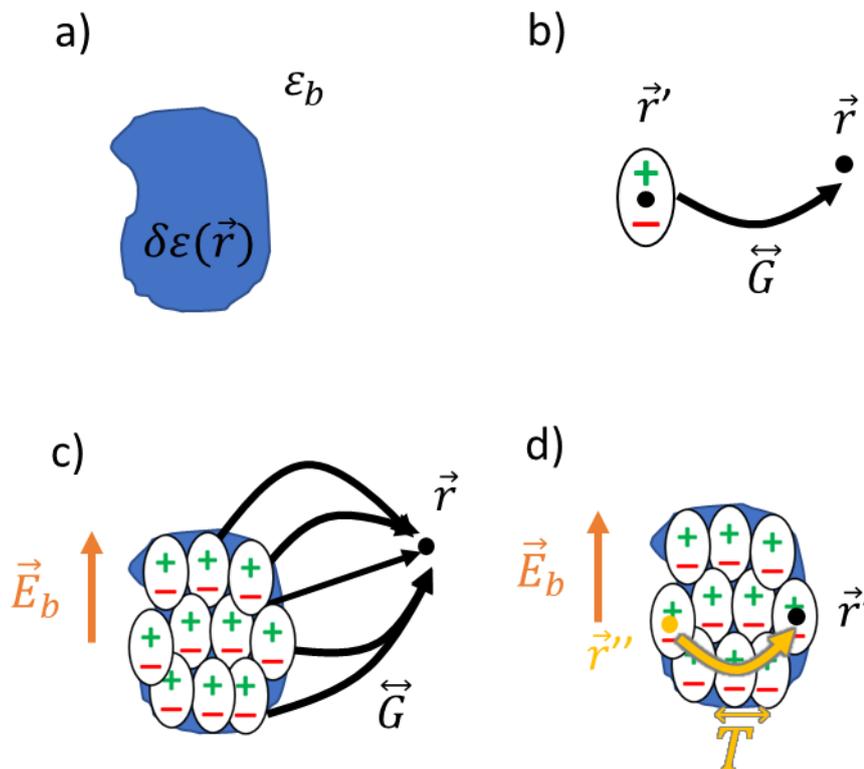


Figure 4.5 : a) Particule de permittivité $\delta\epsilon(\vec{r})$ dans un milieu de permittivité ϵ_b ; b) Le tenseur de Green exprime le champ rayonné en un point \vec{r} par une source dipolaire située en \vec{r}' ; c) Le volume de la particule est divisé en un ensemble de petits volumes qui se comportent comme des dipôles rayonnants ; d) L'opérateur de transition T décrit le moment dipolaire induit en \vec{r}' par le point \vec{r}'' sous l'effet du champ incident. Pour ces schémas : \vec{r} est le point d'observation, \vec{r}' est le point source de la particule, \vec{r}'' est un point de la particule, \vec{G} est le tenseur de Green, \vec{T} est l'opérateur de transition.

2.2.1. Equation d'onde pour le champ diffusé

Dans cette partie, nous décrivons l'obtention de l'équation d'onde pour le champ diffusé par une particule.

Nous considérons une zone de l'espace dont la permittivité (supposée scalaire, ici) s'écrit $\varepsilon(\vec{r})$ en tout point \vec{r} de l'espace. Cette zone est non-magnétique, c'est-à-dire $\mu(\vec{r}) = 1$. Le milieu est décrit par une permittivité scalaire ε_b . Une hétérogénéité dans ce milieu est décrite par la variation de permittivité $\delta\varepsilon(\vec{r}) = \varepsilon(\vec{r}) - \varepsilon_b$ (Figure 4.5-a). Cette hétérogénéité correspond à notre particule.

Nous considérons des champs harmoniques de fréquence ω avec la convention $e^{-i\omega t}$. Avec la notation complexe, les équations de Maxwell macroscopiques pour les champs électrique \vec{E} et magnétique \vec{H} à la fréquence angulaire ω et avec une source de courant \vec{J} s'écrivent :

$$\vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}) = i\omega\mu_0\vec{H}(\vec{r}) \quad (44)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H}(\vec{r}) = -i\omega\varepsilon_0\varepsilon(\vec{r})\vec{E}(\vec{r}) + \vec{J}(\vec{r}) \quad (45)$$

L'application du rotationnel à l'équation (44) et son insertion dans l'équation (45) permet d'obtenir l'équation d'onde vectorielle du champ électrique :

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}) - k_0^2\varepsilon(\vec{r})\vec{E}(\vec{r}) = i\omega\mu_0\vec{J}(\vec{r}) \quad (46)$$

Avec le vecteur d'onde dans le vide $k_0 = \omega/c$ où c désigne la vitesse des ondes électromagnétiques dans le vide avec $c^2 = 1/(\mu_0\varepsilon_0)$.

Le champ du milieu $\vec{E}_b(\vec{r})$ est solution de l'équation d'onde :

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{E}_b(\vec{r}) - k_b^2\vec{E}_b(\vec{r}) = i\omega\mu_0\vec{J}(\vec{r}) \quad (47)$$

Avec le vecteur d'onde k_b dans le milieu de permittivité ε_b tel que $k_b^2 = k_0^2\varepsilon_b$.

La combinaison des équations (43), (46) et (47) aboutit à l'équation d'onde pour le champ diffusé :

$$\boxed{\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{E}_s(\vec{r}) - k_b^2\vec{E}_s(\vec{r}) = k_0^2\delta\varepsilon(\vec{r})\vec{E}(\vec{r})} \quad (48)$$

Dans cette équation d'onde pour le champ diffusé, le terme de droite contient un terme source: le champ total dans la particule agit comme une source pour le champ diffusé dans le milieu ambiant, par analogie avec l'équation (47).

2.2.2. Tenseur de Green : description d'un point source dipolaire

Cette section introduit la fonction dyadique de Green qui est un outil mathématique qui facilite la formulation d'un problème électromagnétique. Elle est dite « dyadique » car elle relie deux éléments en interaction, via une transformation linéaire [143, 144]. Cette fonction est nommée d'après le mathématicien anglais du 19^e siècle George Green qui l'a décrite. Elle est appelée fonction dyadique de Green, fonction de Green ou encore tenseur de Green.

La fonction dyadique de Green $\vec{G}(\vec{r}, \vec{r}')$ d'un milieu décrit le champ électrique rayonné au point \vec{r} par une source ponctuelle dipolaire située en \vec{r}' (voir Figure 4.5-b). La fonction dyadique de Green contient les informations sur les composantes évanescentes et qui se propagent rayonnées par la source dipolaire. Mathématiquement, la fonction de Green est définie comme la solution de l'équation d'onde avec une source ponctuelle qui s'écrit pour un point source en \vec{r}' , dans un milieu ambiant, pour tout point \vec{r} de l'espace :

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{G}_b(\vec{r}, \vec{r}') - k_b^2 \vec{G}_b(\vec{r}, \vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \vec{I} \quad (49)$$

Avec δ la fonction de Dirac.

La fonction de Green dépend du milieu environnant. Son expression pour un milieu uniforme s'écrit [145] :

$$\vec{G}_b(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{1}{3k_b^2} \delta(\vec{r} - \vec{r}') \vec{I} + \lim_{a \rightarrow 0} H(|\vec{r} - \vec{r}'| - a) \left\{ \left(\vec{I} + \frac{\vec{\nabla} \otimes \vec{\nabla}}{k_b^2} \right) \frac{e^{ik_b(|\vec{r} - \vec{r}'|)}}{4\pi|\vec{r} - \vec{r}'|} \right\} \quad (50)$$

Avec H qui désigne la fonction de Heaviside (aussi appelée fonction escalier).

Le premier terme avec la distribution de Dirac δ donne une singularité au point source et le deuxième terme est la « valeur principale » de la fonction de Green [146, 147] calculé en prenant la limite du volume d'exclusion lorsque le rayon a tend vers 0. Le tenseur de Green peut aussi être exprimé dans un milieu stratifié [148].

La source dipolaire ponctuelle dont l'effet est décrit par le tenseur de Green est à distinguer de la particule étudiée. La particule étudiée peut être représentée par un ensemble de sources ponctuelles dipolaires, comme illustré en Figure 4.5-c. Le tenseur de Green ne donne pas le champ diffusé par le mode dipolaire ou quadripolaire de la particule entière mais il donne le champ diffusé par chaque point source dipolaire de la particule.

2.2.3. Equation de Lippmann-Schwinger : champ diffusé par une particule

Dans cette partie, nous démarrons de l'équation d'onde du tenseur de Green (49) et nous effectuons plusieurs étapes de calculs décrites ci-dessous pour arriver à la description du champ total à partir du champ diffusé.

Nous multiplions les deux côtés de (49) par $k_0^2 \delta\varepsilon(\vec{r}') \vec{E}(\vec{r}')$:

$$[\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times - k_b^2] k_0^2 \vec{G}_b(\vec{r}, \vec{r}') \delta\varepsilon(\vec{r}') \vec{E}(\vec{r}') = k_0^2 \delta(\vec{r} - \vec{r}') \delta\varepsilon(\vec{r}') \vec{E}(\vec{r}')$$

Ensuite nous intégrons sur le volume de la particule sur r' :

$$[\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times - k_b^2] k_0^2 \int \vec{G}_b(\vec{r}, \vec{r}') \delta\varepsilon(\vec{r}') \vec{E}(\vec{r}') = k_0^2 \int \delta(\vec{r} - \vec{r}') \delta\varepsilon(\vec{r}') \vec{E}(\vec{r}')$$

$$[\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times - k_b^2] k_0^2 \int \vec{G}_b(\vec{r}, \vec{r}') \delta\varepsilon(\vec{r}') \vec{E}(\vec{r}') = k_0^2 \delta\varepsilon(\vec{r}) \vec{E}(\vec{r})$$

Nous utilisons l'équation (48) pour remplacer le terme de droite:

$$[\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times -k_b^2]k_0^2 \int \vec{G}_b(\vec{r}, \vec{r}') \delta\varepsilon(\vec{r}') \vec{E}(\vec{r}') = [\nabla \times \nabla \times -k_b^2] \vec{E}_s(\vec{r})$$

Nous obtenons ainsi l'expression du champ diffusé :

$$\vec{E}_s(\vec{r}) = k_0^2 \int \vec{G}_b(\vec{r}, \vec{r}') \delta\varepsilon(\vec{r}') \vec{E}(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (51)$$

Le champ total est la somme du champ incident et du champ diffusé, comme défini par l'équation (43). En combinant (43) et (51), le champ total s'écrit :

$$\vec{E}(\vec{r}) = \vec{E}_b(\vec{r}) + k_0^2 \int \vec{G}_b(\vec{r}, \vec{r}') \delta\varepsilon(\vec{r}') \vec{E}(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (52)$$

Cette équation est l'équation de Lippmann-Schwinger [149] : le champ total en tout point de l'espace est la somme du champ incident en ce point et du champ diffusé par la particule, représenté par le 2^e terme de droite. Le champ diffusé par la particule est l'intégration sur volume de la particule du champ diffusé par chacun des points de la particule soumis à l'excitation par le champ total. Cette équation décrit le problème de diffusion de façon exacte. Avec cette formulation, le champ électrique total en \vec{r} est exprimé en fonction de ce même champ en \vec{r}' .

2.2.4. Opérateur T : description des diffusions multiples

Dans cette partie, nous définissons l'opérateur \vec{T} (*T-operator* en anglais). Alors que le tenseur de Green décrit le rayonnement de chaque point de la particule vers l'extérieur de la particule, l'opérateur \vec{T} exprime l'interaction des points de la particule entre eux, tel qu'illustré en Figure 4.5-d.

Pour trouver l'expression de l'opérateur \vec{T} , nous écrivons l'expression du champ diffusé en remplaçant successivement $\vec{E}(\vec{r})$ et $\vec{E}_s(\vec{r})$ par leur expression :

$$\vec{E}_s(\vec{r}) = k_0^2 \int \vec{G}_b(\vec{r}, \vec{r}') \delta\varepsilon(\vec{r}') \vec{E}(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (53)$$

$$\vec{E}_s(\vec{r}) = k_0^2 \int \vec{G}_b(\vec{r}, \vec{r}') \delta\varepsilon(\vec{r}') (\vec{E}_b(\vec{r}') + \vec{E}_s(\vec{r}')) d\vec{r}' \quad (54)$$

$$\vec{E}_s(\vec{r}) = k_0^2 \int \vec{G}_b(\vec{r}, \vec{r}') \delta\varepsilon(\vec{r}') \vec{E}_b(\vec{r}') d\vec{r}' + k_0^4 \iint \vec{G}_b(\vec{r}, \vec{r}') \delta\varepsilon(\vec{r}') \vec{G}_b(\vec{r}', \vec{r}'') \delta\varepsilon(\vec{r}'') \vec{E}(\vec{r}'') d\vec{r}' d\vec{r}'' \quad (55)$$

En répétant le remplacement de $\vec{E}(\vec{r})$ et $\vec{E}_s(\vec{r})$ par leur expression, nous obtenons une série :

$$\vec{E}_s(\vec{r}) = k_0^2 \int \vec{G}_b(\vec{r}, \vec{r}') \delta\varepsilon(\vec{r}') \vec{E}_b(\vec{r}') d\vec{r}' + k_0^4 \iint \vec{G}_b(\vec{r}, \vec{r}') \delta\varepsilon(\vec{r}') \vec{G}_b(\vec{r}', \vec{r}'') \delta\varepsilon(\vec{r}'') \vec{E}_b(\vec{r}'') d\vec{r}' d\vec{r}'' + \dots \quad (56)$$

La première intégrale correspond à un événement de diffusion simple : le champ \vec{E}_b génère un moment dipolaire en \vec{r}' qui rayonne en \vec{r} . La deuxième intégrale est un événement à deux diffusions : le champ \vec{E}_b génère moment dipolaire en \vec{r}'' , qui lui-même génère moment dipolaire en \vec{r}' , qui rayonne en \vec{r} . L'écriture et l'interprétation des intégrales suivantes de la série est identique. Alors le champ diffusé s'écrit selon le champ incident au lieu de s'écrire selon le champ total :

$$\vec{E}_s(\vec{r}) = \iint \vec{G}_b(\vec{r}, \vec{r}') \vec{T}(\vec{r}', \vec{r}'') \vec{E}_b(\vec{r}'') d\vec{r}' d\vec{r}'' \quad (57)$$

où l'opérateur \vec{T} est donné par :

$$\vec{T}(\vec{r}, \vec{r}') = k_0^2 \delta\epsilon(\vec{r}) \left[\delta(\vec{r} - \vec{r}') + \int \vec{G}_b(\vec{r}, \vec{r}'') \vec{T}(\vec{r}'', \vec{r}') d\vec{r}'' \right] \quad (58)$$

L'opérateur \vec{T} décrit tous les éléments de diffusion multiple au sein de la particule. L'opérateur \vec{T} est en général non local spatialement, c'est-à-dire qu'il dépend de deux points de l'espace. L'opérateur \vec{T} ne dépend que des paramètres définissant la particule : sa forme, sa taille, sa permittivité, son orientation. Il ne dépend pas du champ incident ou du champ diffusé [150].

2.3. Champ diffusé par un ensemble de particules

A partir du champ diffusé par une particule seule tel que décrit dans la partie précédente, nous pouvons exprimer le champ total diffusé par un ensemble de particules (Figure 4.6-a).

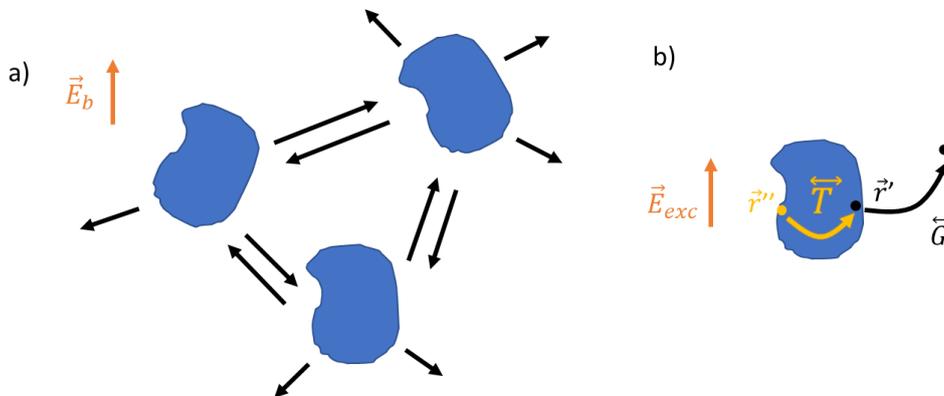


Figure 4.6 : a) Ensemble de particules interagissant ; b) Champ émis en un point de l'espace par une particule soumise à un champ exciteur

Les événements de diffusion multiple au sein d'une particule j sont décrits par son opérateur \vec{T}_j . La position de la particule par rapport aux autres est importante, alors l'opérateur \vec{T}_j est écrit $\vec{T}_j(\vec{r}' - \vec{r}_j, \vec{r}'' - \vec{r}_j)$ avec \vec{r}_j le centre de la particule j .

Le champ diffusé par l'ensemble des N particules s'écrit comme la somme du champ diffusé par chacune des particules :

$$\vec{E}_s(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N \iint \vec{G}_b(\vec{r}, \vec{r}') \vec{T}_j(\vec{r}' - \vec{r}_j, \vec{r}'' - \vec{r}_j) \vec{E}_{exc}^j(\vec{r}'') d\vec{r}' d\vec{r}'' \quad (59)$$

où \vec{E}_{exc}^j désigne le champ excitateur de la particule j (Figure 4.6-b). Il correspond à la somme du champ incident et des champs émis par toutes les particules i autres que j et il s'écrit :

$$\vec{E}_{exc}^j(\vec{r}) = \vec{E}_b(\vec{r}) + \sum_{i \neq j}^N \iint \vec{G}_b(\vec{r}, \vec{r}') \vec{T}_i(\vec{r}' - \vec{r}_i, \vec{r}'' - \vec{r}_i) \vec{E}_{exc}^i(\vec{r}'') d\vec{r}' d\vec{r}'' \quad (60)$$

Les deux équations couplées (59) et (60) définissent le problème de diffusion multiple par un ensemble de particules. Ces deux équations sont la base des modèles analytiques étudiant les ensembles de particules. C'est notamment à partir de ces deux équations qu'il est possible d'obtenir des modèles analytiques pour le cas particulier d'une couche formée par un ensemble de particules [151, 152].

2.4. Calculs numériques appliqués à une couche de particules

Pour résoudre le problème d'un ensemble de particules décrit avec les équations de la diffusion multiple, nous avons choisi une méthode de résolution numérique. Le principe général de la méthode numérique est décrit en section 2.4.1 puis sa mise en pratique dans le cas d'une couche de particules désordonnées est donnée en section 2.4.2. L'étude de la convergence des calculs numériques est présentée en section 2.4.3.

2.4.1. Résolution numérique de la diffusion multiple

La résolution numérique des équations (59) et (60) est complexe puisque cela nécessite de calculer l'opérateur T , qui dépend de deux variables locales \vec{r}' et \vec{r}'' . Pour la résolution numérique du problème de la diffusion multiple pour un ensemble de particules, nous préférons l'usage de la matrice T , définie par l'équation (63) ci-dessous et basée sur l'expression des champs dans une base de fonctions d'onde sphérique vectorielle (*vector spherical wave functions*) [150, 153, 154]. Tout comme l'opérateur \vec{T} (section 2.2.4), elle sert à relier le champ diffusé par une particule au champ excitateur. Elle permet une formulation mathématique efficace puisque nous n'avons pas besoin de décrire les événements de diffusion multiple au sein de chaque particule.

Le champ excitateur d'une particule j de rayon a est exprimé comme une superposition d'ondes sphériques pour $|\vec{r} - \vec{r}_j| < a$:

$$\vec{E}_{exc}^j(\vec{r}) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \vec{\psi}_n(\vec{r} - \vec{r}_j) \quad (61)$$

De même, le champ diffusé par une particule j s'écrit, pour $|\vec{r} - \vec{r}_j| > a$:

$$\vec{E}_s^j(\vec{r}) = \sum_{n=1}^{\infty} b_n \vec{\psi}_n(\vec{r} - \vec{r}_j) \quad (62)$$

où a_n et b_n sont les coefficients du développement dans la base d'ondes sphériques, $\vec{\psi}_n$ sont les vecteurs d'onde sphériques et n contient implicitement la nature électrique ou magnétique, ainsi que le degré $l = 1, \dots, \infty$ et l'ordre $m = -l, \dots, l$ des fonctions d'onde sphériques. Le calcul des champs est approximé par la troncature de la somme infinie à un degré de calcul $M = l - 1$, qui correspond à l'ordre multipolaire le plus haut utilisé (dipolaire, quadripolaire, etc.).

La matrice $T_{j,n}$ d'une particule j relie le champ excitateur de la particule au champ diffusé par la particule pour chaque coefficient d'ordre n tel que :

$$b_n = \sum_p T_{j,n,p} a_p \quad (63)$$

Nous avons réalisé les calculs numériques avec un code de diffusion multiple de l'Institut d'Optique Graduate School, développé par Jean-Paul Hugonin au Laboratoire Charles Fabry [153]. A partir de la méthode de la supercellule décrite dans la section suivante et de la polarisabilité d'une sphère calculée avec la théorie de Mie, nous avons calculé les propriétés optiques du système décrit en Figure 4.3, c'est-à-dire les spectres de transmission spéculaire, de transmission totale, de réflexion spéculaire, de réflexion totale, d'absorption et d'extinction. Pour l'ensemble des calculs réalisés, nous avons observé qu'il n'y a pas de diffusion : la transmission et la réflexion sont uniquement spéculaires et le spectre d'extinction est identique au spectre d'absorption. Dans la suite, nous traçons donc uniquement la réflexion spéculaire R_{spe} , la transmission spéculaire T_{spe} et l'absorption Abs.

L'absence de diffusion pour une couche de sphères d'argent de 10 nm de diamètre est cohérent avec ce qui est prédit dans le cas quasi-statique et avec ce qui a été mesuré sur les systèmes expérimentaux. En effet, le calcul de la polarisabilité d'une particule d'argent dans l'approximation quasi-statique (Chapitre 1 Figure 1.7) a montré que la diffusion est 10 fois plus faible que l'absorption dans un milieu homogène d'indice $n=2$. Les mesures optiques sur nos échantillons, comprenant des nanoparticules plus petites que 10 nm, ont montré qu'il n'y a pas de diffusion (Chapitre 3, section 1.2.1).

2.4.2. Principe de la supercellule

Une cellule est un motif de surface élémentaire qui est répété périodiquement afin de simuler une surface infinie, ce qui rend possible le calcul des coefficients de réflexion et de transmission. Comme expliqué dans [152], le problème devient un problème de diffraction. L'ordre 0 correspond à la composante spéculaire et donne les coefficients de réflexion et de transmission en amplitude spéculaires R_{spe} et T_{spe} . Les ordres suivants correspondent à la composante diffuse et permettent de déterminer les coefficients de réflexion totale et de transmission totale en amplitude R_{tot} et T_{tot} . Dans le cas des réseaux périodiques, où les particules sont ordonnées, la cellule contient une seule particule ou un nombre restreint de particules.

La supercellule est une cellule contenant un très grand nombre de particules dont la distribution aléatoire permet d'être représentatif d'une couche de particules désordonnées (voir Figure 4.7). Le système de particules désordonnées est alors un système périodique dont la maille élémentaire est suffisamment grande pour avoir une statistique représentant le désordre entre les particules. Les calculs de convergence présentés en 2.4.3 permettent de dimensionner la supercellule.

La supercellule est construite par étapes. Les particules sont placées aléatoirement sur la surface, les unes après les autres, par un algorithme de « Random Sequential Addition » [155]. A chaque ajout de particule, l'algorithme vérifie que les particules ne se superposent pas et que la distance de séparation entre deux particules est supérieure à la séparation minimale S_{\min} (telle que définie en Figure 4.3-a), et ce jusqu'à atteindre la fraction de remplissage de consigne. Le nombre de particules dans la supercellule est déterminé par la fraction de remplissage, comme décrit par les équations (40) et (42) dans la section 1. Chaque supercellule permet une réalisation du désordre, c'est-à-dire un placement différent de particules

Pour optimiser le temps de calcul et pour estimer la variabilité statistique, nous générons un nombre N_{config} de supercellules. Il est plus rapide de générer et de résoudre N_{config} fois une petite supercellule que de générer une grande supercellule de taille équivalente à ces N_{config} supercellules (notons que la petite supercellule doit être tout de même assez grande pour être représentative, elle ne doit pas être trop petite). De plus, cela permet d'extraire des statistiques représentant les fluctuations de réalisation à réalisation. Nous calculons la moyenne et l'écart-type des propriétés optiques de ces différentes réalisations de désordre. Nous calculons également un intervalle de confiance sur l'estimation de la moyenne :

$$\sigma_{\text{sqr}} = \sigma / \sqrt{N_{\text{config}}} \quad (64)$$

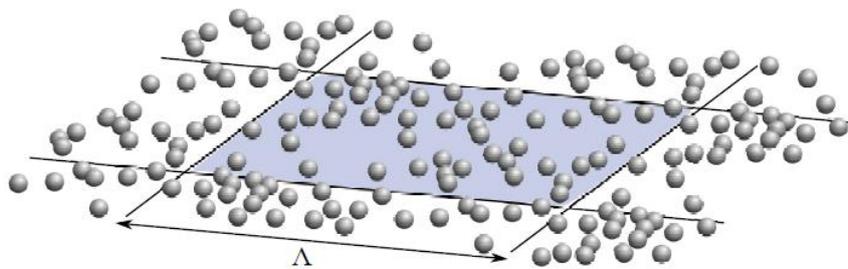


Figure 4.7 : Schéma d'une supercellule de taille Λ . La cellule à répéter périodiquement est la zone colorée. Extrait de [152]

2.4.3. Calculs de convergence

Les calculs de convergence sont nécessaires pour déterminer le degré de calcul M (défini en section 2.4.1) à utiliser et pour vérifier que le calcul est convergé. Nous avons commencé par chercher le degré de calcul nécessaire pour deux particules qui sont très proches et nous nous sommes appuyés sur cela pour déterminer la taille de la supercellule et le degré de calcul nécessaires pour une couche de particules d'argent dans un milieu d'indice $n=2$.

2.4.3.1. Calculs de convergence pour deux particules

Comme décrit dans le Chapitre 1 section 1.3.2, la résonance plasmonique d'un dimère (deux particules en interaction) se décale de plus en plus lorsque les particules se rapprochent. Nous avons étudié la convergence de la résonance d'un dimère dans le cas d'une séparation bord à bord de 1 nm, qui est la séparation la plus petite étudiée dans ce chapitre (comme cela est justifié dans la section 1). Si le calcul converge à la plus petite séparation, pour laquelle l'interaction est la plus forte, il convergera aussi aux distances de séparation plus grandes, pour lesquelles l'interaction est moins forte.

La section efficace d'absorption de deux particules séparées de 1 nm calculées du degré 0 au degré 9 pour un champ incident polarisé parallèlement E_{\parallel} ou perpendiculairement à l'axe du dimère est montrée en Figure 4.8. Le degré 0 correspond au mode de résonance principal qui est le mode dipolaire. De nouveaux modes apparaissent dès le degré 1, qui se manifestent par le décalage du pic principal, de 520 nm à 540 nm avec E_{\parallel} (de 455 à 460 nm avec E_{\perp}) et par l'apparition d'un pic à 445 nm avec E_{\parallel} (à 410 nm avec E_{\perp}), qui correspond à l'ordre quadripolaire.

Le calcul de la section efficace est suffisamment approché à partir du degré 3 et stable à partir du degré 4. L'hybridation des modes due à l'interaction est prise en compte dès le degré 1 et le décalage devient inférieur à 5 nm dès le degré 4.

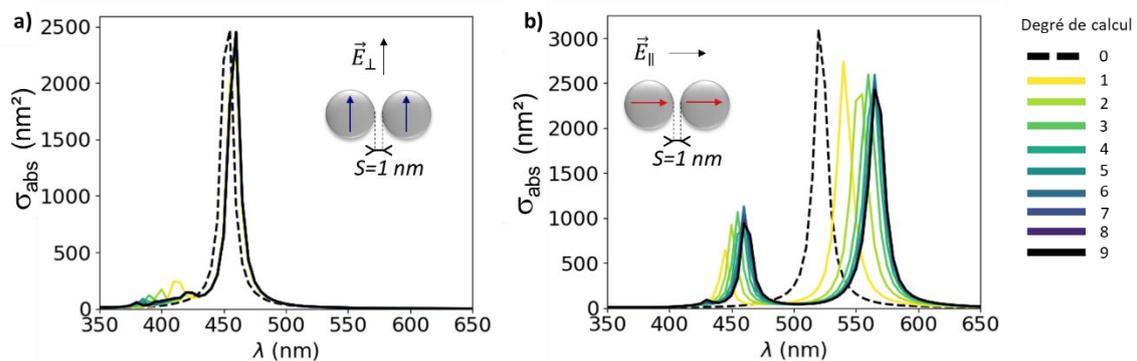


Figure 4.8 : Calculs de convergence sur la section efficace d'absorption du dimère pour un champ incident polarisé parallèlement E_{\parallel} (a) ou perpendiculairement E_{\perp} à l'axe du dimère (b) : calculs du degré 0 au degré 9.

2.4.3.2. Calculs de convergence pour la couche désordonnée

L'étude de convergence pour une couche de particules désordonnées se fait en deux étapes. La première étape consiste à dimensionner la supercellule, c'est-à-dire à choisir le nombre de particules dans la supercellule. La deuxième étape consiste à vérifier la convergence du calcul avec le degré de calcul choisi. L'effet du remplissage sur les propriétés optiques sera le sujet de la prochaine section.

Comme les interactions entre particules augmentent lorsque les particules se rapprochent, ce qui est le cas lorsque la densité de particules augmente (i.e. le remplissage surfacique augmente), nous avons vérifié la convergence pour un remplissage élevé de 0,3 (toujours en gardant une distance minimale de séparation de 1 nm entre les bords de particules). Si le calcul converge pour ce remplissage, pour lequel les interactions sont les plus fortes, il convergera pour des remplissages plus faibles, pour lesquels les interactions sont plus faibles. Nous avons réalisé des calculs jusqu'à un

remplissage de 0,3. Ensuite, à la fin de cette thèse, après avoir vu que le remplissage surfacique expérimental dépasse 0,4, nous avons également réalisés des calculs à un remplissage de 0,4. Si le degré de calcul pour 0,4 est trop faible, il est probable que nous sous-estimions le décalage et l'élargissement du pic.

Pour dimensionner la supercellule, nous avons calculé les propriétés optiques (réflexion, transmission, absorption) d'une supercellule contenant un nombre N de particules croissant de 2 à 100 (Figure 4.9). Pour pouvoir réaliser les calculs dans un temps raisonnable, nous nous sommes limités à une seule longueur d'onde, à 500 nm, et à un degré de calcul peu élevé $M=2$. La longueur d'onde a été choisie car elle est dans la zone de résonance de la couche de particules (comme ce sera vu dès la section suivante). D'après l'étude de convergence sur le dimère, le degré de calcul $M=2$ est un compromis permettant de prendre en compte l'hybridation des modes de résonance et le décalage de la résonance, avec une erreur raisonnable. Avec 50 particules, les propriétés optiques sont stabilisées.

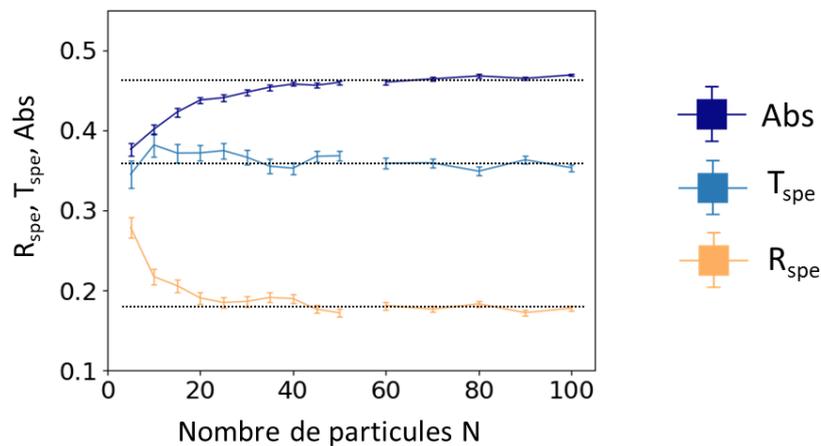


Figure 4.9 : Calcul pour dimensionner le nombre de particules N dans la supercellule : valeurs de la réflexion R_{spe} , de la transmission T_{spe} et de l'absorption Abs selon N . ($f_{surf} = 0,3$; $M=2$; $N_{config}=100$; $S_{min} = 1$ nm). La barre d'erreur correspond à l'intervalle de confiance σ_{sqr} . Les lignes horizontales pointillées sont une aide visuelle.

Pour vérifier le degré de calcul choisi, nous avons calculé les propriétés optiques d'une couche de particules sur la gamme de longueur d'onde correspondant à la résonance à différents degrés de calculs M , telles que présentées en Figure 4.10. Les propriétés optiques calculées aux degrés 2 et 3 réalisés sur les mêmes supercellules sont suffisamment proches pour considérer que le calcul est convergé.

Les barres d'erreur sont plus importantes entre 460 nm et 620 nm. Elles sont plus faibles et non visibles sur le graphe aux autres longueurs d'onde. Les zones avec les plus grandes barres d'erreur sont les zones qui fluctuent le plus entre deux configurations, i.e. qui sont le plus sensibles aux effets d'interactions entre les particules.

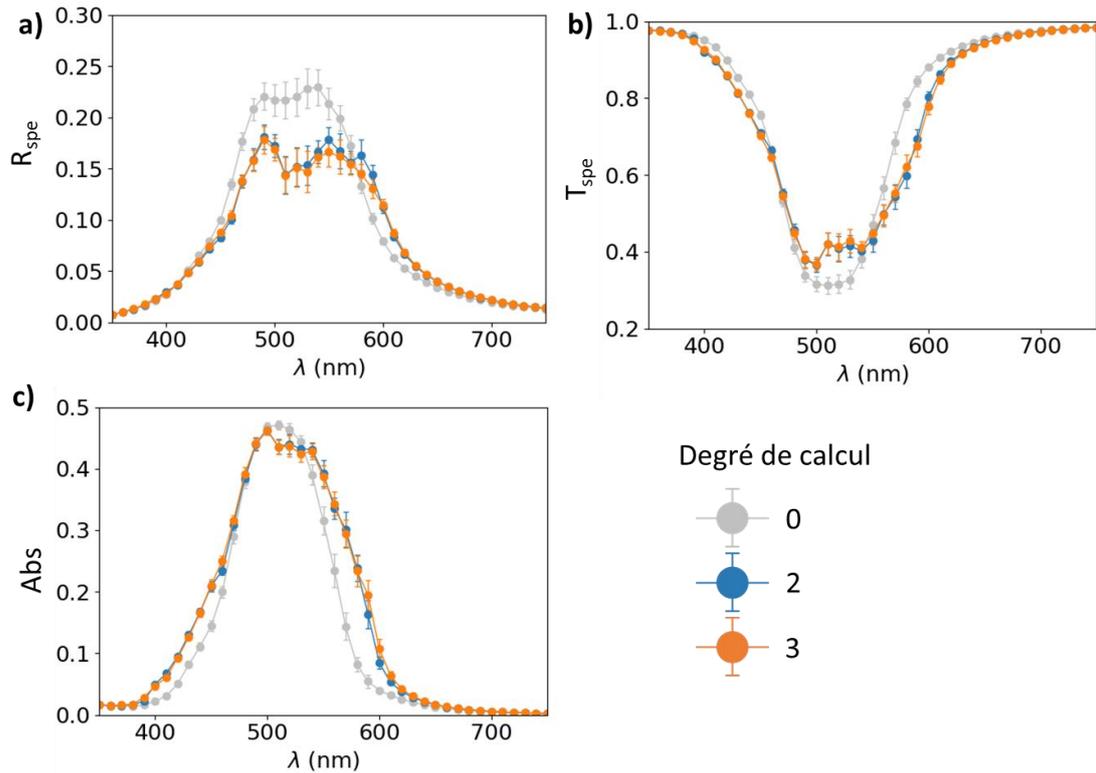


Figure 4.10 : Calcul de convergence pour une couche de particules désordonnées ($f_{surf} = 0,3$; $N_{config}=100$ pour $M=0$ et $N_{config}=10$ pour $M=2$ et $M=3$; $N=50$ particules ; $S_{min} = 1$ nm). Spectres de réflexion (a), transmission (b) et absorption (c) calculés aux degrés 0, 2 et 3. Les barres d'erreur correspondent à l'intervalle de confiance σ_{sqrt}

Pour vérifier la stabilité du calcul avec des degrés de calculs au-delà du degré 3 vu ci-dessus, nous avons calculé les propriétés optiques à deux longueurs d'onde dans la zone de résonance, choisies dans des zones qui peuvent être impactées par l'utilisation d'un degré de calcul plus élevé (puisqu'ils ont déjà change de 0 à 3). Nous avons estimé le degré de calcul nécessaire dans la zone de la résonance à 500 nm et à 400 nm. Nous avons calculé les propriétés optiques de 100 configurations différentes de supercellule de 50 particules pour des degrés de calcul de 0 à 9 aux deux longueurs d'ondes choisies. Les propriétés optiques calculées (réflexion spéculaire, transmission spéculaire, absorption) sont montrées sur la figure ci-dessous. Les propriétés optiques se stabilisent à partir du degré 2, ce qui veut dire qu'il est nécessaire d'utiliser au moins le degré 2 pour décrire notre système correctement.

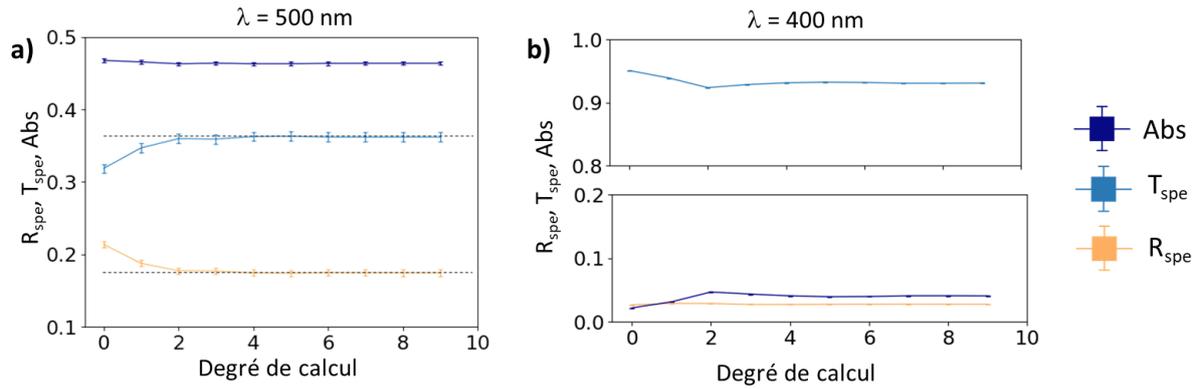


Figure 4.11 : Calculs de convergence à 500 nm (a) et à 400 nm (b). ($f_{surf} = 0,3$; $N_{config}=100$; $N=50$ particules ; $S_{min} = 1$ nm). Les barres d'erreur correspondent à l'intervalle de confiance σ_{sqr} . Les lignes horizontales pointillées sont une aide visuelle.

Ces calculs de convergence ont permis de comprendre l'impact du degré de calcul sur la résonance calculée et de déterminer les paramètres nécessaires à la convergence du calcul. Avec le cas du dimère, qui se limite à l'interaction entre deux particules, nous avons vu que le degré de calcul 1 permet de prendre en compte les effets d'hybridation de la résonance. L'augmentation du degré de calcul permet de réduire l'erreur par rapport aux valeurs convergées, notamment en termes de décalage du pic dipolaire, qui devient inférieur à 5 nm dès le degré 3. Pour un ensemble de particules, nous avons établi qu'une supercellule contenant 50 particules est adaptée pour représenter le désordre. La taille des barres d'erreurs représente les fluctuations entre différentes configurations, elles traduisent les changements de résonance dues aux interactions.

3. Propriétés optiques d'une couche de particules selon la densité de particules

Dans cette partie, nous montrons les propriétés optiques (réflexion, transmission, absorption) d'une couche de sphères d'argent dans un milieu d'indice $n=2$ lorsque la densité de particules augmente. L'objectif de cette partie est double :

- (i) Comparer les prédictions du modèle de Maxwell Garnett à celles du calcul numérique de la diffusion multiple.
- (ii) Etudier l'effet des interactions entre particules sur les propriétés optiques avec le calcul numérique de la diffusion multiple.

Le modèle de Maxwell Garnett est très répandu dans la bibliographie, notamment parce qu'il prédit qualitativement le décalage et l'augmentation de la résonance avec l'augmentation de la quantité d'argent, tel que nous l'avons vu sur notre système expérimental (en section 1.1) et dans la littérature [94]. Pourtant, le modèle de Maxwell Garnett suppose que les particules sont dipolaires et décrites par une polarisabilité quasi-statique, ce qui signifie qu'il ne peut pas représenter l'interaction électromagnétique entre les particules conduisant à l'hybridation des modes lorsque les particules sont très proches (section couplage ch1, section convergence dimère). Nous pouvons nous attendre à ce que le modèle de Maxwell Garnett représente correctement les propriétés optiques d'une couche contenant très peu de particules mais ne soit pas valide pour les remplissages surfaciques importants. Dans cette partie, nous cherchons à déterminer dans quelle mesure le modèle de Maxwell Garnett se compare à des calculs numériques prenant en compte toutes les interactions entre particules, dans le cas d'un système simple.

Pour modéliser avec Maxwell Garnett le système de la Figure 4.3 donné dans la section 1.2, nous remplaçons la couche de sphères d'argent par une couche effective de hauteur h_{MG} correspondant à la hauteur des particules ($h_{MG} = d$ avec $d = 10 \text{ nm}$) et d'indice effectif ϵ_{MG} calculé avec la formule analytique donnée dans le chapitre 1 (équation (28)).

La fraction volumique occupée par les sphères d'argent est calculée à partir du remplissage surfacique du système par l'équation suivante :

$$f_{vol} = \frac{N \frac{4}{3} \pi (d/2)^3}{A * h_{MG}} \quad (65)$$

Puisque $h_{MG} = d$, nous obtenons :

$$f_{vol} = \frac{2}{3} * f_{surf} \quad (66)$$

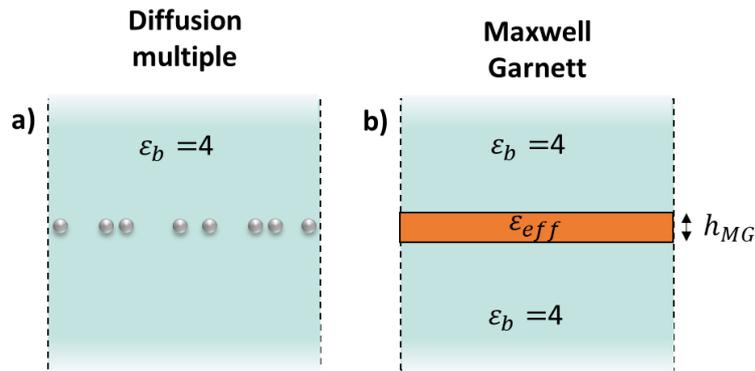


Figure 4.12 : Schéma du système modélisé. a) avec la diffusion multiple – b) avec le modèle de Maxwell Garnett

Nous avons calculé avec l'approche numérique de la diffusion multiple et avec le modèle de Maxwell Garnett les propriétés optiques (spectres de réflexion, transmission et absorption) du système décrit en Figure 4.12, pour un remplissage surfacique f_{surf} variant de 0,01 à 0,4 (f_{surf} est défini par l'équation (42) en partie 1). Les propriétés optiques sont tracées sous forme de spectres en Figure 4.13 et sous forme de cartographie en Figure 4.14 pour l'incidence normale, en Figure 4.16 et en Figure 4.17 en cartographie pour l'incidence oblique à 60° en polarisation TE et TM. Une sélection de spectres aux remplissages surfaciques de 0,01, 0,1 et 0,4 en incidence normale sont montrés en Figure 4.15.

3.1. Propriétés optiques en incidence normale

Dans le cas du modèle de Maxwell Garnett (Figure 4.13-a-b-c, Figure 4.14-a-b-c), lorsque la fraction de remplissage augmente, les pics de réflexion et de transmission augmentent en amplitude, s'élargissent et se décalent régulièrement vers les grandes longueurs d'onde. En conséquence, l'absorption augmente jusqu'à ce que le remplissage atteigne 0,1 puis diminue en s'élargissant et en se décalant vers les grandes longueurs d'onde.

Le milieu effectif décrit par Maxwell Garnett a une permittivité plus élevée que la permittivité du milieu ambiant ε_b . La position de la résonance dépend du milieu dans lequel se trouvent les particules : et donc la résonance de la particule dans ce milieu d'indice plus élevé est décalée vers le rouge.

Dans le cas du calcul numérique (Figure 4.13-d-e-f, Figure 4.14- d-e-f), lorsque le taux de remplissage augmente, l'amplitude de la réflexion et celle de la transmission augmentent. On observe de plus que le pic s'élargit plus fortement et de façon asymétrique. Le pic s'élargit notamment du côté des grandes longueurs d'onde. Le spectre d'absorption atteint un maximum autour de 0,5 à la fraction de remplissage surfacique de 0,4 et s'élargit.

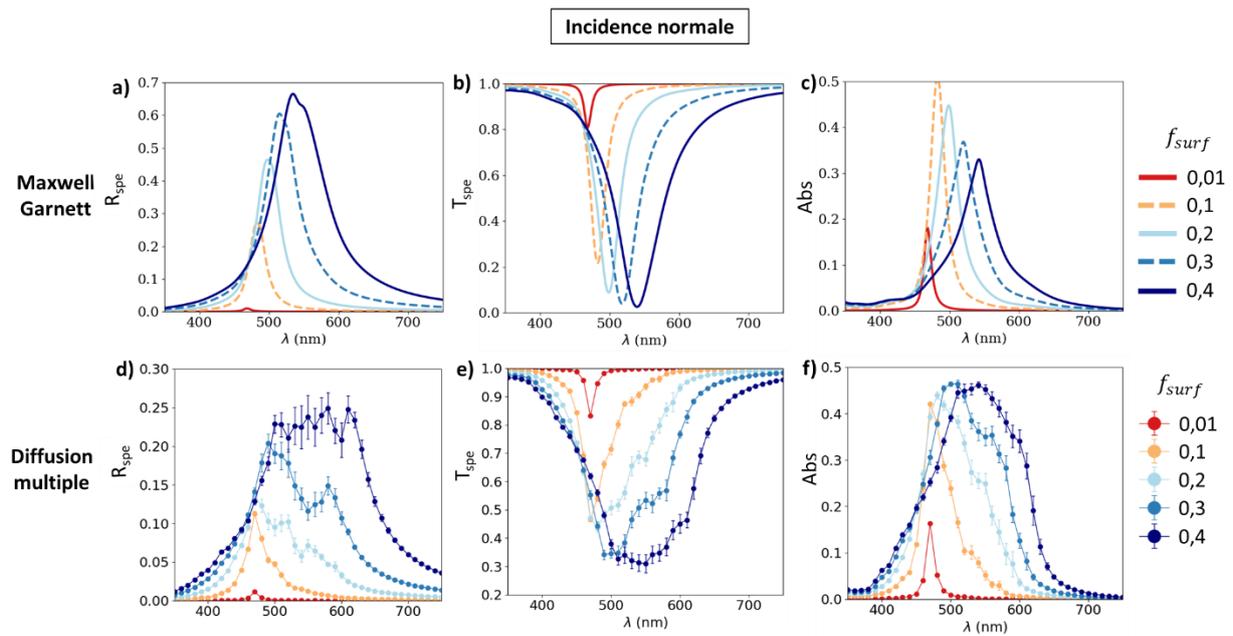


Figure 4.13 : Spectres de la réflexion, transmission et absorption obtenus avec la résolution numérique des équations de la diffusion multiple (a-b-c) et calculés avec le modèle de Maxwell Garnett à différents taux de remplissage surfacique f_{surf} (d-e-f). Les barres d'erreur correspondent à l'intervalle de confiance σ_{sqr} ($f_{surf} = de 0,01 \text{ à } 0,4$; $N_{config}=10$; $N=50$ particules ; $S_{min} = 1 \text{ nm}$, $M=3$)

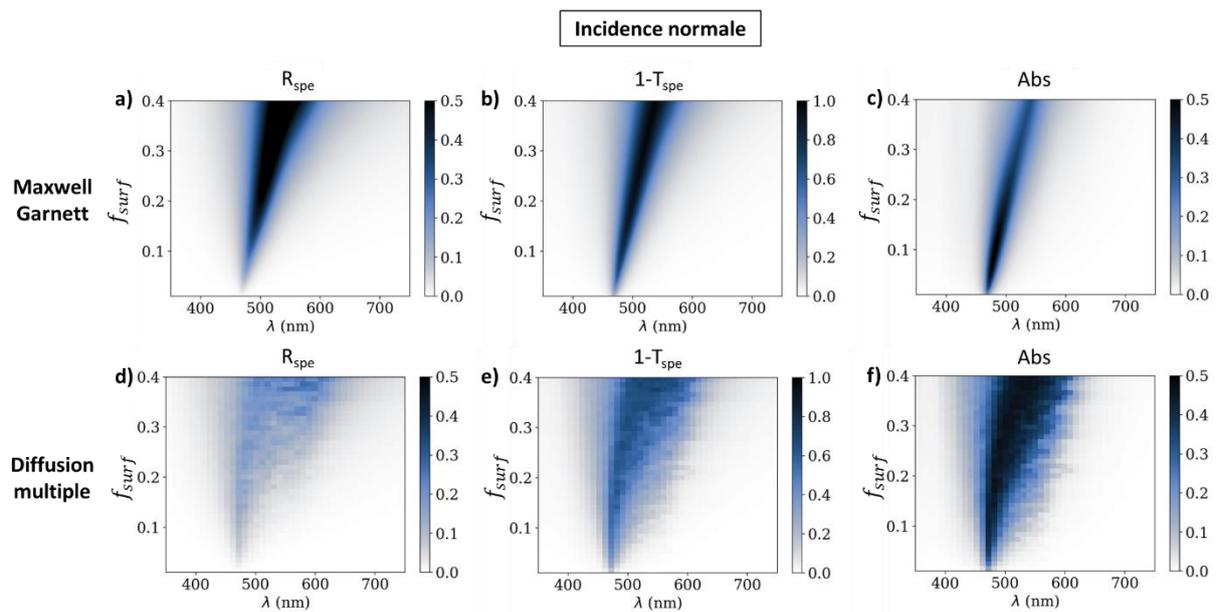


Figure 4.14 : Cartographies de la réflexion R_{spe} , de la transmission tracée comme $1-T_{spe}$ et de l'absorption calculées avec le modèle de Maxwell Garnett (a-b-c) et obtenues avec la résolution numérique des équations de la diffusion multiple (d-e-f) en incidence normale. (Paramètres de la diffusion multiple : $f_{surf} = de 0,01 \text{ à } 0,4$; $N_{config}=10$; $N=50$ particules ; $S_{min}=1 \text{ nm}$; $M=3$)

La comparaison entre les résultats du modèle de Maxwell Garnett et des calculs numériques est montrée en Figure 4.15.

Les propriétés optiques calculés pour un remplissage surfacique de 0,01 sont en accord. A faible remplissage, les particules n'interagissent pas : le modèle de Maxwell Garnett représente correctement les propriétés optiques d'une couche contenant très peu de particules.

A partir du remplissage surfacique de 0,1, les largeurs spectrales de résonance prédites par le modèle de Maxwell Garnett et par le calcul numérique de diffusion multiples sont similaires, mais l'amplitude de la résonance suit des tendances différentes. L'amplitude de réflexion et de transmission prédite par le modèle de Maxwell Garnett est plus importante que celle du calcul numérique tandis que l'amplitude d'absorption prédite par le modèle de Maxwell Garnett est plus faible que celle du calcul numérique.

Le modèle de Maxwell Garnett reproduit qualitativement certaines caractéristiques des calculs numériques, telles que le décalage vers les grandes longueurs d'onde et l'élargissement de la résonance avec l'augmentation du remplissage. Cet accord qualitatif explique l'usage répandu de Maxwell Garnett et sa toute relative précision pour ce type de système. Cependant, le modèle de Maxwell Garnett ne prend pas en compte les interactions entre particules donc il ne permet pas de les comprendre.

Au contraire, le calcul numérique prend en compte toutes les interactions entre les particules et il tient compte de la position exacte des particules, ce qui permet d'étudier l'effet de l'arrangement des particules entre elles. Nous mettons à profit les avantages du calcul numérique dans la partie 4 pour mieux comprendre le rôle des interactions entre particules en utilisant des dimères (2 particules) et en faisant varier l'écartement entre les particules.

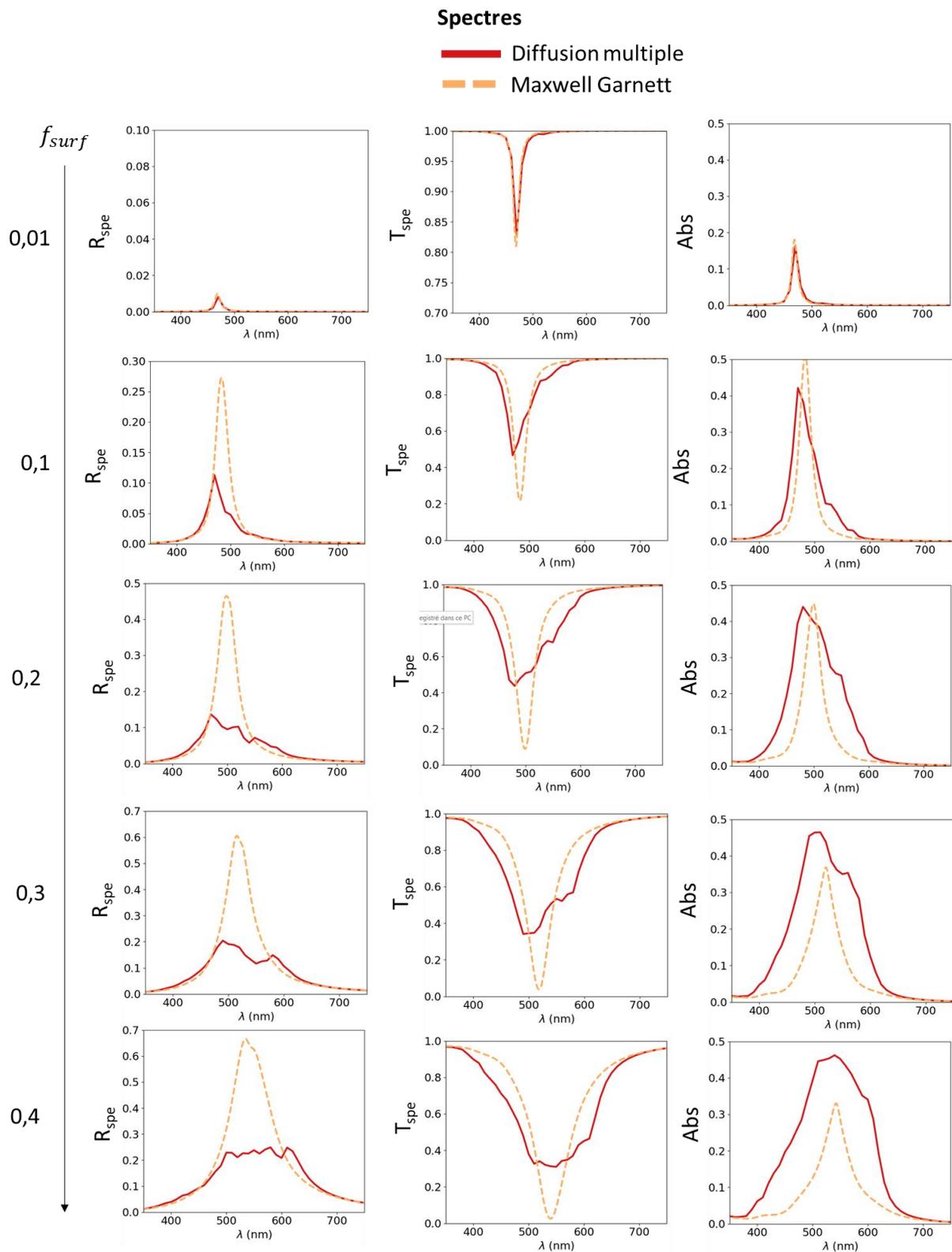


Figure 4.15 : Spectres de réflexion, de transmission et d'absorption obtenus avec la résolution numérique de la diffusion multiple et calculés avec le modèle de Maxwell Garnett pour des taux de remplissages f_{surf} de 0,01 à 0,4. Les barres d'erreurs du calcul numérique ne sont pas affichées pour faciliter la lecture. ($N_{config}=10$; $N=50$ particules ; $S_{min} = 1$ nm, $M=3$)

3.2. Propriétés optiques en incidence oblique

Dans le cas d'un dimère, nous avons vu que les interactions sont différentes selon l'excitation, si elle est parallèle ou perpendiculaire à l'axe du dimère. En incidence normale, dans une couche désordonnée, l'excitation peut être à la fois parallèle et perpendiculaire à l'axe reliant les particules. En incidence oblique, la polarisation TM possède une composante excitant uniquement perpendiculairement à l'axe reliant les particules, étant perpendiculaire à l'axe de la couche. Intuitivement, les modèles de milieux effectifs ne peuvent pas prendre en compte cette anisotropie dans les interactions. Nous avons comparé les propriétés en angle de Maxwell Garnett et du calcul à partir de la diffusion multiple.

La Figure 4.16 montre les propriétés optiques (réflexion, transmission, absorption) d'une couche de sphères d'argent obtenues avec le modèle de Maxwell Garnett et le calcul numérique de la diffusion multiple pour un angle d'incidence de 60° en polarisation TE. Les cartographies présentent les mêmes tendances que celles obtenues en incidence normale (section précédente) avec une résonance en réflexion et en transmission plus large et d'amplitude plus importante. Nous avons montré dans le chapitre 1 (section 3.2.2) que la polarisation TE est parallèle à la couche de particule, donc qu'elle excite les mêmes résonances qu'en incidence normale. L'augmentation de l'amplitude et de la largeur de la résonance en réflexion et en transmission pourrait provenir d'effets d'interférence ou d'une densité apparente plus grande, due à l'incidence oblique.

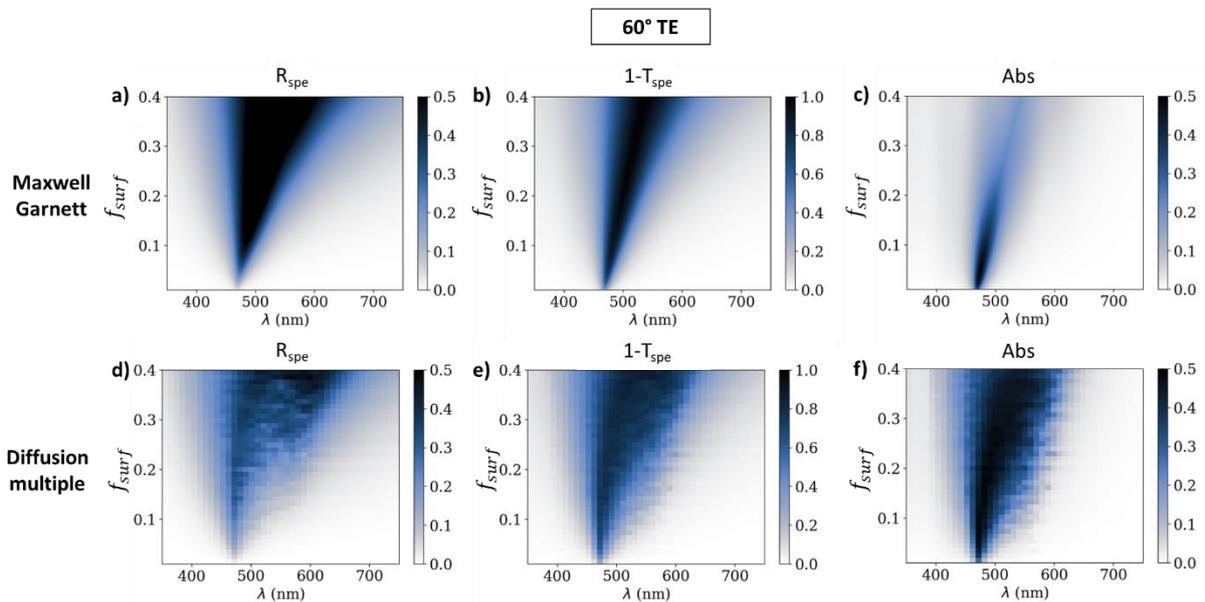


Figure 4.16 : Cartographies de la réflexion R_{spe} , de la transmission tracée comme $1-T_{spe}$ et de l'absorption calculées avec le modèle de Maxwell Garnett (a-b-c) et obtenues avec la résolution numérique des équations de la diffusion multiple (d-e-f) en incidence oblique à 60° en polarisation TE. (Paramètres de la diffusion multiple : $f_{surf} = de$ 0,01 à 0,4 ; $N_{config}=10$; $N=50$ particules ; $S_{min}=1$ nm ; $M=3$)

La Figure 4.17 montre les propriétés optiques (réflexion, transmission, absorption) d'une couche de sphères d'argent obtenues avec le modèle de Maxwell Garnett et le calcul numérique de la diffusion multiple pour un angle d'incidence de 60° en polarisation TM. Nous avons montré dans le chapitre 1

(section 3.2.2) que la polarisation TM possède une composante perpendiculaire à la couche des particules, donc qu'elle excite les résonances à la fois perpendiculaires et parallèles à la couche.

Dans le cas de Maxwell Garnett, la résonance en absorption se sépare en deux pics d'amplitude similaire avec l'augmentation du remplissage surfacique. La couche effective décrite par Maxwell Garnett est homogène et isotrope mais la présence des interfaces crée l'anisotropie du système. Le comportement optique est probablement le résultat d'interférences.

Dans le cas du calcul numérique, la résonance en absorption se sépare en deux pics avec l'augmentation du remplissage surfacique. La composante de la polarisation TM qui est perpendiculaire à la couche excite les modes perpendiculaires à la couche qui ne sont pas excités en incidence normale.

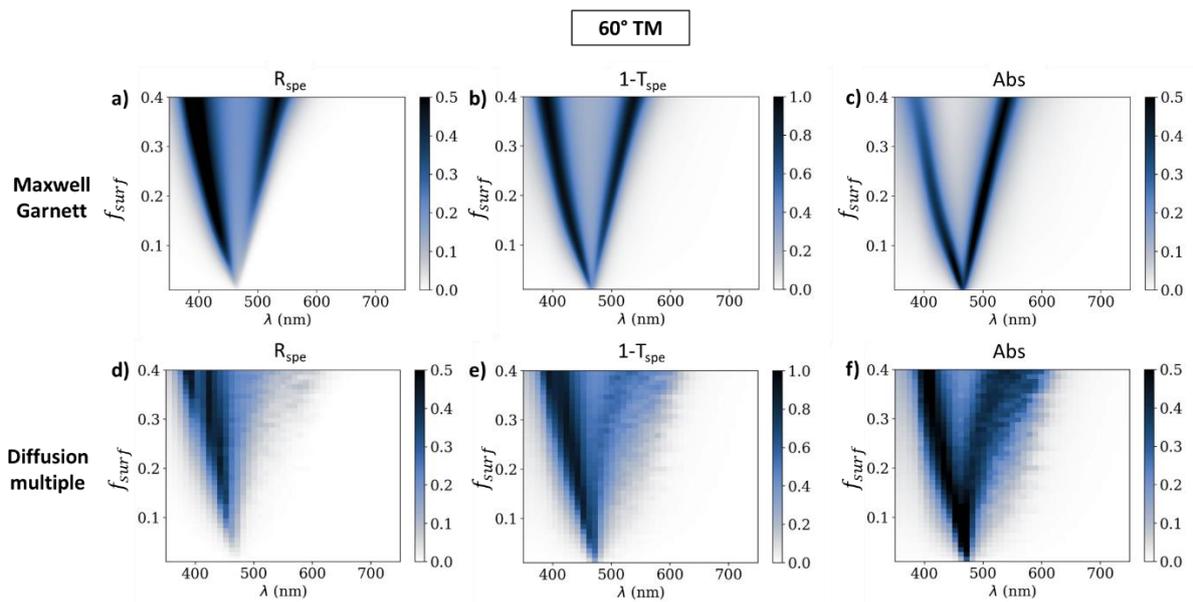


Figure 4.17 : Cartographies de la réflexion R_{spe} , de la transmission tracée comme $1-T_{spe}$, et de l'absorption calculées avec le modèle de Maxwell Garnett (a-b-c) et obtenues avec la résolution numérique des équations de la diffusion multiple (d-e-f) en incidence oblique à 60° en polarisation TM. (Paramètres de la diffusion multiple : $f_{surf} = de\ 0,01\ à\ 0,4$; $N_{config}=10$; $N=50$ particules ; $S_{min}=1\ nm$; $M=3$)

Nous nous attendions à ce que la résonance calculée avec Maxwell Garnett ne présente pas les mêmes caractéristiques qualitatives que les résultats de la diffusion multiple. Cependant, nous avons vu que Maxwell Garnett présente la même séparation en deux pics de la résonance en polarisation TM que le calcul numérique. Le fait que même avec une incidence oblique Maxwell Garnett puisse qualitativement représenter le comportement optique est surprenant.

4. Rôle des interactions entre particules

Avec le calcul numérique, après avoir montré que l'interaction entre deux particules est insuffisante pour expliquer les propriétés optiques d'une couche de particules (section 4.1), nous étudions le rôle de l'arrangement des particules (section 4.2) et nous mettons en évidence l'impact du degré de calcul dans le cas d'une couche désordonnée (section 4.3).

4.1. Interaction électromagnétique entre deux particules

Nous avons étudié la résonance de deux particules d'argent, formant un dimère, de forme sphérique et de diamètre 10 nm, de permittivité ϵ_{Ag} [14] dans un milieu de permittivité $\epsilon_b=4$, soumises à un champ incident polarisé parallèlement E_{\parallel} ou perpendiculairement E_{\perp} à l'axe du dimère. Les deux particules sont à une distance de séparation S l'une de l'autre, qui varie de 1 à 100 nm de bord à bord, comme montré dans le schéma de la Figure 4.18-a. Les résultats de la résolution numérique des équations de la diffusion multiple sont donnés en Figure 4.18 et la position et la valeur des pics de résonance sont résumées dans le Tableau 16.

La cartographie de la Figure 4.18-b montre le comportement de la résonance lorsque les deux particules se rapprochent. La résonance présente un pic unique jusqu'à ce que les modes des particules s'hybrident, visualisé par l'embranchement à une séparation de 10 nm. D'une part, lorsque les particules sont très éloignées ($S=100$ nm), tel que montré en Figure 4.18-c, la section efficace d'absorption du dimère vaut deux fois la section efficace d'une particule isolée. D'autre part, lorsque les particules sont très proches ($S=1$ nm), tel que montré en Figure 4.18-d, la section efficace d'absorption du dimère diffère selon si la polarisation incidente est parallèle E_{\parallel} ou perpendiculaire E_{\perp} à l'axe du dimère. La composante polarisée perpendiculairement se décale vers les petites longueurs d'onde avec le rapprochement. La composante polarisée parallèlement à l'axe du dimère se décale vers les grandes longueurs d'onde avec le rapprochement et un deuxième mode apparaît. Les modes observés et leur déplacement sont cohérents avec ce qui est prédit dans la bibliographie, comme décrit dans le Chapitre 1 en section 1.3.2.

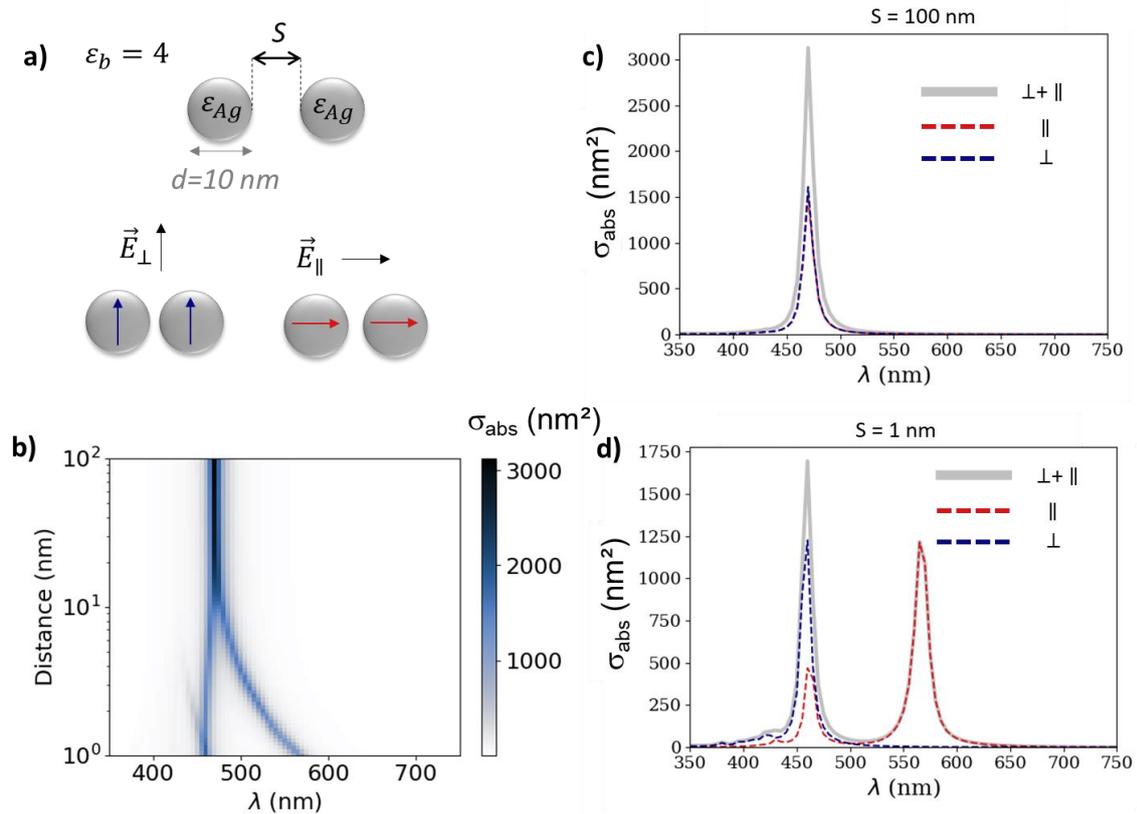


Figure 4.18 : Calculs numériques pour le dimère. a) Schéma du système : deux sphères d'argent de diamètre 10 nm dans un milieu de permittivité $\epsilon_b = 4$ soumises à un champ incident polarisé parallèlement ou perpendiculairement à l'axe du dimère – b) Cartographie de la section efficace d'absorption selon la distance entre les bords de particules qui varie de 1 à 200 nm sur une gamme de longueurs d'onde de 350 nm à 750 nm – Section efficace d'absorption pour les deux polarisations parallèle et perpendiculaire et leur somme pour une distance entre les deux particules de 100 nm (c) et de 1 nm (d).

Distance de séparation S (nm)	100		1	
	\perp	\parallel	\perp	\parallel
Position du maximum de σ_{abs} (nm)	470	470	460	(460 ; 565)
Valeur du maximum de σ_{abs} (nm^2)	$1,5 \times 10^3$	$1,6 \times 10^3$	$1,2 \times 10^3$	$(4,7 \times 10^2 ; 1,2 \times 10^3)$

Tableau 16 : Résumé des données du calcul numérique de dimères

La couche de particules est constituée d'un ensemble de particules à des distances différentes. Nous avons comparé le comportement de deux particules à celui d'une couche de particules désordonnées pour voir si les effets d'interaction entre deux particules sont suffisants pour expliquer le comportement optique d'une couche de particules désordonnées. Nous avons d'abord comparé la position des résonances du dimère et de la couche de particules désordonnées puis nous avons calculé la résonance produite par un ensemble de dimères dont la distance de séparation correspond à celles dans une couche désordonnée.

Dans un premier temps, nous avons comparé la section efficace d'absorption d'une nanoparticule seule, la section efficace d'absorption d'un dimère rapproché ($S=1$ nm) et le spectre d'absorption d'une couche désordonnée de particules. Nous avons réalisé cette comparaison pour un remplissage surfacique de 0,1 (Figure 4.19-a) et de 0,3 (Figure 4.19-b).

A faible remplissage, l'élargissement du spectre d'absorption entre 500 et 600 nm est à la même position que la résonance de deux particules séparées par 1 nm : l'élargissement pourrait provenir de la présence de dimères distants de 1 nm. Le spectre d'absorption présente également un élargissement entre 400 et 450 nm. Le dimère distant de 1 nm possède une résonance décalée à 470 nm, ce qui ne permet pas d'expliquer l'amplitude de la résonance de la couche désordonnée entre 400 et 450 nm.

A fort remplissage, l'élargissement du spectre d'absorption va au-delà que celui observé à 0,1 de remplissage et au-delà de la résonance du dimère distant de 1 nm. La présence de dimères distants de 1 nm est insuffisante pour expliquer l'élargissement observé.

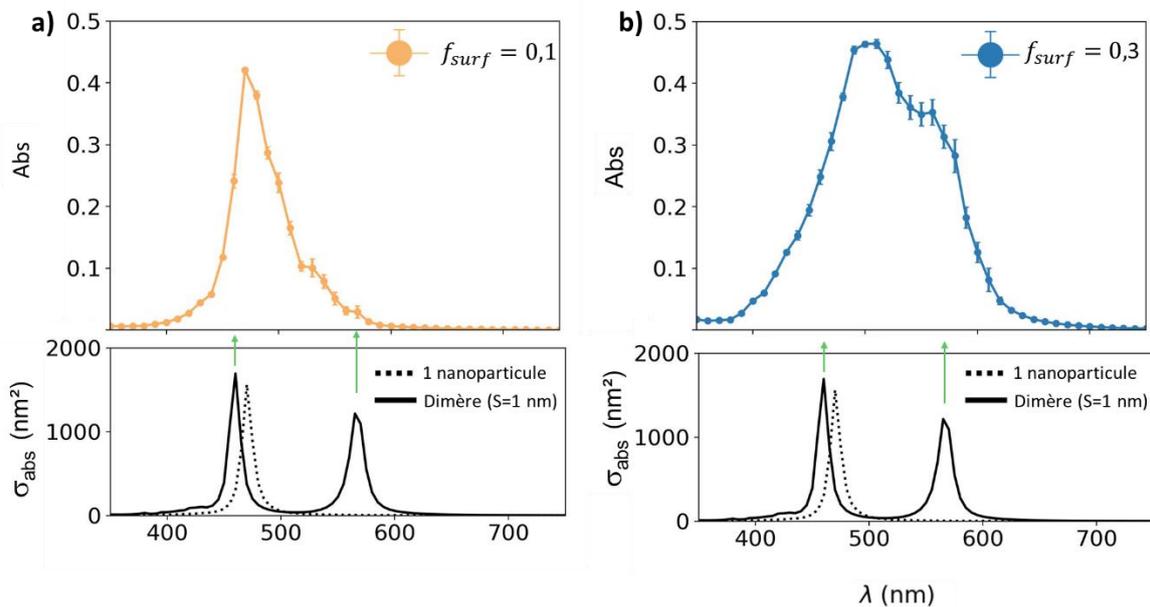


Figure 4.19 : Comparaison des calculs numériques pour la couche désordonnée et de la section efficace d'absorption d'une particule ou d'un dimère proche, pour un remplissage faible de 0,1 (a) ou élevé de 0,3 (b). Les barres d'erreur correspondent à l'intervalle de confiance σ_{sqr} . ($f_{surf} = de 0,01 \text{ à } 0,4$; $N_{config}=10$; $N=50$ particules ; $S_{min} = 1 \text{ nm}$, $M=3$)

Dans un deuxième temps, nous avons calculé la moyenne des résonances de particules séparées par une distance déduite d'une couche désordonnée. Pour chaque remplissage, nous avons extrait la distribution des distances de séparation entre une particule et sa première voisine. Nous avons utilisé cette distribution de distances et le calcul de la résonance du dimère selon la distance pour calculer la moyenne des résonances de dimère selon la distribution des distances dans une couche désordonnée de particules. Nous avons réalisé ces calculs pour un remplissage surfacique de 0,01 (Figure 4.20-a-b), de 0,1 (Figure 4.20-c-d) et de 0,3 (Figure 4.20-e-f).

Au remplissage faible de 0,01, la moyenne des sections efficaces d'absorption selon la distribution des distances de séparation est à la même position que la section efficace d'une particule seule. Pour un remplissage faible, le comportement d'une particule seule domine.

Aux remplissages de 0,1 et de 0,3, la moyenne des sections efficaces d'absorption selon la distribution des distances de séparation présente un élargissement (pour 0,1) ou une bosse (pour 0,3). Cette caractéristique provient des particules qui ont une distance de séparation $S < 10 \text{ nm}$ dont

la résonance se décale vers les grandes longueurs d'onde. Nous n'observons pas d'élargissement à gauche du pic.

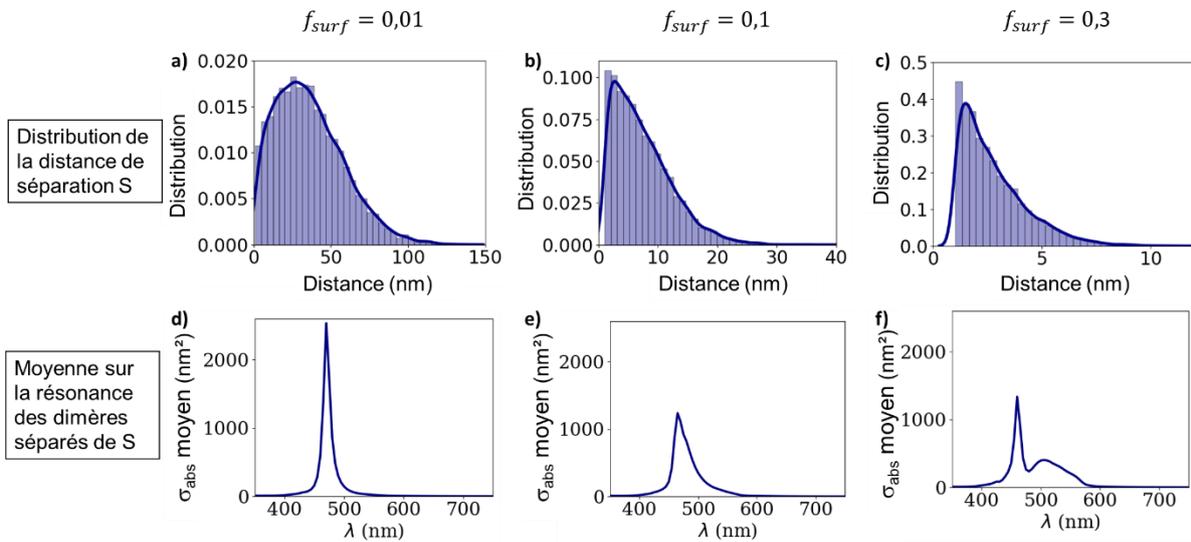


Figure 4.20 : (a-b-c) Distribution de la distance de séparation au premier voisin pour les taux de remplissage surfacique de 0,01, de 0,1 et de 0,3 – (d-e-f) Moyenne des sections efficaces d'absorption selon la résonance des dimères séparés d'une distance donnée par la distribution en a-b-c.

A partir de ces analyses, nous pouvons voir que l'interaction entre deux particules est insuffisante pour complètement interpréter le spectre d'absorption d'une couche de particules désordonnées. Le décalage de la résonance due à la proximité de deux particules peut en partie expliquer l'élargissement vers les grandes longueurs d'onde. Cependant, il est insuffisant pour décrire l'élargissement vers les grandes longueurs d'onde pour des remplissages supérieurs à 0,1 et il ne fait pas apparaître l'élargissement vers les petites longueurs d'onde observé aux remplissages de 0,1 et de 0,3.

Les élargissements non expliqués pourraient provenir de l'interaction d'un plus grand groupe de particules, par exemple de 3 ou 4 particules à des distances suffisamment proche pour fortement décaler la résonance, ou pourraient être le résultat d'effet d'ensemble qui ne peuvent pas être capturés dans l'étude de quelques particules isolées.

4.2. Impact de l'arrangement : de désordonné vers ordonné

Afin de comprendre les effets de l'organisation locale, nous avons fait varier l'arrangement des particules dans la couche, d'une répartition aléatoire à une répartition périodique.

Nous avons comparé les 3 cas suivants :

- Cas désordonné ($S > 1$ nm) : les particules sont réparties aléatoirement sur la surface à la condition d'avoir une distance de séparation minimale de 1 nm.
- Cas désordonné corrélé ($S > 2$ nm) : les particules sont réparties aléatoirement sur la surface à la condition d'avoir une distance de séparation minimale de 2 nm.
- Cas périodique ($S = 7,4$ nm) : les particules sont réparties sur un réseau hexagonal et elles sont séparées par une distance fixe de 7,4 nm.

L'augmentation de la distance de séparation favorise une organisation ordonnée des particules et le cas périodique est un cas limite d'organisation.

Les propriétés optiques de ces 3 ensembles *de même densité* de particules organisées différemment sont données en Figure 4.21.

L'arrangement périodique des particules favorise un pic fin et de forte amplitude pour la réflexion et la transmission. Dans les cas désordonnés, la réflexion et la transmission forment des pics larges et d'amplitude faible. Cependant, le pic d'absorption est plus large et d'amplitude plus élevée. La position de la résonance est décalée vers les grandes longueurs d'onde par rapport au cas périodique. Entre les deux cas désordonnés, la diminution de la distance minimale de séparation entraîne un élargissement de la résonance entre 550 et 620 nm. Le changement de la distance de séparation impacte peu le pic du côté des faibles longueurs d'onde.

Ces graphes révèlent l'impact de l'organisation des particules dans la couche sur les propriétés optiques. L'arrangement organisé périodiquement favorise une résonance fine en réflexion et en transmission tandis que le désordre favorise une résonance large en absorption. La diminution de la distance minimale de séparation favorise l'élargissement vers les grandes longueurs d'onde de la résonance.

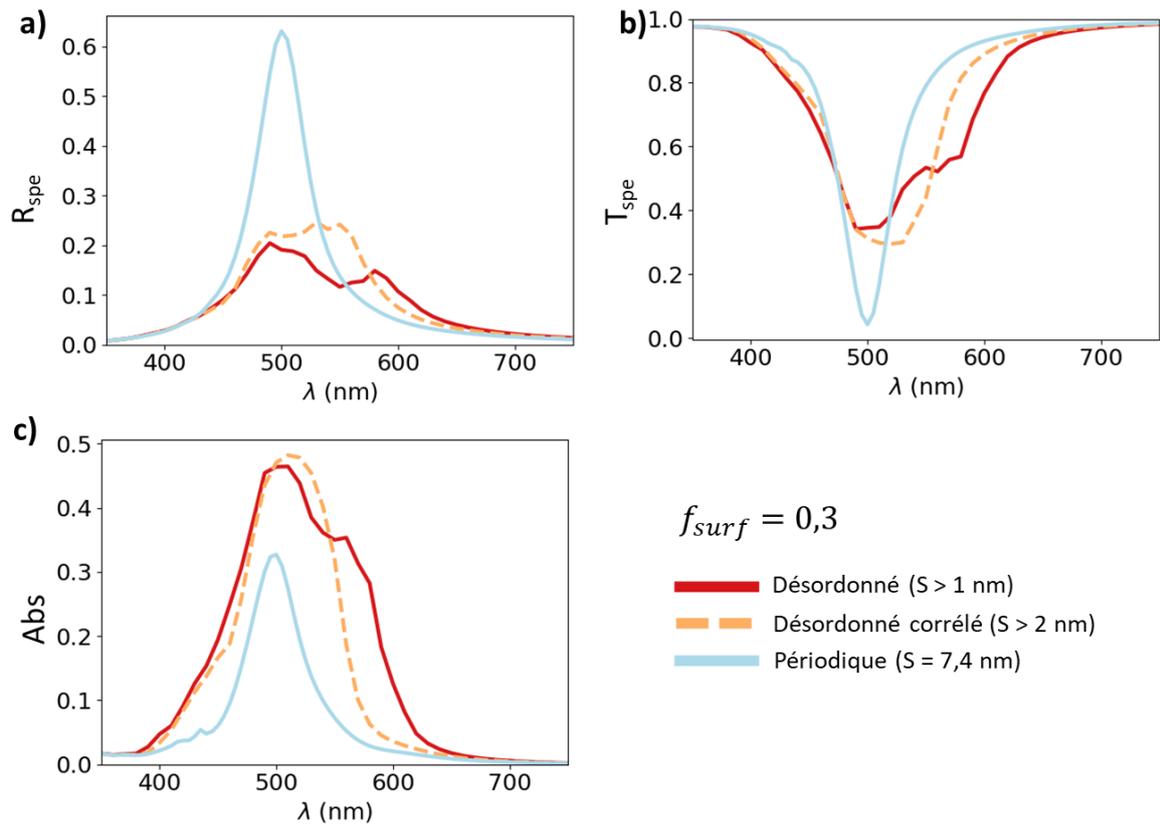


Figure 4.21 : Calcul des propriétés optiques selon l'arrangement des particules. Spectres de réflexion (a), transmission (b) et absorption (c) dans le cas désordonné, avec une distance de séparation S supérieure à 1 nm et une distance de séparation supérieure à 2 nm, et dans le cas périodique. Ces calculs sont réalisés à un degré de calcul 3, en incidence normale, pour un remplissage surfacique de 0,3. Les barres d'erreurs du calcul numérique ne sont pas affichées pour faciliter la lecture ($f_{surf} = 0,03$; $N_{config}=10$; $N=50$ particules, $M=3$).

Nous comparons les propriétés optiques obtenues avec le modèle de Maxwell Garnett et le cas périodique calculé numériquement, montré en Figure 4.22, pour un remplissage surfacique de 0,3. Le décalage spectral et la largeur de pic est assez proche : les propriétés optiques calculées par le modèle de Maxwell Garnett présentent un meilleur accord avec une surface sur laquelle les particules sont réparties périodiquement que pour une surface où les particules sont réparties aléatoirement. En effet, dans le cas périodique, les particules sont à une distance de séparation de 7,4 nm, distance à laquelle l'hybridation des modes est faible. Ce cas est proche d'un cas dilué, ce qui plus proche de ce que Maxwell Garnett peut prédire.

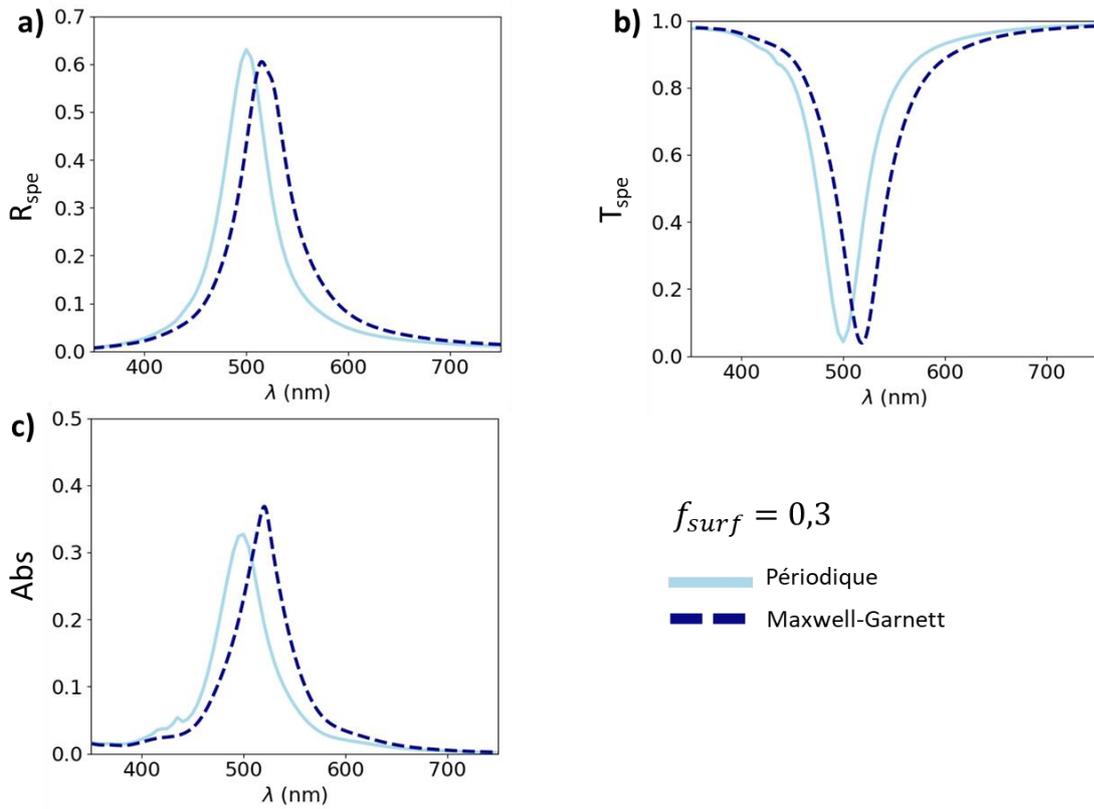


Figure 4.22 : Comparaison des propriétés optiques calculées dans le cas périodique ($M=3$) et de celles obtenues avec le modèle de Maxwell Garnett pour un remplissage surfacique f_{surf} de 0,3. Spectres de réflexion (a), transmission (b) et absorption (c)

4.3. Contribution des multipôles

Les modèles pour des couches de particules désordonnées dans la bibliographie se limitent souvent aux contributions de l'ordre dipolaire [100, 140]. Pour étudier l'impact des ordres multipolaires sur les propriétés optiques, nous avons calculé les propriétés optiques d'une couche de particules désordonnées au degré de calcul 0, correspondant aux modes dipolaires, et au degré de calcul 3, correspondant aux modes multipolaires.

Les spectres calculés de réflexion, de transmission et d'absorption sont présentés en Figure 4.23. La résonance en absorption calculée avec le degré de calcul 3 présente un élargissement entre 380 nm et 480 nm et entre 580 et 650 nm par rapport à celle calculée au degré 0. Ainsi, les ordres multipolaires sont responsables d'un élargissement du pic de résonance.

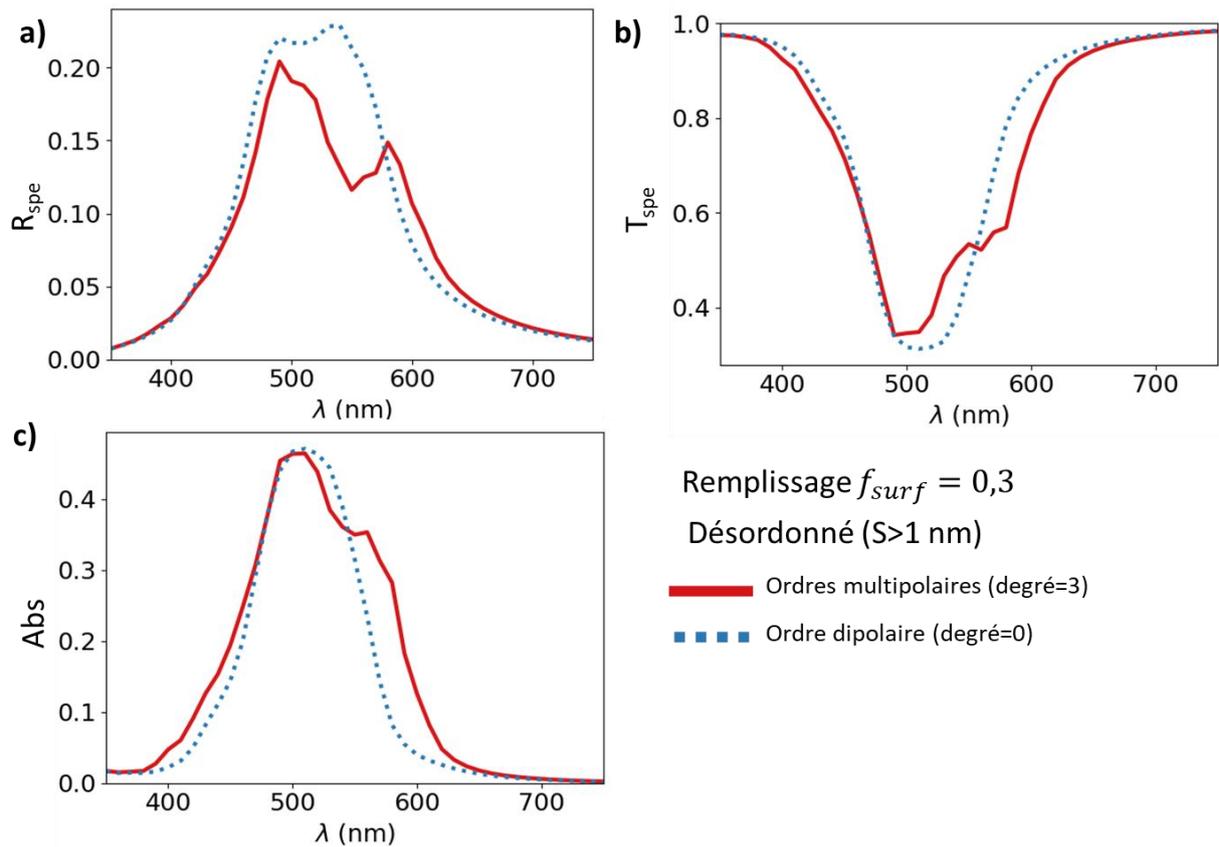


Figure 4.23 : Calcul des propriétés optiques à différents degrés de calculs. Spectres de réflexion (a), transmission (b) et absorption (c) dans le cas désordonné à un degré de calcul dipolaire ($M=0$) et à un degré de calcul multipolaire ($M=3$). Ces calculs sont réalisés pour le cas désordonné, pour une distance de séparation $S > 1$ nm, en incidence normale, pour un remplissage surfacique de 0,4. Les barres d'erreurs du calcul numérique ne sont pas affichées pour faciliter la lecture. ($f_{surf} = 0,3$; $N_{config}=10$; $N=50$ particules ; $S_{min} = 1$ nm)

Nous avons montré ici la contribution des ordres multipolaires dans un cas simplifié. La contribution multipolaire dans un système réel pourrait être renforcée ou diminuée selon la configuration. Par exemple, les particules sont généralement déposées sur un substrat, ce qui crée une interface proche des particules. La présence d'interface introduit des interactions supplémentaires, tel que décrit par le « dipôle image » [140]. Ces interactions supplémentaires pourraient favoriser le rôle des modes multipolaires. Au contraire, mettre les particules dans un milieu d'indice plus faible (tel que la silice [82]) ou dans un milieu absorbant [81], pourrait peut-être réduire l'importance des ordres multipolaires. Également, la distribution des particules, par exemple sous forme d'une gaussienne ou d'une répartition bimodale (2 tailles moyennes), pourrait modifier la contribution des ordres multipolaires. Enfin, la prise en compte des corrections de la polarisabilité pour les petites tailles, qui diminue l'amplitude de la polarisabilité, pourrait peut-être diminuer la contribution des ordres multipolaires. L'exploration de ces différents paramètres permettrait de mieux connaître le domaine de validité des modèles qui négligent les interactions autres que celles dipolaires.

5. Bilan

La comparaison des propriétés optiques obtenues expérimentalement à celles calculées avec le modèle de Maxwell Garnett a montré les limites d'une description du système à partir d'un critère de morphologie général : la fraction volumique est insuffisante pour décrire les effets de la forme des particules et de leurs interactions. Dans l'objectif d'apporter un éclairage sur le rôle des interactions entre particules, nous avons abordé le système à partir des équations de la diffusion multiple. Nous avons réduit le système d'étude à une couche de particules sphériques d'argent réparties de façon désordonnée sur un même plan. L'augmentation de la densité de particules dans la couche entraîne une saturation de l'absorption à un maximum de 0,5, un décalage de la résonance vers les grandes longueurs d'onde et un élargissement important de la résonance vers les grandes longueurs d'onde et un élargissement faible vers les petites longueurs d'onde. L'étude de l'interaction entre deux particules a montré l'apparition de nouveaux modes lorsque les particules sont séparées d'une distance de moins de 10 nm. Ces modes peuvent en partie expliquer l'élargissement de la résonance d'une couche de particules de plus en plus dense mais sont insuffisants pour l'expliquer complètement. L'étude de l'arrangement des particules a montré que le désordre favorise un pic d'absorption d'amplitude plus élevée et plus large qu'un arrangement périodique, qui favorise un pic de résonance fin et une absorption résultante plus faible. Enfin, l'étude du degré de calcul pour une couche désordonnée a montré que les modes d'ordre supérieurs participent à l'élargissement du côté des grandes et des petites longueurs d'onde du pic de résonance.

Dans la bibliographie, l'élargissement et le décalage du pic d'absorption sont souvent attribués à des effets de forme. En effet, une modification de la forme des particules provoque également un élargissement et un décalage du pic d'absorption. Ce travail montre que l'impact des interactions a également un effet important sur l'élargissement et la saturation des pics. Une suite naturelle du travail pourrait être consacrée à l'étude de l'effet combiné de l'effet de taille et de l'effet de forme.

Dans ce chapitre, nous avons étudié les interactions entre particules pour un cas simple qui est éloigné du système expérimental. Pour s'en rapprocher, un travail pourrait être réalisé sur les particules, en recherchant une polarisabilité adaptée aux particules expérimentales (prise en compte de la forme, de la correction d'indice aux petites tailles), et sur l'arrangement des particules, en copiant la position et la taille des particules d'une des images TEM dans une supercellule. Il serait intéressant d'étudier dans ce cas la contribution des ordres multipolaires, afin de déterminer la validité des modèles analytiques qui se limitent à la prise en compte des interactions dipolaires.

Dans ce travail, nous avons utilisé une résolution numérique basée sur la matrice T du problème de la diffusion multiple. Le cadre théorique de la diffusion multiple permet également d'obtenir des modèles analytiques pour une couche de particules [151]. Un travail théorique sur les approximations possibles dans le tenseur de Green ou dans l'opérateur T permettrait peut-être d'expliquer analytiquement les interactions entre particules.

Conclusion générale

Les travaux de cette thèse se sont articulés autour de deux axes : (i) étudier la morphologie et les propriétés optiques d'un film de particules d'argent fabriqué par pulvérisation cathodique magnétron ainsi que comprendre les leviers de contrôle de ses propriétés par les paramètres de fabrication et (ii) comprendre l'impact des interactions entre particules sur les propriétés optiques de films de nanoparticules.

Au début de ce manuscrit de thèse, un état de l'art a brièvement décrit l'origine de la résonance plasmonique, son utilisation dans la fabrication de films de nanoparticules et son étude par la modélisation optique. Dans un premier temps, nous avons expliqué en quoi le pic de résonance plasmonique peut être modifié : la nature de l'extinction (diffusion ou absorption), la position et l'amplitude de la résonance dépendent du milieu, de la forme et de la taille de la particule. Dans un second temps, nous avons présenté les méthodes de fabrication de films nanostructurés de métal, notamment nous avons étudié les morphologies de ces films dans le cas spécifique de nanoparticules d'argent. Bien que les données publiées de morphologie ou de propriétés optiques soient souvent incomplètes, nous avons réussi à mettre en évidence le rôle de la quantité d'argent et du couple diamètre-densité sur l'amplitude d'absorption. Nous avons vu différentes approches de modélisation, de celle qui prend en compte la morphologie de la couche de la façon la plus approchée (milieux effectifs) à celle qui prend en compte la forme exacte des nanoparticules et leur organisation dans un film (résolution des équations de Maxwell dans un espace maillé). Compte tenu de leur simplicité d'utilisation, la méthode basée sur les milieux effectifs est souvent le premier choix pour la modélisation des systèmes expérimentaux. Son utilisation avec des paramètres d'ajustement permet souvent un bon accord avec les résultats expérimentaux, mais cette approche n'est pas suffisamment prédictive, notamment lorsque la densité de particules est importante. Or, dans les films de particules fabriqués expérimentalement par PVD ou démoillage, la taille des particules est généralement de l'ordre de la distance entre les particules donc nous nous attendons à ce que les interactions entre particules contribuent fortement aux propriétés optiques de l'empilement. Afin d'étudier l'effet des interactions entre particules, nous avons identifié l'approche de la diffusion multiple, développée dans le dernier chapitre.

Dans un deuxième chapitre, nous avons décrit l'ensemble des équipements utilisés pour l'élaboration et la caractérisation d'empilements AZO-Ag-AZO fabriqués par pulvérisation cathodique magnétron. Dans cette thèse, nous avons développé un protocole optimisé pour la fabrication et l'analyse des échantillons qui repose sur la combinaison d'outils de mesure in-situ en temps réel et d'analyse post-dépôt. La caractérisation de la croissance du film pendant le dépôt a permis de sélectionner des épaisseurs nominales d'étude pertinentes. Avec l'utilisation de deux substrats simultanés, l'un adapté au TEM (membrane) et l'autre étant transparent optiquement (wafer de silice), nous avons caractérisé la morphologie du film et ses propriétés optiques. Nous avons évalué différents protocoles d'analyse de la morphologie pour déterminer le plus adapté à nos échantillons. L'avantage de notre protocole est de fournir des statistiques de distribution en taille des particules et en distance entre elles dans le plan. Cependant, la caractérisation systématique de la forme en hauteur des particules reste difficile car elle nécessite la préparation d'une tranche, qui reste délicate et laborieuse, et dont l'épaisseur reste importante comparé à la taille et la densité des nanoparticules (plusieurs particules restent superposées).

Nous avons montré qu'un film de particules obtenu via un empilement AZO-Ag-AZO présente un pic d'absorption plasmonique plus intense que l'amplitude d'absorption dans une couche continue d'argent. Nous avons mesuré les spectres de réflexion et de transmission totales et spéculaires de nos échantillons transparents, montrant qu'ils sont uniquement absorbants, donc non diffusants. Les clichés de microscopie électronique ont permis de déterminer que la couche est constituée de nanoparticules réparties dans le plan, avec une forme allongée et parfois irrégulière dans le plan, distribuées en taille. La comparaison avec les tailles et les densités de particules obtenues dans l'état de l'art avec des techniques de dépôt proches de la nôtre montre que notre système permet d'obtenir un couple taille-densité de nanoparticules d'argent inégalé. Nous avons montré que l'augmentation de la quantité d'argent conduit à l'augmentation de l'amplitude d'absorption jusqu'à une certaine limite correspondant au seuil de percolation et que la diminution ou l'arrêt du flux d'espèces incidentes (par baisse de la puissance ou par arrêt du dépôt) entraîne un affinement du pic d'absorption. Nous avons relié ces changements de propriétés optiques aux changements de la morphologie de la couche, où nous avons observé une diminution du nombre de très petites particules (1-5 nm) au profit des plus grosses (5-10 nm).

Dans un quatrième chapitre, nous nous sommes intéressés aux interactions entre les particules : nous avons simulé un système de sphères d'argent dans un plan, dans le cadre théorique de la diffusion multiple. Après avoir étudié l'interaction entre deux particules, nous avons montré l'impact de la densité de particules et de l'ordre dans l'arrangement des particules. Dans le cas de particules réparties aléatoirement, l'augmentation de la densité de particules entraîne une saturation de l'absorption à presque 50% avec un élargissement du pic, élargissement qui provient des interactions entre les particules. Dans le cas de particules ordonnées, l'augmentation de la densité de particules fait augmenter puis diminuer le pic avec un faible élargissement. Ces calculs ont permis de mettre en évidence l'effet du désordre et de la densité de particules sur la résonance.

Perspectives

Les perspectives de ce travail sont nombreuses et peuvent se décliner selon plusieurs directions : le contrôle de la morphologie de la couche de particules par les leviers de fabrication, la modélisation des interactions entre particules, l'étude des modèles analytiques et la confrontation des résultats expérimentaux à la modélisation.

Pour contrôler la morphologie de la couche de particules, les leviers de fabrication à explorer concernent les couches utilisées (sous-couche et sur-couche) et les paramètres de dépôt. Le choix de la sous-couche impacte notamment la croissance des particules à cause des énergies de surface et de la rugosité. Au lieu de la couche polycristalline d'AZO, des tests pourraient être réalisés sur des monocristaux de ZnO ou d'AZO, sur des substrats amorphes tels que Si_3N_4 , ou encore sur des substrats texturés. L'impact de la sur-couche pourrait être étudié également. Les paramètres de dépôt permettent de modifier le flux et l'énergie des espèces incidentes (avec des gaz plus lourds tels que Kr, avec un changement de puissance ou de pression de dépôt) et de favoriser la diffusion des espèces (chauffage, dépôt séquentiel – i.e. avec l'arrêt et la reprise du dépôt).

Nous avons utilisé des calculs numériques pour étudier le rôle des interactions entre des particules sphériques formant une couche dans un milieu homogène. Ce serait intéressant d'étudier l'impact des paramètres suivants sur les interactions : présence d'une interface proche des particules, utilisation d'un milieu environnant absorbant. Nous pouvons imaginer qu'une interface permettrait de renforcer les interactions entre particules grâce aux réflexions à l'interface tandis qu'un milieu absorbant pourrait permettre de les diminuer (faisant comme un écrantage entre les particules).

Nous avons comparé nos résultats expérimentaux à seulement un modèle analytique, celui de Maxwell Garnett. Or, contrairement à Maxwell Garnett qui s'applique à un milieu en volume, il existe des modèles analytiques qui ont spécifiquement été développés pour une couche de particules [100, 105]. Ces modèles peuvent prendre en compte un certain nombre de paramètres de la morphologie de la couche de particules, telles qu'une anisotropie de la couche (propriétés optiques qui dépendent de l'angle d'incidence), une distribution particulière de la taille des nanoparticules ou une corrélation entre les particules. Ces modèles ne sont pas largement diffusés ni testés, mais leur implémentation et leur compréhension serait intéressante. De plus, ce serait intéressant de comparer leur prédiction à certains cas résolus avec les calculs numériques.

Dans la perspective d'expliquer de façon plus quantitative la résonance observée expérimentalement, nous pourrions approfondir le calcul numérique ou simplifier le système expérimental.

Comme la forme des particules impacte fortement la résonance, nous pourrions inclure les paramètres de la morphologie des particules dans les calculs numériques avec l'usage de polarisabilités adaptées à des formes sphéroïdales, avec la prise en compte de la distribution en taille (comparant des distributions gaussiennes ou bimodales), et éventuellement remplacer les formes complexes observées expérimentalement par un nombre limité de dipôles numériques déterminés avec la méthode GPM [156].

Un système expérimental plus simple (particules arrondies, densité plus faible) pourrait être plus facilement comparé aux calculs numériques. La difficulté réside dans la fabrication d'un système plus simple et dans la variation de ses paramètres. Par exemple, le chauffage permettrait sûrement d'avoir des particules aux formes plus régulières mais elles seraient probablement plus grosses et plus éloignées : de nouvelles méthodes de fabrication devraient être explorées pour produire des systèmes denses de particules avec des particules arrondies.

Références

- [1] R. Santbergen, T.L. Temple, R. Liang, A.H.M. Smets, R.A.C.M.M. van Swaaij, M. Zeman, "Application of plasmonic silver island films in thin-film silicon solar cells", *Journal of Optics*, **14** (2012).
- [2] C. Louis, O. Pluchery, "Gold nanoparticles for physics, chemistry and biology", Imperial College Press, (2012).
- [3] J.-C. Lehmann, "L'art du verrier : des nanotechnologies depuis l'Antiquité !".
- [4] M. Quinten, "Optical Properties of Nanoparticle Systems: Mie and Beyond", Wiley-VCH, (2010).
- [5] G. Mie, "Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen", *Annalen der Physik*, **330** (1908) 377-445.
- [6] H.A. Atwater, A. Polman, "Plasmonics for improved photovoltaic devices", *Nat. Mater.*, **9** (2010) 205-213.
- [7] V. Amendola, R. Pilot, M. Frasconi, O.M. Marago, M.A. Iati, "Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: a review", *Journal of Physics: Condensed Matter*, **29** (2017) 203002.
- [8] M.I. Stockman, "Nanoplasmonics: The physics behind the applications", *Physics Today*, **64** (2011) 39-44.
- [9] T.T.S. Lew, K.M.M. Aung, S.Y. Ow, S.N. Amrun, L. Sutarlie, L.F.P. Ng, X. Su, "Epitope-Functionalized Gold Nanoparticles for Rapid and Selective Detection of SARS-CoV-2 IgG Antibodies", *ACS Nano*, **15** (2021) 12286-12297.
- [10] J. Aizpurua, H.A. Atwater, J.J. Baumberg, S.I. Bozhevolnyi, M.L. Brongersma, J.A. Dionne, H. Giessen, N. Halas, Y. Kivshar, M.F. Kling, F. Krausz, S. Maier, S.V. Makarov, M. Mikkelsen, M. Moskovits, P. Norlander, T. Odom, A. Polman, C.W. Qiu, M. Segev, V.M. Shalaev, P. Törmä, D.P. Tsai, E. Verhagen, A. Zayats, X. Zhang, N.I. Zheludev, "Mark Stockman: Evangelist for Plasmonics", *ACS Photonics*, **8** (2021) 683-698.
- [11] A.R. Rastinehad, H. Anastos, E. Wajswol, J.S. Winoker, J.P. Sfakianos, S.K. Doppalapudi, M.R. Carrick, C.J. Knauer, B. Taouli, S.C. Lewis, A.K. Tewari, J.A. Schwartz, S.E. Canfield, A.K. George, J.L. West, N.J. Halas, "Gold nanoshell-localized photothermal ablation of prostate tumors in a clinical pilot device study", *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **116** (2019) 18590-18596.
- [12] N. Dalloz, V.D. Le, M. Hebert, B. Eles, M.A. Flores Figueroa, C. Hubert, H. Ma, N. Sharma, F. Vocanson, S. Ayala, N. Destouches, "Anti-Counterfeiting White Light Printed Image Multiplexing by Fast Nanosecond Laser Processing", *Adv Mater*, **34** (2022) e2104054.
- [13] M.I. Stockman, K.B. Kurlayev, T.F. George, "Linear and nonlinear optical susceptibilities of Maxwell Garnett composites: Dipolar spectral theory", *Physical Review B*, **60** (1999) 17071-17083.
- [14] P.B. Johnson, R.W. Christy, "Optical Constants of the Noble Metals", *Physical Review B*, **6** (1972) 4370-4379.
- [15] F.W. Reynolds, G.R. Stilwell, "Mean Free Paths of Electrons in Evaporated Metal Films", *Physical Review*, **88** (1952) 418-419.
- [16] H. Ehrenreich, H.R. Philipp, "Optical Properties of Ag and Cu", *Physical Review*, **128** (1962) 1622-1629.
- [17] T.W.H. Oates, H. Wormeester, H. Arwin, "Characterization of plasmonic effects in thin films and metamaterials using spectroscopic ellipsometry", *Progress in Surface Science*, **86** (2011) 328-376.
- [18] S.A. Maier, "Plasmonics: Fundamentals and Applications", Springer, New York, NY, (2004).
- [19] C. Noguez, "Optical properties of isolated and supported metal nanoparticles", *Optical Materials*, **27** (2005) 1204-1211.
- [20] M.V. Uwe Kreibig, "Optical Properties of Metal Cluster", Springer Berlin, Heidelberg, (1995).
- [21] Craig F. Bohren, D.R. Huffman, "Absorption and Scattering of Light by Small Particles", (1983).
- [22] N.B. Stefan Enoch, "Plasmonics : From Basics to Advanced Topics", Springer Berlin, Heidelberg, (2012).

- [23] S. Asano, G. Yamamoto, "Light Scattering by a Spheroidal Particle", *Applied Optics*, **14** (1975) 29-49.
- [24] T. Wriedt, Mie Theory: A Review, in: *The Mie Theory*, 2012, pp. 53-71.
- [25] A. Campos, N. Troc, E. Cottancin, M. Pellarin, H.-C. Weissker, J. Lermé, M. Kociak, M. Hillenkamp, "Plasmonic quantum size effects in silver nanoparticles are dominated by interfaces and local environments", *Nature Physics*, **15** (2018) 275-280.
- [26] S. Raza, S. Kadkhodazadeh, T. Christensen, M. Di Vece, M. Wubs, N.A. Mortensen, N. Stenger, "Multipole plasmons and their disappearance in few-nanometre silver nanoparticles", *Nat Commun*, **6** (2015) 8788.
- [27] J.A. Scholl, A.L. Koh, J.A. Dionne, "Quantum plasmon resonances of individual metallic nanoparticles", *Nature*, **483** (2012) 421-427.
- [28] M. Rassekh, R. Shirmohammadi, R. Ghasempour, F. Razi Astaraei, S. Farjami Shayesteh, "Effect of plasmonic Aluminum nanoparticles shapes on optical absorption enhancement in silicon thin-film solar cells", *Physics Letters A*, **408** (2021).
- [29] V. Amendola, O.M. Bakr, F. Stellacci, "A Study of the Surface Plasmon Resonance of Silver Nanoparticles by the Discrete Dipole Approximation Method: Effect of Shape, Size, Structure, and Assembly", *Plasmonics*, **5** (2010) 85-97.
- [30] P.K. Jain, K.S. Lee, I.H. El-Sayed, M.A. El-Sayed, "Calculated absorption and scattering properties of gold nanoparticles of different size, shape, and composition: Applications in biological imaging and biomedicine", *Journal of Physical Chemistry B*, **110** (2006) 7238-7248.
- [31] C. Noguez, "Surface Plasmons on Metal Nanoparticles: The Influence of Shape and Physical Environment", *Journal of Physical Chemistry C*, **111** (2007) 3806-3819.
- [32] A.L. González, C. Noguez, J. Beránek, A.S. Barnard, "Size, Shape, Stability, and Color of Plasmonic Silver Nanoparticles", *The Journal of Physical Chemistry C*, **118** (2014) 9128-9136.
- [33] C.L. Haynes, R.P. Van Duyne, "Nanosphere Lithography: A Versatile Nanofabrication Tool for Studies of Size-Dependent Nanoparticle Optics", *The Journal of Physical Chemistry B*, **105** (2001) 5599-5611.
- [34] C. Colliex, M. Kociak, O. Stephan, "Electron Energy Loss Spectroscopy imaging of surface plasmons at the nanometer scale", *Ultramicroscopy*, **162** (2016) A1-A24.
- [35] J.J. Mock, M. Barbic, D.R. Smith, D.A. Schultz, S. Schultz, "Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles", *The Journal of Chemical Physics*, **116** (2002) 6755-6759.
- [36] M. Kociak, O. Stephan, "Mapping plasmons at the nanometer scale in an electron microscope", *Chemical Society Reviews*, **43** (2014) 3865-3883.
- [37] R. Esteban, R. Vogelgesang, J. Dorfmüller, A. Dmitriev, C. Rockstuhl, C. Etrich, K. Kern, "Direct Near-Field Optical Imaging of Higher Order Plasmonic Resonances", *Nano Letters*, **8** (2008) 3155-3159.
- [38] J. Nelayah, M. Kociak, O. Stéphan, F.J. García de Abajo, M. Tencé, L. Henrard, D. Taverna, I. Pastoriza-Santos, L.M. Liz-Marzán, C. Colliex, "Mapping surface plasmons on a single metallic nanoparticle", *Nature Physics*, **3** (2007) 348-353.
- [39] A. Losquin, S. Camelio, D. Rossouw, M. Besbes, F. Pailloux, D. Babonneau, G.A. Botton, J.-J. Greffet, O. Stéphan, M. Kociak, "Experimental evidence of nanometer-scale confinement of plasmonic eigenmodes responsible for hot spots in random metallic films", *Physical Review B*, **88** (2013).
- [40] W.A. Murray, W.L. Barnes, "Plasmonic Materials", *Advanced Materials*, **19** (2007) 3771-3782.
- [41] T. Yamaguchi, S. Yoshida, A. Kinbara, "Optical effect of the substrate on the anomalous absorption of aggregated silver films", *Thin Solid Films*, **21** (1974) 173-187.
- [42] M. Valamanesh, Y. Borensztein, C. Langlois, E. Lacaze, "Substrate Effect on the Plasmon Resonance of Supported Flat Silver Nanoparticles", *The Journal of Physical Chemistry C*, **115** (2011) 2914-2922.
- [43] P.A. Letnes, I. Simonsen, D.L. Mills, "Substrate influence on the plasmonic response of clusters of spherical nanoparticles", *Physical Review B*, **83** (2011).

- [44] T.W. A. Agreda, A. Hereu, M. Treguer-Delapierre, G. L. Drisko, K. Vynck, P. Lalanne, "The iridescence of disordered resonant metasurfaces", *arXiv*, (2022).
- [45] E. Prodan, C. Radloff, N.J. Halas, P. Nordlander, "A hybridization model for the plasmon response of complex nanostructures", *Science*, **302** (2003) 419-422.
- [46] P.K. Aravind, A. Nitzan, H. Metiu, "The interaction between electromagnetic resonances and its role in spectroscopic studies of molecules adsorbed on colloidal particles or metal spheres", *Surface Science*, **110** (1981) 189-204.
- [47] M.B. Ross, C.A. Mirkin, G.C. Schatz, "Optical Properties of One-, Two-, and Three-Dimensional Arrays of Plasmonic Nanostructures", *The Journal of Physical Chemistry C*, **120** (2016) 816-830.
- [48] A. Stalmashonak, G. Seifert, A. Abdolvand, Optical Properties of Nanocomposites Containing Metal Nanoparticles, in: Ultra-Short Pulsed Laser Engineered Metal-Glass Nanocomposites, 2013, pp. 5-15.
- [49] T. Ung, L.M. Liz-Marzan, P. Mulvaney, "Optical properties of thin films of Au@SiO₂ particles", *Journal of Physical Chemistry B*, **105** (2001) 3441-3452.
- [50] N.J. Halas, S. Lal, W.-S. Chang, S. Link, P. Nordlander, "Plasmons in Strongly Coupled Metallic Nanostructures", *Chemical Reviews*, **111** (2011) 3913-3961.
- [51] A.O. Zamchiy, S.V. Starinskiy, E.A. Baranov, "Morphology and Optical Properties of a Composite Material Based on Gold Nanoparticles and Nonstoichiometric Silicon Oxide", *Technical Physics Letters*, **46** (2020) 827-830.
- [52] L. Roach, A. Hereu, P. Lalanne, E. Duguet, M. Tréguer-Delapierre, K. Vynck, G.L. Drisko, "Controlling disorder in self-assembled colloidal monolayers via evaporative processes", *Nanoscale*, **14** (2022) 3324-3345.
- [53] H. Yasuda, R. Matsuno, N. Koito, H. Hosoda, T. Tani, M. Naya, "Anti-reflective coating for visible light using a silver nanodisc metasurface with a refractive index of less than 1.0", *Applied Physics Letters*, **111** (2017).
- [54] W. Gotschy, K. Vonmetz, A. Leitner, F.R. Aussenegg, "Thin films by regular patterns of metal nanoparticles: Tailoring the optical properties by nanodesign", *Applied Physics B*, **63** (1996) 381-384.
- [55] T.R. Jensen, M.D. Malinsky, C.L. Haynes, R.P. Van Duyne, "Nanosphere Lithography: Tunable Localized Surface Plasmon Resonance Spectra of Silver Nanoparticles", *The Journal of Physical Chemistry B*, **104** (2000) 10549-10556.
- [56] A.I. Kuznetsov, J. Koch, B.N. Chichkov, "Laser-induced backward transfer of gold nanodroplets", *Opt Express*, **17** (2009) 18820-18825.
- [57] A.I. Kuznetsov, C. Unger, J. Koch, B.N. Chichkov, "Laser-induced jet formation and droplet ejection from thin metal films", *Applied Physics A*, **106** (2012) 479-487.
- [58] U.K. Chettiar, P. Nyga, M.D. Thoreson, A.V. Kildishev, V.P. Drachev, V.M. Shalaev, "FDTD modeling of realistic semicontinuous metal films", *Applied Physics B*, **100** (2010) 159-168.
- [59] R. Lazzari, J. Jupille, R. Cavallotti, E. Chernysheva, S. Castilla, M. Messaykeh, Q. Hérault, I. Gozhyk, E. Meriggio, "Plasmonics of Supported Nanoparticles Reveals Adhesion at the Nanoscale: Implications for Metals on Dielectrics", *ACS Applied Nano Materials*, **3** (2020) 12157-12168.
- [60] Q. Hérault, "Mécanismes de croissance des couches minces d'argent par pulvérisation cathodique magnétron", *Thèse de doctorat* (2019).
- [61] E. Bauer, "Phänomenologische Theorie der Kristallabscheidung an Oberflächen. I", *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, **110** (1958) 372-394.
- [62] J.A. Venables, "Rate equation approaches to thin film nucleation kinetics", *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*, **27** (1973) 697-738.
- [63] J.A. Venables, "Atomic processes in crystal growth", *Surface Science*, **299-300** (1994) 798-817.
- [64] P.M. Duxbury, M. Dubson, X. Yu, G. Jeffers, "Substrate Inhomogeneity and the Growth Morphology of Thin Films", *Europhysics Letters*, **26** (1994) 601.
- [65] T. Michely, J. Krug, "Islands, mounds and atoms: Patterns and processes in crystal growth far from equilibrium", Springer, Berlin, (2004).
- [66] J.A. Thornton, D.W. Hoffman, "Stress-related effects in thin films", *Thin Solid Films*, **171** (1989) 5-31.

- [67] J. Colin, "Potentialités des techniques de caractérisation in-situ et en temps réel pour sonder, comprendre et contrôler les processus de nucléation-croissance durant le dépôt de films minces métalliques", *Thèse de doctorat* (2015).
- [68] A.I. Maarroof, B.L. Evans, "Onset of electrical conduction in Pt and Ni films", *Journal of Applied Physics*, **76** (1994) 1047-1054.
- [69] B.L.E. I.M. Rycroft, "The in situ characterization of metal film resistance during deposition", *Thin Solid Films*, (1996) 283-288.
- [70] K. Seal, M.A. Nelson, Z.C. Ying, D.A. Genov, A.K. Sarychev, V.M. Shalaev, "Growth, morphology, and optical and electrical properties of semicontinuous metallic films", *Physical Review B*, **67** (2003).
- [71] D. Flötotto, Z.M. Wang, L.P.H. Jeurgens, E. Bischoff, E.J. Mittemeijer, "Effect of adatom surface diffusivity on microstructure and intrinsic stress evolutions during Ag film growth", *Journal of Applied Physics*, **112** (2012).
- [72] P. Jacquet, R. Podor, J. Ravaux, J. Teisseire, I. Gozhyk, J. Jupille, R. Lazzari, "Grain growth: The key to understand solid-state dewetting of silver thin films", *Scripta Materialia*, **115** (2016) 128-132.
- [73] I. Tanyeli, H. Nasser, F. Es, A. Bek, R. Turan, "Effect of surface type on structural and optical properties of Ag nanoparticles formed by dewetting", *Opt Express*, **21** (2013) A798-807.
- [74] N. Kalfagiannis, A. Siozios, D.V. Bellas, D. Toliopoulos, L. Bowen, N. Pliatsikas, W.M. Cranton, C. Kosmidis, D.C. Koutsogeorgis, E. Lidorikis, P. Patsalas, "Selective modification of nanoparticle arrays by laser-induced self assembly (MONA-LISA): putting control into bottom-up plasmonic nanostructuring", *Nanoscale*, **8** (2016) 8236-8244.
- [75] N.T. Panagiotopoulos, N. Kalfagiannis, K.C. Vasilopoulos, N. Pliatsikas, S. Kassavetis, G. Vourlias, M.A. Karakassides, P. Patsalas, "Self-assembled plasmonic templates produced by microwave annealing: applications to surface-enhanced Raman scattering", *Nanotechnology*, **26** (2015) 205603.
- [76] P. Jacquet, B. Bouteille, R. Dezert, J. Lautru, A. Baron, J. Teisseire, J. Jupille, R. Lazzari, I. Gozhyk, "Periodic Arrays of Diamond-Shaped Silver Nanoparticles: From Scalable Fabrication by Template-Assisted Solid-State Dewetting to Tunable Optical Properties", *Advanced Functional Materials*, **29** (2019) 1901119.
- [77] S. Camelio, E. Vandenhecke, S. Rousselet, D. Babonneau, "Optimization of growth and ordering of Ag nanoparticle arrays on ripple patterned alumina surfaces for strong plasmonic coupling", *Nanotechnology*, **25** (2014) 035706.
- [78] V. Antad, L. Simonot, D. Babonneau, "Influence of low-energy plasma annealing on structural and optical properties of silver nanoclusters grown by magnetron sputtering deposition", *Journal of Nanoparticle Research*, **16** (2014).
- [79] S. Morawiec, M.J. Mendes, S. Mirabella, F. Simone, F. Priolo, I. Crupi, "Self-assembled silver nanoparticles for plasmon-enhanced solar cell back reflectors: correlation between structural and optical properties", *Nanotechnology*, **24** (2013) 265601.
- [80] S. Camelio, J. Toudert, D. Babonneau, T. Girardeau, "Tailoring of the optical properties of Ag:Si₃N₄ nanocermet by changes of the cluster morphology", *Applied Physics B*, **80** (2005) 89-96.
- [81] J. Toudert, S. Camelio, D. Babonneau, M.F. Denanot, T. Girardeau, J.P. Espiños, F. Yubero, A.R. Gonzalez-Elipe, "Morphology and surface-plasmon resonance of silver nanoparticles sandwiched between Si₃N₄ and BN layers", *Journal of Applied Physics*, **98** (2005).
- [82] T. Menegotto, F. Horowitz, "Anisotropic effective medium properties from interacting Ag nanoparticles in silicon dioxide", *Applied Optics*, **53** (2014) 2853-2859.
- [83] H. Oh, A. Pyatenko, M. Lee, "A hybrid dewetting approach to generate highly sensitive plasmonic silver nanoparticles with a narrow size distribution", *Applied Surface Science*, **542** (2021).
- [84] M.G. Sreenivasan, S. Malik, S. Thigulla, B.R. Mehta, "Dependence of Plasmonic Properties of Silver Island Films on Nanoparticle Size and Substrate Coverage", *Journal of Nanomaterials*, **2013** (2013) 1-8.
- [85] J.D. Wilcock, D.S. Campbell, J.C. Anderson, "The internal stress in evaporated silver and gold films", *Thin Solid Films*, **3** (1969) 13-34.
- [86] C. Turbil, "Light Scattering from Complex Rough Surfaces", *Thèse de doctorat* (2018).

- [87] D. Dalacu, L. Martinu, "Spectroellipsometric characterization of plasma-deposited Au/SiO₂ nanocomposite films", *Thin Solid Films*, **371** (2000) 228.
- [88] L. Simonot, D. Babonneau, S. Camelio, D. Lantiat, P. Guérin, B. Lamongie, V. Antad, "In situ optical spectroscopy during deposition of Ag:Si₃N₄ nanocomposite films by magnetron sputtering", *Thin Solid Films*, **518** (2010) 2637-2643.
- [89] R. Lazzari, I. Simonsen, "GranFilm: a software for calculating thin-layer dielectric properties and Fresnel coefficients", *Thin Solid Films*, **419** (2002) 124 - 136.
- [90] H. Ma, N. Daloz, A. Habrard, M. Sebban, F. Sterl, H. Giessen, M. Hebert, N. Destouches, "Predicting Laser-Induced Colors of Random Plasmonic Metasurfaces and Optimizing Image Multiplexing Using Deep Learning", *ACS Nano*, **16** (2022) 9410-9419.
- [91] S. Cho, H. Lim, K.S. Lee, T.S. Lee, B. Cheong, W.M. Kim, S. Lee, "Spectro-ellipsometric studies of Au/SiO₂ nanocomposite films", *Thin Solid Films*, **475** (2005) 133-138.
- [92] J.C.M. Garnett, J. Larmor, "XII. Colours in metal glasses and in metallic films", *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character*, **203** (1904) 385-420.
- [93] J.C.M. Garnett, J. Larmor, "VII. Colours in metal glasses, in metallic films, and in metallic solutions", *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character*, **205** (1906) 237-288.
- [94] S. Norrman, T. Andersson, C.G. Granqvist, O. Hunderi, "Optical absorption in discontinuous gold films", *Solid State Communications*, **23** (1977) 261-265.
- [95] G.A. Niklasson, C.G. Granqvist, O. Hunderi, "Effective medium models for the optical properties of inhomogeneous materials", *Applied Optics*, **20** (1981) 26-30.
- [96] G.A. Niklasson, C.G. Granqvist, "Dielectric function of coevaporated Co-Al₂O₃ cermet films", *Applied Physics Letters*, **41** (1982) 773-775.
- [97] Y. Battie, A.E. Naciri, W. Chamorro, D. Horwat, "Generalized Effective Medium Theory to Extract the Optical Properties of Two-Dimensional Nonspherical Metallic Nanoparticle Layers", *Journal of Physical Chemistry C*, **118** (2014) 4899-4905.
- [98] V.Z.L.a.E.F.V. A V Goncharenko, "Effective dielectric response of a shape-distributed particle system", *J. Phys.: Condens. Matter*, **13** (2001).
- [99] J. Toudert, D. Babonneau, L. Simonot, S. Camelio, T. Girardeau, "Quantitative modelling of the surface plasmon resonances of metal nanoclusters sandwiched between dielectric layers: the influence of nanocluster size, shape and organization", *Nanotechnology*, **19** (2008) 125709.
- [100] J. Toudert, L. Simonot, S. Camelio, D. Babonneau, "Advanced optical effective medium modeling for a single layer of polydisperse ellipsoidal nanoparticles embedded in a homogeneous dielectric medium: Surface plasmon resonances", *Physical Review B*, **86** (2012).
- [101] V.A. Fedotov, V.I. Emel'yanov, K.F. MacDonald, N.I. Zheludev, "Optical properties of closely packed nanoparticle films: spheroids and nanoshells", *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, **6** (2004) 155.
- [102] D.V. Bedeaux, Jan, "Optical Properties of Surfaces", 2nd ed. ed., (2004).
- [103] R. Lazzari, G. Renaud, C. Revenant, J. Jupille, Y. Borensztein, "Adhesion of growing nanoparticles at a glance: Surface differential reflectivity spectroscopy and grazing incidence small angle x-ray scattering", *Physical Review B*, **79** (2009).
- [104] S. INDREHUS, "Plasmonic properties of supported nanoparticles", *Thèse de doctorat* (2020).
- [105] A. Reyes-Coronado, G. Morales-Luna, O. Vazquez-Estrada, A. Garcia-Valenzuela, R.G. Barrera, "Analytical modeling of optical reflectivity of random plasmonic nano-monolayers", *Opt Express*, **26** (2018) 12660-12683.
- [106] A. García-Valenzuela, E. Haro-Poniatowski, J. Toudert, R. Serna, "Evolution of the optical reflectivity of a monolayer of nanoparticles during its growth on a dielectric thin film", *Applied Physics A*, **110** (2012) 757-764.
- [107] O. Vazquez-Estrada, A. Garcia-Valenzuela, "Optical reflectivity of a disordered monolayer of highly scattering particles: coherent scattering model versus experiment", *J. Opt. Soc. Am. A*, **31** (2014) 745-754.

- [108] B. Gallinet, J. Butet, O.J.F. Martin, "Numerical methods for nanophotonics: standard problems and future challenges", *Laser & Photonics Reviews*, **9** (2015) 577-603.
- [109] A. Jamnig, N. Pliatsikas, M. Konpan, J. Lu, T. Kehagias, A.N. Kotanidis, N. Kalfagiannis, D.V. Bellas, E. Lidorikis, J. Kovac, G. Abadias, I. Petrov, J.E. Greene, K. Sarakinos, "3D-to-2D Morphology Manipulation of Sputter-Deposited Nanoscale Silver Films on Weakly Interacting Substrates via Selective Nitrogen Deployment for Multifunctional Metal Contacts", *ACS Applied Nano Materials*, **3** (2020) 4728-4738.
- [110] A. Axelevitch, B. Apter, G. Golan, "Simulation and experimental investigation of optical transparency in gold island films", *Optics Express*, **21** (2013) 4126-4138.
- [111] A. Richardt, A.-M. Durand, "Le vide - les couches minces, les couches dures", Editions In fine, (1994).
- [112] J. Voronkoff, "Interactions dans les empilements de couches NiCr/ZnO déposées par pulvérisation : impact couplé des paramètres de dépôt et de recuit", *Thèse de doctorat* (2020).
- [113] I. Gozhyk, L. Dai, Q. Héroult, R. Lazzari, S. Grachev, "Plasma emission correction in reflectivity spectroscopy during sputtering deposition", *Journal of Physics D: Applied Physics*, **52** (2019).
- [114] Showing an AFM artifact arising from a tip with a high radius of curvature with respect to the feature that is to be visualized https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Afm_artifact2.png, consulté en décembre 2022
- [115] A. Sytchkova, M.L. Grilli, A. Rinaldi, S. Vedraïne, P. Torchio, A. Piegari, F. Flory, "Radio frequency sputtered Al:ZnO-Ag transparent conductor: A plasmonic nanostructure with enhanced optical and electrical properties", *Journal of Applied Physics*, **114** (2013) 094509.
- [116] S. Norrman, T. Andersson, C.G. Granqvist, O. Hunderi, "Optical properties of discontinuous gold films", *Physical Review B*, **18** (1978) 674-695.
- [117] D. Babonneau, D. Lantiat, S. Camelio, J. Toudert, L. Simonot, F. Pailloux, M.F. Denanot, T. Girardeau, "Gold and silver nanoparticles embedded in dielectric-capping layers studied by HAADF-STEM", *The European Physical Journal Applied Physics*, **44** (2008) 3-9.
- [118] N. Jedrecy, G. Renaud, R. Lazzari, J. Jupille, "Flat-top silver nanocrystals on the two polar faces of ZnO: An all angle x-ray scattering investigation", *Physical Review B*, **72** (2005) 045430.
- [119] S. van der Walt, J.L. Schonberger, J. Nunez-Iglesias, F. Boulogne, J.D. Warner, N. Yager, E. Gouillart, T. Yu, c. scikit-image, "scikit-image: image processing in Python", *PeerJ*, **2** (2014) e453.
- [120] N. Ghellai, A. Benmansour, N.E. Chabane Sari, "Ellipsométrie spectroscopique", *Photoniques*, (2011) 22-27.
- [121] C. Feneau, "Non-ferrous Metals: From Ag to Zn", Umicore, (2002).
- [122] H. Morkoç, Ü. Özgür, "Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology", John Wiley & Sons, (2008).
- [123] C. Agashe, O. Kluth, J. Hüpkes, U. Zastrow, B. Rech, M. Wuttig, "Efforts to improve carrier mobility in radio frequency sputtered aluminum doped zinc oxide films", *Journal of Applied Physics - J APPL PHYS*, **95** (2004) 1911-1917.
- [124] M. Arbab, "The base layer effect on the d.c. conductivity and structure of direct current magnetron sputtered thin films of silver", *Thin Solid Films*, **381** (2001) 15-21.
- [125] H. Yoshikawa, S. Adachi, "Optical Constants of ZnO", *Japanese Journal of Applied Physics*, **36** (1997) 6237-6243.
- [126] A.S. Ferlauto, G.M. Ferreira, J.M. Pearce, C.R. Wronski, R.W. Collins, X. Deng, G. Ganguly, "Analytical model for the optical functions of amorphous semiconductors from the near-infrared to ultraviolet: Applications in thin film photovoltaics", *Journal of Applied Physics*, **92** (2002) 2424-2436.
- [127] R.E. Treharne, A. Seymour-Pierce, K. Durose, K. Hutchings, S. Roncallo, D. Lane, "Optical Design and Fabrication of Fully Sputtered CdTe/CdS Solar Cells", *Journal of Physics: Conference Series*, **286** (2011) 012038.
- [128] A. Galerie, "Traitements de surfaces en phase vapeur", Hermès, Lavoisier, (2002).
- [129] K. Morgenstern, G. Rosenfeld, E. Lægsgaard, F. Besenbacher, G. Comsa, "Measurement of Energies Controlling Ripening and Annealing on Metal Surfaces", *Physical Review Letters*, **80** (1998) 556-559.

- [130] M. Ohring, Chapter 7 - Substrate Surfaces and Thin-Film Nucleation, in: M. Ohring (Ed.) *Materials Science of Thin Films (Second Edition)*, Academic Press, San Diego, 2002, pp. 357-415.
- [131] C.G. Granqvist, R.A. Buhrman, "Ultrafine metal particles", *Journal of Applied Physics*, **47** (1976) 2200-2219.
- [132] P. Streitenberger, "Generalized Lifshitz-Slyozov theory of grain and particle coarsening for arbitrary cut-off parameter", *Scripta Materialia*, **39** (1998) 1719-1724.
- [133] A. Jamnig, "Thin metal films on weakly-interacting substrates", *Thèse de doctorat* (2020).
- [134] G. Wulf, "Z. Krist", *Mineral*, **34** (1901) 449.
- [135] D. Lantiat, D. Babonneau, S. Camelio, F. Pailloux, M.F. Denanot, "Evidence for capping-layer effects on the morphology and plasmon excitation of Ag nanoparticles", *Journal of Applied Physics*, **102** (2007).
- [136] D.S.S. a I Maarooft, "Optimum plasmon hybridization at percolation threshold of silver films near metallic surfaces", *Journal of Physics D: Applied Physics*, **43** (2010).
- [137] Y. Niu, X. Ma, X. Liu, W. Wang, Y. Zhen, Y. Gao, "Spreadability of Ag Layer on Oxides and High Performance of AZO/Ag/AZO Sandwiched Transparent Conductive Film", *Journal of Nanoscience*, **2017** (2017) 1-9.
- [138] P. Yeh, "Optical waves in layered media", Wiley, (2005).
- [139] N. Emeric, A. Emeric, "Sur les deux bandes d'absorption des couches granulaires d'argent", *Thin Solid Films*, (1968) 363-365.
- [140] T. Yamaguchi, S. Yoshida, A. Kinbara, "Anomalous optical absorption of aggregated silver films", *Thin Solid Films*, **18** (1973).
- [141] M. Lax, "Multiple Scattering of Waves", *Reviews of Modern Physics*, **23** (1951) 287-310.
- [142] J.C. Schotland, R. Carminati, "Principles of Scattering and Transport of Light", Cambridge University Press, Cambridge, (2021).
- [143] Larousse, dyade, <https://www.larousse.fr/dictionnaires/francais/dyade/27071>, consulté en août 2022
- [144] The American Heritage dictionary of the English language, dyad, <https://www.ahdictionary.com/word/search.html?q=dyad>, consulté en août 2022
- [145] K. Vynck, R. Pierrat, R. Carminati, L.S. Froufe-Pérez, F. Scheffold, R. Sapienza, S. Vignolini, J.J. Saenz, "Light in correlated disordered media", *ArXiv*, (2021).
- [146] J. Van Bladel, "Singular Electromagnetic Fields and Sources", Clarendon Press Oxford, (1991).
- [147] A.D. Yaghjian, "Electric dyadic Green's functions in the source region", *Proceedings of the IEEE*, **68** (1980) 248-263.
- [148] L. Novotny, B. Hecht, "Principles of Nano-Optics", 2nd edition ed., (2012).
- [149] B.A. Lippmann, J. Schwinger, "Variational Principles for Scattering Processes. I", *Physical Review*, **79** (1950) 469-480.
- [150] M.I. Mishchenko, L.D. Travis, D.W. Mackowski, "T-matrix computations of light scattering by nonspherical particles: A review", *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **55** (1996) 535-575.
- [151] A. García-Valenzuela, E. Gutiérrez-Reyes, R.G. Barrera, "Multiple-scattering model for the coherent reflection and transmission of light from a disordered monolayer of particles", *J. Opt. Soc. Am. A*, **29** (2012) 1161-1179.
- [152] K. Vynck, A. Pitelet, L. Bellando, P. Lalanne, "Specular reflection and transmission of electromagnetic waves by disordered metasurfaces, in *Adventures in Contemporary Electromagnetic Theory*", edited by T. G. Mackay and A. Lakhtakia (Springer Nature, 2023). *arXiv: 2212.02541*, (2023).
- [153] M. Langlais, J.P. Hugonin, M. Besbes, P. Ben-Abdallah, "Cooperative electromagnetic interactions between nanoparticles for solar energy harvesting", *Opt Express*, **22** (2014) A577-588.
- [154] P.R. Wiecha, "pyGDM—A python toolkit for full-field electro-dynamical simulations and evolutionary optimization of nanostructures", *Computer Physics Communications*, **233** (2018) 167-192.
- [155] B. Widom, "Random Sequential Addition of Hard Spheres to a Volume", *The Journal of Chemical Physics*, **44** (1966) 3888-3894.

[156] M. Bertrand, A. Devilez, J.P. Hugonin, P. Lalanne, K. Vynck, "Global polarizability matrix method for efficient modeling of light scattering by dense ensembles of non-spherical particles in stratified media", *J. Opt. Soc. Am. A*, **37** (2020) 70-83.