



HAL
open science

Fabrication et optimisation de résonateurs optiques par auto-assemblage en émulsion pour l'élaboration de métasurfaces

Maeva Lafitte

► **To cite this version:**

Maeva Lafitte. Fabrication et optimisation de résonateurs optiques par auto-assemblage en émulsion pour l'élaboration de métasurfaces. Autre. Université de Bordeaux, 2023. Français. NNT : 2023BORD0330 . tel-04331516

HAL Id: tel-04331516

<https://theses.hal.science/tel-04331516>

Submitted on 8 Dec 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 PRÉSENTÉE À
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES
Spécialité : **Physico-Chimie de la Matière Condensée**

PAR
Maeva LAFITTE

**Fabrication et optimisation de résonateurs
optiques par auto-assemblage en émulsion pour
l'élaboration de métasurfaces**

Sous la direction de
Olivier MONDAIN-MONVAL et Virginie PONSINET

Soutenue le 27 / 11 / 2023

Membres du jury :

Mme ZAKRI Cécile
M. BERRET Jean-François
M. GACOIN Thierry
Mme MAÎTRE Agnès
M. MONDAIN-MONVAL Olivier
Mme PONSINET Virginie

Professeure, Université de Bordeaux
Directeur de Recherche, CNRS
Directeur de Recherche, CNRS
Professeure, Sorbonne Université
Professeur, Université de Bordeaux
Directrice de Recherche, CNRS

Présidente
Rapporteur
Rapporteur
Examinatrice
Directeur de thèse
Directrice de thèse

Sommaire

| | |
|--|-----------|
| LISTE DES FIGURES..... | 7 |
| LISTE DES TABLEAUX..... | 19 |
| INTRODUCTION..... | 21 |
| 1. CONTEXTE GENERAL DE LA THESE ET OBJECTIFS..... | 21 |
| 2. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES..... | 25 |
| CHAPITRE I : ÉTAT DE L'ART..... | 27 |
| I.1. LES « METAMATERIAUX »..... | 28 |
| I.1.1. DEFINITION GENERALE..... | 28 |
| I.1.2. METAMATERIAUX OPTIQUES..... | 29 |
| I.1.2.1. <i>Notions générales d'électromagnétisme</i> | 29 |
| I.1.2.2. <i>Exemples de métamatériaux tridimensionnels</i> | 34 |
| I.2. METASURFACES ET NANO-RESONATEURS OPTIQUES..... | 39 |
| I.2.1. METASURFACES / METAMATERIAUX..... | 39 |
| I.2.2. PHENOMENE DE RESONANCE ET THEORIE DE MIE..... | 41 |
| I.2.2.1. <i>Nanoparticules métalliques : introduction à la plasmonique</i> | 44 |
| I.2.2.2. <i>Nanoparticules diélectriques et semi-conductrices</i> | 48 |
| I.2.3. APPLICATIONS DES NANO-RESONATEURS OPTIQUES AUX METASURFACES..... | 51 |
| I.2.4. METASURFACE DE HUYGENS IDEALE DANS LE VISIBLE..... | 54 |
| I.2.4.1. <i>Magnétisme optique artificiel</i> | 54 |
| I.2.4.2. <i>Conditions de Kerker et diffusion directionnelle de la lumière</i> | 58 |
| I.3. ELABORATION DES METASURFACES..... | 60 |
| I.3.1. APPROCHES « TOP-DOWN »..... | 60 |
| I.3.2. APPROCHES « BOTTOM-UP »..... | 62 |
| I.3.2.1. <i>Synthèse et dépôt simultanés de résonateurs optiques</i> | 63 |
| I.3.2.1.1. Surfaces régulièrement recouvertes de résonateurs homogènes..... | 63 |
| I.3.2.1.2. Réseaux de méta-atomes complexes formés par auto-assemblage..... | 64 |
| I.3.2.2. <i>Fabrication d'un métafluide composé de résonateurs optiques structurés</i> | 70 |
| I.3.2.2.1. Elaboration d'agrégats de nanoparticules en voie liquide..... | 70 |
| I.3.2.2.2. Auto-assemblage de nano-sphères contrôlé par encapsulation..... | 72 |
| I.3.2.2.3. Facteurs influençant la structure de clusters denses élaborés en émulsion..... | 76 |
| I.3.2.3. <i>Dépôt de résonateurs optiques individuels issus d'un métafluide sur des surfaces</i> | 82 |
| I.3.2.3.1. Dépôt direct du métafluide et des méta-atomes sur la surface..... | 82 |
| I.3.2.3.2. Méthodes indirectes de dépôts impliquant un substrat intermédiaire..... | 85 |
| I.4. CARACTERISATION OPTIQUE DES RESONATEURS ET DES METASURFACES..... | 89 |
| I.4.1. ETUDE D'UNE SUSPENSION DE NANOPARTICULES UNIQUES OU AGREGÉES..... | 89 |
| I.4.1.1. <i>Analyse des propriétés optiques générales des résonateurs</i> | 89 |
| I.4.1.2. <i>Démonstration du magnétisme optique et d'une diffusion directionnelle</i> | 93 |
| I.4.2. ETUDE D'UNE SURFACE STRUCTURÉE DE RESONATEURS..... | 96 |
| I.5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES..... | 99 |

CHAPITRE II : OUTILS D'ELABORATION ET DE CARACTERISATION DES CLUSTERS ET DES SURFACES.....113

| | |
|---|------------|
| II.1. OUTILS D'ELABORATION DES CLUSTERS ET DES DEPOTS | 114 |
| II.1.1. PREPARATION DES DISPERSIONS INITIALES DE NANOPARTICULES | 114 |
| II.1.2. PREPARATION ET CARACTERISATION DE SUBSTRATS..... | 114 |
| II.1.2.1. <i>Silanisation</i> | 114 |
| II.1.2.2. <i>Mesures d'angles de contact</i> | 116 |
| II.1.2.3. <i>Procédé de lithographie – gravure</i> | 118 |
| II.2. CARACTERISATIONS DES EMULSIONS ET DES DISPERSIONS DE COLLOÏDES..... | 119 |
| II.2.1. TECHNIQUES DE DIFFUSION DE LA LUMIERE..... | 119 |
| II.2.1.1. <i>Granulométrie laser</i> | 119 |
| II.2.1.2. <i>Diffusion dynamique de la lumière (DLS)</i> | 121 |
| II.2.1.3. <i>Diffusion statique de la lumière résolue en angle et en polarisation (SLS)</i> | 125 |
| II.2.2. TECHNIQUES SPECTROSCOPIQUES | 134 |
| II.2.2.1. <i>Spectroscopie d'absorbance UV-visible</i> | 134 |
| II.2.2.2. <i>Spectroscopie Raman</i> | 136 |
| II.2.2.3. <i>Spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES)</i> | 137 |
| II.2.3. DIFFUSION DES RAYONS X AUX PETITS ANGLES (SAXS) | 139 |
| II.2.4. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION (MET)..... | 143 |
| II.3. CARACTERISATION DES DEPOTS DE RESONATEURS OPTIQUES..... | 145 |
| II.3.1. TECHNIQUES DE MICROSCOPIE | 145 |
| II.3.1.1. <i>Microscopie optique</i> | 145 |
| II.3.1.2. <i>Microscopie électronique à balayage (MEB)</i> | 145 |
| II.3.1.3. <i>Microscopie à force atomique (AFM)</i> | 148 |
| II.3.2. MICROSPECTROPHOTOMETRIE | 149 |
| II.4. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES | 151 |

CHAPITRE III : FABRICATION DE CLUSTERS EN DISPERSION.....153

| | |
|--|------------|
| III.1. INTRODUCTION..... | 154 |
| III.2. FORMULATION ET SECHAGE DES EMULSIONS | 155 |
| III.2.1. PARAMETRES DE FORMULATION | 155 |
| III.2.2. PROCEDE DE SECHAGE..... | 159 |
| III.3. FABRICATION DE CLUSTERS DE NANOPARTICULES D'AG-PVP..... | 160 |
| III.3.1. PREPARATION DES DISPERSIONS DE NANOPARTICULES INDIVIDUELLES | 160 |
| III.3.2. ELABORATION DES CLUSTERS | 167 |
| III.4. FABRICATION DE CLUSTERS DE NANOPARTICULES D'AG-PEG..... | 184 |
| III.4.1. REMPLACEMENT DE LA PVP PAR DU PEG..... | 184 |
| III.4.2. SYNTHESE DES CLUSTERS..... | 191 |
| III.5. ETUDE OPTIQUE DES CLUSTERS D'AG-PVP ET D'AG-PEG | 196 |
| III.5.1. DETERMINATION DE LA PRESENCE DE MAGNETISME OPTIQUE | 196 |
| III.5.2. MISE EN EVIDENCE D'UNE DIFFUSION DIRECTIONNELLE DE LA LUMIERE | 206 |
| III.5.3. COMPARAISON DES PROPRIETES OPTIQUES DE CLUSTERS D'ARGENT ET DE CLUSTERS D'OR..... | 219 |
| III.6. CONCLUSION..... | 224 |
| III.7. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES | 225 |

| | |
|--|------------|
| CHAPITRE IV : DEPOTS DE RESONATEURS OPTIQUES | 229 |
| IV.1. INTRODUCTION | 230 |
| IV.2. DEPOT DE CLUSTERS PREALABLEMENT SYNTHETISES..... | 231 |
| IV.2.1. SEDIMENTATION D'UN METAFLEUIDE | 231 |
| IV.2.2. AUTO-ASSEMBLAGE DE CLUSTERS A L'INTERFACE LIQUIDE-LIQUIDE..... | 233 |
| IV.2.2.1. <i>Choix des fluides permettant de créer une interface liquide-liquide</i> | 233 |
| IV.2.2.2. <i>Dispositif expérimental</i> | 236 |
| IV.2.2.3. <i>Essais de dépôts</i> | 237 |
| IV.3. ÉLABORATION ET DEPOT SIMULTANES DE RESONATEURS OPTIQUES | 242 |
| IV.3.1. PARAMETRES DE CREATION ET DE SECHAGE DES EMULSIONS SUR UN SUBSTRAT | 242 |
| IV.3.1.1. <i>Formulation des émulsions</i> | 242 |
| IV.3.1.2. <i>Procédé de séchage</i> | 244 |
| IV.3.1.3. <i>Choix et préparation du substrat</i> | 245 |
| IV.3.1.4. <i>Essais préliminaires et optimisation de la méthode</i> | 249 |
| IV.3.1.5. <i>Optimisation des dépôts finaux</i> | 254 |
| IV.3.2. SURFACES RECOUVERTES DE CLUSTERS D'ARGENT..... | 260 |
| IV.3.2.1. <i>Elaboration des dépôts</i> | 260 |
| IV.3.2.2. <i>Etude de l'arrangement final des surfaces</i> | 262 |
| IV.3.2.3. <i>Analyse des clusters individuels</i> | 271 |
| IV.3.2.4. <i>Caractérisation optique des films 2D de résonateurs</i> | 278 |
| IV.3.3. ASSEMBLAGE ET DEPOT DE RESONATEURS SUR UN SUBSTRAT TEXTURE | 284 |
| IV.4. CONCLUSION | 288 |
| IV.5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES..... | 289 |
| | |
| CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES..... | 291 |

Liste des Figures

Figure 1.1 : (a) Représentation schématique d'une onde électromagnétique ; (b) Classification des ondes électromagnétiques en fonction de leur longueur d'onde. 30

Figure 1.2 : (a) Diagramme représentant les différents types de matériaux en fonction de la valeur de la partie réelle de leur permittivité électrique ϵ_r' et de leur perméabilité magnétique μ_r' . La ligne rouge pleine représente les matériaux non magnétiques avec $\mu_r' = 1$. (b) À gauche, illustration d'un matériau « classique » dont la réponse optique effective et les valeurs ϵ_r et μ_r dépendent de la réponse des atomes ; à droite, illustration d'un métamatériau où la réponse optique effective et les valeurs ϵ_r et μ_r dépendent de la réponse des résonateurs. 33

Figure 1.3 : Exemples de métamatériaux structurés en 3D : (a) Métamatériau à indice négatif à double filet avec plusieurs couches. (b) Métamatériau « stéréo » ou chiral. (c) Métamatériau hyperbolique. (d) Métamatériau métal-diélectrique stratifié composé de guides d'ondes plasmoniques couplés permettant un n négatif non dépendant de l'angle pour des fréquences particulières. (e) Résonateurs à anneaux fendus orientés dans les 3 directions. (f) Structure métamatérielle connectée à symétrie cubique et à indice négatif. (g) Métamatériau magnétique aux fréquences visibles correspondant à un assemblage de clusters métalliques. (h) Métamatériau diélectrique d'indice négatif composé de deux séries de sphères diélectriques à haut indice de réfraction arrangées en réseau cubique simple [20]. 34

Figure 1.4 : Illustration du principe de réfraction négative (à droite) et comparaison avec une réfraction positive classique (à gauche). 34

Figure 1.5 : (a) Métamatériau 3D à indice de réfraction négatif, composé d'un réseau de couches de résonateurs à anneaux fendus et de fils de cuivre intercalés [21]. (b) Métamatériau 3D à indice de réfraction négatif composé de résonateurs à anneaux fendus et de fils de cuivre déposés par lithographie sur les faces opposées d'une carte de circuit imprimé, coupées puis assemblées pour former un réseau imbriqué [2]. 36

Figure 1.6 (a) Schéma du dispositif expérimental d'un super-lentille : l'image à reproduire est gravée sur une couche de chrome (Cr) de 50 nm d'épaisseur, séparée d'un film d'argent de 35 nm d'épaisseur par une couche de polymère de 40 nm d'épaisseur. L'image de l'objet est enregistrée par une couche photosensible située de l'autre côté de la lentille d'argent. (b) 1 : image de l'objet à reproduire (la largeur des traits dessinant le mot « NANO » est de 40 nm) ; 2 : image AFM de la reproduction obtenue avec la super lentille ; 3 : image AFM de la reproduction obtenue sans la super lentille [27]. 37

Figure 1.7 : (a) Réseau concentrique de résonateurs à anneaux fendus permettant d'obtenir une « cape d'invisibilité » active dans le domaine des micro-ondes [36]. (b) et (c) Schémas illustrant le principe de camouflage optique reposant sur la déviation des ondes électromagnétiques dans la « cape d'invisibilité » autour de l'objet à dissimuler [30,33]. (d) et (e) Données expérimentales représentant la propagation d'une onde électromagnétique au voisinage d'un objet nu ou recouvert d'une « cape d'invisibilité », respectivement [29]. 38

Figure 1.8 : (a) Illustration du principe de Huygens-Fresnel montrant la propagation graduelle d'une onde plane à partir de l'excitation d'ondes sphériques secondaires. (b) Exemple du principe de Huygens-Fresnel permettant d'expliquer le phénomène de réfraction. (c) Exemple du principe de Huygens-Fresnel adapté au cas d'une surface présentant un remodelage aléatoire du front d'onde [46]. 40

Figure 1.9 : Diagrammes de rayonnement en 3D des premiers multipôles, sous une onde plane incidente polarisée en e_x . Les coupes 2D bleues (rouges) montrent le motif de rayonnement dans le plan électrique (magnétique). L'orientation du champ électromagnétique est indiquée par les flèches bleues et rouges dans les directions avant ($\theta = 0^\circ$) et arrière ($\theta = 180^\circ$) [46]. 43

Figure 1.10 : Illustration du phénomène résonance de plasmon de surface localisé. 45

Figure 1.11 : (1) Images de microscopie électronique à balayage (en haut), images en champ sombre (au milieu) et spectres en champ sombre de plusieurs nanoparticules métalliques. De gauche à droite, les formes sont un bâtonnet, un disque et deux triangles de différentes dimensions. La barre d'échelle de la figure du haut est de 300 nm [65]. (2) (A-D) Images de microscopie électronique à transmission (MET) de nanoparticules triangulaires d'Ag dont la netteté des pointes diminue. Les angles vifs des triangles de (A) ont été arrondis jusqu'à ce que les particules aient une forme de sphère (D). (E) La

| | |
|--|----|
| diminution de la netteté des coins est corrélée à un décalage vers le bleu des spectres d'extinction des nanoparticules [66]. | 48 |
| Figure 1.12 : Vues rapprochées d'Images prises en microscopie en champ sombre (i) et en microscopie électronique à balayage (ii) de nanoparticules sphériques de silicium de tailles comprises entre 100 et 200 nm [70]. | 50 |
| Figure 1.13 : a) Photographie et (b) image de microscopie électronique à balayage (MEB) d'une lentille optique à fort contraste d'indice de réfraction, fondé sur des entremêlements de nano-piliers de silicium de différentes dimensions [74]. (c) Image MEB d'une portion de méta-lentille formée de nano-piliers de silicium dont les diamètres contrôlent la phase de la lumière [75]. | 51 |
| Figure 1.14 : (a) Image en microscopie électronique à balayage (MEB) d'une portion de méta-lentille composée de nano-bâtonnets diélectriques de mêmes géométries mais orientés graduellement sur le substrat. La barre d'échelle est de 300 nm [6]. (b) Image MEB d'une autre méta-lentille plate composée de résonateurs plasmoniques en forme de « V » [47]. | 55 |
| Figure 1.15 : (a) Schéma d'un dispositif holographique basé sur l'utilisation d'une métasurface comportant une distribution périodique de nano-bâtonnets plasmoniques. Lorsque cette métasurface est illuminée par un faisceau incident circulairement polarisé (converti d'un faisceau incident linéairement polarisé par une lame demi-onde (QWP)), elle réfléchit un faisceau qui forme l'image holographique dans le champ lointain [80]. (b) Illustration d'un méta-hologramme multicolore, composé d'un arrangement de nano-bâtonnets d'aluminium qui produisent les images R, G et B à 405, 532 et 658 nm respectivement [81]. | 53 |
| Figure 1.16 : Quelques applications des métasurfaces : (a) Surface laissant passer sélectivement des fréquences ; (b) Surface stoppant sélectivement des fréquences ; (c) Surface de haute impédance ; (d) Absorbant parfait à bande étroite ; (e) Polariseur à torsion ; (f) Surface laissant passer sélectivement des ondes de polarisation circulaire main droite ; (g) Convertisseur de polarisation linéaire vers circulaire ; (h) Antenne à onde de fuite 2D avec motif de faisceau conique ; (i) Réseau de transmission focalisant ; (j) Réseau de réflexion focalisant ; (k) Lentille de Luneburg plate ; (l) Hologramme [3]. | 54 |
| Figure 1.17 : Modes de résonance (a) dipolaire électrique et (b) dipolaire magnétique induit au sein d'un cluster de nanoparticules métalliques plasmoniques [99]. | 56 |
| Figure 1.18 : Différents exemples de nano-résonateurs optiques présentant un magnétisme artificiel dans le domaine du visible : (a) Nano-sphère homogène diélectrique de grand indice de réfraction ; (b) Cluster dense de nanoparticules plasmoniques ; (c) Nanoparticule hybride de type « cœur-écorce » ; (d) Nanoparticule hybride de type « framboise » ; (e) Nanoparticule hybride de type « dodécapode » [90,92,96]. | 58 |
| Figure 1.19 : (a) Simulation de l'efficacité totale de diffusion d'un cluster dense de nanoparticules d'or de 160 nm de rayon. Les contributions dipolaires électrique et magnétique qui la composent se chevauchent et sont égales sur une gamme de longueurs d'onde allant de 300 à 650 nm environ. L'encart situé sous le graphique montre qu'à ce domaine de résonance correspond une efficacité de diffusion de la lumière vers l'avant de quasiment 100 % [92]. (b) Illustration du phénomène d'interférences constructives dans une direction et d'interférences destructives dans la direction opposée, lié à la superposition d'un dipôle électrique et d'un dipôle magnétique oscillant en phase à la même fréquence [101]. | 59 |
| Figure 1.20 : Représentation schématique du procédé de gravure par faisceau d'ions focalisés : (a) substrat revêtu d'un masque obtenu par lithographie ; (b) gravure ionique anisotrope focalisée dans les zones nues du masque ; (c) substrat final gravé après retrait du masque. | 61 |
| Figure 1.21 : (i) Schéma du procédé d'impression laser femto seconde de nanoparticules de silicium (Si). Un wafer de silicium sur isolant est utilisé comme cible pour transférer des nanoparticules sphériques de Si depuis une couche de silicium cristallin de 50 nm vers un substrat receveur transparent en verre. (ii) Mise en évidence de la relation de dépendance entre le diamètre des nanoparticules et l'énergie du pulse laser. (a) Images MEB de nanoparticules fabriquées avec des énergies de pulse laser légèrement différentes. Chaque ligne, du haut vers le bas, correspond à une augmentation de cette énergie environ égale à 0.1 nJ en démarrant à 5 nJ. La barre d'échelle vaut 300 nm. (b) Mise en évidence par des images de microscopie en champ sombre des variations de réponse optique des nanoparticules générées. La barre d'échelle vaut 5 μ m. Adapté de [68]. | 62 |
| Figure 1.22 : Illustration d'une surface nano-structurée grâce à l'utilisation d'un masque colloïdal. (a) Schéma du réseau hexagonal compact de nano-sphères servant de masque pour le dépôt ; (b) Image | |

| | |
|--|----|
| de microscopie à force atomique d'une surface finale obtenue après dépôt d'un film métallique et retrait du masque colloïdal, correspondant à un réseau régulier de nano-triangles [113]. | 64 |
| Figure 1.23 : Schéma des différentes étapes du procédé d'auto-assemblage assisté par une matrice. Adapté de [115]. | 65 |
| Figure 1.24 : Images MEB de métasurfaces élaborées par auto-assemblage assisté par une matrice, de dispersions colloïdales de (A) nano-sphères d'or organisées en pyramides ; (B) nano-bâtonnets d'or organisés en clusters carrés ; (C) et (D) nano-bâtonnets d'or organisés en clusters sphéroïdes dont les dimensions sont sub-micrométriques ($\approx 200 - 300$ nm de diamètre) [115,124]. | 66 |
| Figure 1.25 : Schéma illustrant le principe général du dépôt par assemblage capillaire [117]. | 67 |
| Figure 1.26 : Images MEB (a) d'agrégats de nanoparticules polyédriques de différentes architectures obtenus par le procédé d'auto-assemblage assisté par la capillarité [117] ; (b) d'agrégats en formes d'anneaux de nanoparticules sphériques, auto-assemblées par capillarité sur un substrat recouvert d'une matrice polymère. Après le retrait de ce dernier, par dissolution dans de l'éthanol, les agrégats sont toujours présents et organisés en un réseau régulier sur le substrat [129]. | 68 |
| Figure 1.27 : Schémas du principe d'auto-assemblage de particules par évaporation d'une goutte de dispersion colloïdale déposée sur (a) un substrat entièrement « supersolvophobe » [137] et (b) un substrat solvophobe présentant des motifs solvophiles [120]. | 69 |
| Figure 1.28 : Schéma illustrant le procédé d'auto-assemblage par encapsulation dans des gouttes d'émulsion. | 73 |
| Figure 1.29 : (a) Graphique issu de mesures en spectroscopie infrarouge à réflexion totale atténuée, représentant l'évolution de la fraction volumique d'eau à l'intérieur de gouttes d'émulsion et sa quasi disparition en fonction du temps d'évaporation [162] ; (b) Distributions normalisées des rayons de gouttes initiales d'émulsion (triangles noirs) et des clusters finaux de nanoparticules d'or obtenus après leur évaporation (points rouges), déterminées par mesures granulométriques et de diffusion dynamique de la lumière, respectivement [155]. | 74 |
| Figure 1.30 : Images obtenues en cryo-MET, à différents angles d'observation, de clusters ordonnés d'or élaborés par la voie de l'auto-assemblage à l'intérieur de gouttes d'émulsion qui s'évaporent. La barre d'échelle vaut 100 nm. Les schémas situés au-dessus représentent la façon dont le film de dispersion de clusters a été incliné pour les observations [155]. | 74 |
| Figure 1.31 : (a) Evolution de l'arrangement des nanoparticules dans une goutte d'émulsion en fonction de leur fraction volumique ; (b) Représentation schématique d'une nanoparticule recouverte de molécules de ligand et de ses paramètres dimensionnels [168]. | 76 |
| Figure 1.32 : (a-b) Configuration structurelle des clusters selon le nombre de nanoparticules qu'ils contiennent et comparaison d'images MEB ou MET avec un modèle théorique pour (a) $N < 15$ [169] et (b) $N > 40$ [170]. (c) Images MEB, à gauche, et agrandissement, à droite, de sphères de polymère auto-assemblées en émulsion avec $N \gg 1000$, montrant un empilement hexagonal des nano-sphères en surface [164]. | 79 |
| Figure 1.33 : Représentations schématiques des types de structures pouvant être obtenues à partir de nanoparticules confinées dans des gouttes d'émulsion en fonction de leur « solvophilicité » : (a) Structure de type capsule ou écorce et (b) Structure de type cluster dense [160]. | 80 |
| Figure 1.34 : Représentation schématique d'un dispositif d'assemblage convectif assisté par une pompe reliée à une seringue, utilisé pour l'obtention de couches de nanoparticules d'argent [177]. | 84 |
| Figure 1.35 : (A) Représentation schématique du procédé Langmuir-Blodgett et (B) Image MEB d'une monocouche de colloïdes formée grâce à cette méthode de dépôt [116]. | 86 |
| Figure 1.36 : (a) Représentation schématique du procédé d'assemblage de particules à l'interface air-liquide confiné dans un anneau en téflon : la suspension colloïdale est dispersée à l'interface air-liquide puis la cuve est vidée ; (b) Image MEB de particules de PS de diamètre $D = 300$ nm assemblées en un réseau hexagonal compact grâce à cette méthode ; (c) Image MEB d'un réseau binaire de particules de PS formé avec cette méthode à partir d'une suspension contenant deux distributions de tailles de particules : $D = 200$ nm et $1 \mu\text{m}$ [179]. | 86 |
| Figure 1.37 : (a) Représentation schématique de la méthode de dépôt de films colloïdaux assemblés à l'interface liquide-liquide et (b) Image MET d'un film de nanoparticules d'or élaboré par la méthode de l'assemblage à l'interface liquide-liquide. La barre d'échelle vaut 50 nm [182]. | 88 |
| Figure 1.38 : En haut, images de dispersions de nano-sphères de silicium de différents diamètres dont la moyenne et l'écart-type sont indiqués en-dessous. En bas, spectres d'extinction des dispersions, obtenues en spectroscopie UV-visible [189]. | 90 |

| | |
|---|-----|
| Figure 1.39 : Spectres expérimentaux de l'extinction de dispersions de cluster de nanoparticules d'argent dont le diamètre augmente et comparaison avec les nanoparticules d'argent isolées initiales dont l'extinction correspond à la courbe noire [153]. | 91 |
| Figure 1.40 : (a-c) Vues rapprochées (i) en microscopie champ sombre et (ii) en MEB de nanoparticules uniques de silicium de différents diamètres. (iii) Spectres expérimentaux de diffusion en champ sombre des nanoparticules représentées en (i) et (ii) au-dessus [70]. | 92 |
| Figure 1.41 : Etude par spectroscopie à perte d'énergie des électrons d'un nano-prisme triangulaire d'argent asymétrique, de 78 nm de côté. (a) Cartographie en amplitude des modes plasmoniques dominant aux coins de la nanoparticule, dont le contour est représenté par la ligne blanche. L'échelle de couleur est en unités arbitraires. (b) Spectres acquis aux trois angles de la nanoparticule par spectroscopie à perte d'énergie des électrons [192]. | 92 |
| Figure 1.42 : (a) Spectre d'extinction simulé de clusters de nanoparticules d'argent sphériques de différents diamètres ; (b) Contribution du moment dipolaire magnétique à la section efficace de diffusion des clusters simulés en (a) ; (c) Contribution des moments multipolaires (p : dipôle électrique ; m : dipôle magnétique ; Q : quadripôle électrique) à la section efficace de diffusion totale d'un cluster de 75 nm de diamètre numériquement simulé [153]. | 93 |
| Figure 1.43 : Représentations schématiques détaillées des modes de mesure de diffusion de la lumière vers l'avant (à gauche) et vers l'arrière (à droite) à partir d'un dispositif de spectroscopie couplée à un microscope en champ sombre [67]. | 94 |
| Figure 1.44 : Intensité de la lumière diffusée par une dispersion de clusters de type « framboise », composés de satellites d'argent assemblés autour d'un cœur diélectrique, en polarisation transverse et axiale, en fonction de l'angle de polarisation incidente φ [59]. | 95 |
| Figure 1.45 : Rapport de la diffusion axiale A_H sur la diffusion transverse A_V d'une dispersion de particules de type « framboise » en fonction de la longueur d'onde. Les lignes sont des simulations numériques effectuées pour différents nombres de satellites. Les cercles correspondent à la mesure expérimentale de la dispersion. L'encart représente la diffusion transverse (cercles rouges) et axiale (triangles bleus) mesurées à 530 nm et les lignes solides sont des fit de fonctions \sin^2 et \cos^2 , respectivement [88]. | 96 |
| Figure 1.46 : (a) et (b) Spectres de transmission vis-PIR de monocouches de sphères de SiO_2 de différents diamètres (545 nm en noir, 730 nm en rouge et 990 nm en bleu) [180] ; (c) Spectres d'extinction de films de nanoparticules d'argent déposés sur un substrat de silice, d'épaisseurs variées puisque analysés à différents temps de déposition : 1 min, 4 min, 7 min et 10 min [198]. | 98 |
| Figure 2.1 : Schéma présentant le procédé de dépôt hydrolytique de molécules de silane sur un substrat [4]. | 115 |
| Figure 2.2 : Capture d'écran du logiciel Windrop 2013 utilisé pendant une mesure d'angle de contact statique dans l'air d'une goutte d'eau sur un substrat silanisé. La photographie de gauche présente deux barres verticales et une barre horizontale bleues représentant les angles de contact formés entre le substrat et la goutte, à sa gauche et à sa droite. La valeur de ces angles est tracée en temps réel sur le graphique présenté sous les photographies, où la courbe verte représente la valeur de l'angle gauche (103.5°) et la courbe violette celle de l'angle droit (104°). | 116 |
| Figure 2.3 : Schémas illustrant l'allure de résultats de mesures dynamiques de l'angle de contact formé entre une goutte et un substrat. (a) cas d'un substrat homogène idéal, sans défaut de surface. (b) Cas d'un substrat inhomogène, présentant des défauts de surface sur lesquels la goutte reste épinglée au fur et à mesure de son avancée ou de son recul. | 117 |
| Figure 2.4 : Représentation schématique de la surface texturée obtenue après le procédé de lithographie – gravure appliqué sur une couche de résine positive d' $\approx 5 \mu\text{m}$ d'épaisseur, déposée sur une lamelle de verre servant de substrat. Le motif formé est composé de cavités carrées de 10 μm de côté et de 5 μm d'épaisseur, séparées les unes des autres par 5 μm de résine. | 118 |
| Figure 2.5 : Images de microscopie optique d'un substrat texturé, correspondant à une lamelle de verre recouverte d'une couche de résine ayant subi un procédé de lithographie – gravure. Le motif obtenu correspond à un ensemble de cavités carrées de 10 μm de côté et de 5 μm de profondeur, régulièrement espacées par des parois de 5 μm de large. | 119 |
| Figure 2.6 : Représentation schématique d'un dispositif de granulométrie laser [3]. | 120 |
| Figure 2.7 : Représentations schématiques du rayon hydrodynamique moyen de particules, prenant en compte (a) la couche d'hydratation d'une particule chargée et (b) l'écorce polymérique d'une particule stabilisée par un ligand [6]. | 121 |

| | |
|---|-----|
| Figure 2.8 : Schéma illustrant les différences de fluctuations d'intensité de la lumière diffusée dans le temps entre des grandes particules et des petites particules dispersées dans un liquide. | 122 |
| Figure 2.9 : A gauche, graphique représentant la fluctuation de l'intensité de la lumière diffusée par une particule en fonction du temps, dont le traitement des données permet d'obtenir, à droite, une courbe d'autocorrélation. Une corrélation parfaite correspond à $y = 1$ et l'absence de corrélation à $y = 0$ [3]. | 123 |
| Figure 2.10 : Représentation schématique du dispositif de diffusion statique de la lumière résolue en angle et en polarisation. P1 et P2 sont les polariseurs large bande ; PH1 et PH2 sont des pinholes ; L1 et L2 sont des lentilles ; θ est l'angle de diffusion, variant de 20° à 160° ; μ SP est le spectrophotomètre. | 126 |
| Figure 2.11 : (a) Intensité de la lumière diffusée par des clusters d'argent, polarisée parallèlement au plan de diffusion (carrés rouges) et perpendiculairement au plan de diffusion (carrés noirs) en fonction de l'angle de polarisation du faisceau incident φ , à la longueur d'onde $\lambda = 550$ nm et à un angle de diffusion $\theta = 90^\circ$. Les lignes sont les courbes théoriques des fonctions $BVH + AVH \sin^2\varphi$ (ligne rouge) et $BVV + AVV \cos^2\varphi$ (ligne noire). (b) Valeurs expérimentales de σ_{VV} (section efficace de diffusion en polarisation perpendiculaire au plan de diffusion) et de σ_{VH} (section efficace de diffusion en polarisation parallèle au plan de diffusion), en fonction de la longueur d'onde λ , à $\theta = 90^\circ$, d'une suspension de clusters de nanoparticules d'argent. (c) Rapport expérimental σ_{VH}/σ_{VV} en fonction de la longueur d'onde λ , à $\theta = 90^\circ$, pour cette même suspension. | 130 |
| Figure 2.12 : Valeurs expérimentales du rapport AVH/AVV de nano-sphères de polystyrène (losanges noirs) et courbe théorique de la fonction $\cos^2\theta$ (ligne rouge) en fonction de l'angle de diffusion θ | 131 |
| Figure 2.13 : Représentation schématique du mode de calcul, par intégration des données expérimentales, de l'efficacité de diffusion Q_{diff} de clusters de particules pour une longueur d'onde donnée. | 134 |
| Figure 2.14 : Spectres d'absorbance UV-visible normalisée (a) d'une dispersion aqueuse de nano-sphères d'argent stabilisées par du PVP et de rayon $R = 12$ nm ; (b) d'une dispersion aqueuse de nano-sphères d'or stabilisées par du PEG et de rayon $R = 6.5$ nm. | 135 |
| Figure 2.15 : Diagramme des niveaux d'énergie impliqués dans la diffusion Rayleigh, la diffusion Raman Stokes et la diffusion Raman Anti Stokes. ν_0 est la fréquence de la lumière incidente, h est la constante de Planck. | 137 |
| Figure 2.16 : Représentation schématique des différentes étapes d'une analyse menée par ICP-OES. | 139 |
| Figure 2.17 : Représentation schématique d'un dispositif de SAXS [17]. | 140 |
| Figure 2.18 : Exemple de signal SAXS d'une dispersion de clusters de nanoparticules, présentant un facteur de forme $P(q)$ et un facteur de structure $S(q)$ dont l'intensité maximale se situe à la position q^* | 143 |
| Figure 2.19 : Représentation schématique du procédé de préparation d'échantillons permettant d'observer l'intérieur des clusters. À gauche, bloc de résine dans lequel sont dispersés les clusters. À droite, section de quelques dizaines de nm d'épaisseur réalisée dans ce bloc avec un ultramicrotome et image de MET à faible grossissement de l'une des sections réalisées, permettant de visualiser des clusters « tranchés ». | 145 |
| Figure 2.20 : Représentation d'un diagramme de Voronoï, où les points noirs présents dans chaque polygone peuvent être comparés aux clusters présents sur les substrats. | 147 |
| Figure 2.21 : Représentation schématique d'un microspectrophotomètre | 150 |
| Figure 3.1 : (a) Evolution de la distribution de tailles des gouttes d'émulsion eau-dans-dodécane en fonction de la concentration massique en tensioactif DOWSIL 5225C dans l'huile ; (b) Evolution du mode de ces distributions de tailles en fonction de la concentration en tensioactif. | 156 |
| Figure 3.2 : (a) Evolution au cours du temps du diamètre moyen des gouttes d'émulsions formulées avec différentes concentrations en tensioactif ; (b) Evolution au cours du temps de la distribution de tailles des gouttes de l'émulsion formulée avec 10% massique de tensioactif. | 157 |
| Figure 3.3 : Evolution du diamètre moyen des gouttes d'une émulsion formulée avec 10% massique de tensioactif en fonction du temps d'émulsification. | 159 |
| Figure 3.4 : Images issues d'observations au microscope électronique en transmission d'une dispersion de nanoparticules d'Ag-PVP dans l'eau, séchée sur une grille, avant lavage (a) et après lavage (b). Les encarts sont des détails, correspondant à des observations effectuées à plus fort grandissement. | 162 |
| Figure 3.5 : (a) Distribution de tailles du cœur métallique des nanoparticules d'Ag-PVP, obtenue d'après les observations de MET ; (b) Signal SAXS expérimental d'une dispersion de nanoparticules d'Ag-PVP (points gris) et courbe théorique (ligne rouge) du facteur de forme de sphères homogènes | |

| | |
|---|-----|
| polydisperses, ajustée au signal expérimental pour une distribution gaussienne avec $R_0 = 11.1$ nm et $\sigma = 1.6$ nm. | 163 |
| Figure 3.6 : Spectres d'absorbance UV-visible normalisée d'une dispersion initiale de nanoparticules d'Ag-PVP individuelles (en bleu foncé) et de la même dispersion après le procédé de lavage et de concentration (en bleu clair). | 165 |
| Figure 3.7 : Section efficace d'extinction expérimentale (courbe bleue) et théorique (pointillés rouges) d'une dispersion dont la fraction volumique en nano-sphères d'Ag-PVP est ajustée à 2.6×10^{-5} | 166 |
| Figure 3.8 : Photographies d'une dispersion initiale de nanoparticules d'Ag-PVP individuelles (à gauche) et de la dispersion finale de clusters qui a été obtenue après émulsification de cette-dernière et évaporation de la phase aqueuse (à droite). | 169 |
| Figure 3.9 : Spectres d'absorbance UV-visible normalisée d'une dispersion initiale de nanoparticules individuelles (en bleu clair) et des clusters élaborés à l'issue de l'émulsification de cette dernière et du séchage des gouttes d'émulsion (en bleu foncé). | 169 |
| Figure 3.10 : Simulations numériques des parties réelles des coefficients de Mie dipolaire électrique (a_1 , ligne noire), dipolaire magnétique (b_1 , ligne rouge), quadripolaire électrique (a_2 , ligne bleue), quadripolaire magnétique (b_2 , ligne verte), octupolaire électrique (a_3 , ligne violette) et octupolaire magnétique (b_3 , ligne orange) de clusters sphériques de rayon $R = 80$ nm, en fonction de leur fraction volumique finale de nanoparticules d'argent, de rayon égal à 12 nm. | 170 |
| Figure 3.11 : Simulations numériques des parties réelles des coefficients de Mie dipolaire électrique (a_1 , ligne noire), dipolaire magnétique (b_1 , ligne rouge), quadripolaire électrique (a_2 , ligne bleue), quadripolaire magnétique (b_2 , ligne verte), octupolaire électrique (a_3 , ligne violette) et octupolaire magnétique (b_3 , ligne orange) de clusters sphériques de nanoparticules d'argent (de rayon égal à 12 nm) dont la fraction volumique est de 0.3, en fonction de leur rayon R | 171 |
| Figure 3.12 : Distributions de tailles des gouttes d'une émulsion initiale contenant une dispersion aqueuse de nanoparticules d'Ag-PVP (déterminée par granulométrie laser, losanges noirs) et des clusters issus du séchage de cette émulsion (déterminée par DLS, points bleus). | 173 |
| Figure 3.13 : (a) Valeurs du rayon hydrodynamique moyen R_0 des clusters finaux mesuré par DLS en fonction de la fraction volumique initiale $\Phi_{i,exp}$ en nanoparticules d'Ag-PVP dans la phase aqueuse ; (b) Valeurs du rayon hydrodynamique moyen R_0 des clusters finaux mesuré par DLS en fonction du diamètre moyen $\langle D_{goutte} \rangle$ des gouttes initiales des émulsions ayant servi à les synthétiser, mesuré par granulométrie laser. | 174 |
| Figure 3.14 : Images obtenues par MET de clusters issus du séchage de gouttes d'émulsions initiales formulées avec une phase aqueuse contenant différentes fractions volumiques de nanoparticules d'argent : (a) PVP-6, $\Phi_{i,exp} = 2.8 \times 10^{-5}$; (b) PVP-7, $\Phi_{i,exp} = 3.2 \times 10^{-5}$; (c) PVP-11, $\Phi_{i,exp} = 5.5 \times 10^{-5}$; (d) PVP-12, $\Phi_{i,exp} = 6.5 \times 10^{-5}$ | 177 |
| Figure 3.15 : Images MET de clusters issus de deux émulsions initiales différentes, ayant été formulées avec la même fraction volumique de nanoparticules d'Ag-PVP dans la phase aqueuse $\Phi_{i,exp} = 2.6 \times 10^{-5}$. (a) Clusters PVP-4, sphériques et denses, $R_0 = 88$ nm ; (b) Agrégats PVP-4-bis, de forme et de densité plus aléatoires, $R_0 = 177$ nm. | 178 |
| Figure 3.16 : Images de MET de dispersions de clusters d'Ag-PVP présentant (a) une grande nappe grise entourant les nanoparticules et attribuée à la présence de chaînes de ligand et/ou de molécules de tensioactif (PVP-10) ; (b) des nanoparticules individuelles d'Ag-PVP dispersées dans la phase organique (PVP-5). | 179 |
| Figure 3.17 : Spectres SAXS de clusters réalisés à partir d'émulsions formulées avec différentes fractions volumiques initiales en nanoparticules d'Ag-PVP dans la phase aqueuse : (a) 2.6×10^{-5} (PVP-4, points bleus foncés), 2.8×10^{-5} (PVP-6, points bleus) et 4.3×10^{-5} (PVP-10, points bleus clairs) ; (b) 3.6×10^{-5} (PVP-9-bis, points violets clairs), 6.5×10^{-5} (PVP-12, points violets) et 5.5×10^{-5} (PVP-11, points violets foncés). Sur chaque graphique est aussi représenté le signal SAXS de nanoparticules d'Ag-PVP individuelles (points gris) ainsi que la courbe du facteur de forme théorique associé (points rouges) déjà présentés en Figure 3.5 (b). Les courbes ont été décalées verticalement pour plus de clarté. | 180 |
| Figure 3.18 : Images MET de coupes (60 nm d'épaisseur) de clusters de nanoparticules de la dispersion Ag-PVP-12 ayant (a) une structure interne dense et homogène ou (b) une faible densité de nanoparticules d'Ag-PVP et des inhomogénéités telles que des zones de lacunes de nanoparticules. | 181 |
| Figure 3.19 : Représentation du graphique de Kratky adapté du signal SAXS de la dispersion de clusters PVP-4. La valeur de q^* associée au facteur de structure est de $0.27 \pm 2.1 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$ | 182 |

| | |
|---|-----|
| Figure 3.20 : (a) Représentation schématique d'une nanoparticule d'argent stabilisée par des molécules de PVP, adsorbées à sa surface sur leur longueur ; (b) Représentation schématique d'une nanoparticule d'argent stabilisée par des molécules de PEG, greffées à sa surface par leur groupement –SH terminal. | 185 |
| Figure 3.21 : Spectres Raman de nanoparticules d'argent recouvertes de chaînes de ligand de différentes natures et longueurs : Ag-PVP (courbe bleue), Ag-PEG-800-2 (courbe rose), Ag-PEG-2000 (courbe rouge) et Ag-PEG-6000 (courbe rouge foncée). Les différents spectres sont décalés verticalement pour plus de clarté. | 186 |
| Figure 3.22 : (a) Evolution du rayon hydrodynamique moyen des nanoparticules d'argent individuelles avant (Ag-PVP lavées) et après (Ag-PEG lavées) le procédé d'échange de ligand pour la dispersion Ag-PEG-2000 ; (b) Evolution du rayon hydrodynamique moyen des nanoparticules d'Ag-PEG en fonction de la longueur / masse molaire des chaînes de ligand (800 g.mol ⁻¹ en rose, 2000 g.mol ⁻¹ en rouge et 6000 g.mol ⁻¹ en rouge foncé). | 188 |
| Figure 3.23 : Spectres d'absorbance UV-visible normalisée d'une dispersion initiale de nanoparticules d'Ag-PVP lavées (en bleu) et de la même dispersion après le procédé d'échange de ligand impliquant des molécules de mPEG-SH de 2000 g.mol ⁻¹ (en rouge). | 190 |
| Figure 3.24 : Evolution du rayon hydrodynamique moyen R_0 des clusters finaux d'Ag-PEG-800 (points roses), d'Ag-PEG-2000 (point rouge) et d'Ag-PEG-6000 (point rouge foncé), mesuré par DLS, en fonction de la fraction volumique initiale $\Phi_i exp$ en nanoparticules. | 191 |
| Figure 3.25 : Images obtenues par MET de clusters issus du séchage d'émulsions initiales formulées avec une phase aqueuse contenant une fraction volumique en nanoparticules d'Ag-PEG de (a) 1.8×10^{-6} (Ag-PEG-800-1) ; (b) 1.7×10^{-5} (Ag-PEG-800-2-bis) ; (c) 3.6×10^{-5} (Ag-PEG-2000) ; (d) 2.9×10^{-5} (Ag-PEG-6000). | 192 |
| Figure 3.26 : Spectres SAXS de clusters élaborés avec des nanoparticules d'argent stabilisées par des chaînes de mPEH-SH de différentes longueurs : 800 g.mol ⁻¹ (points roses clairs), 2000 g.mol ⁻¹ (points roses) et 6000 g.mol ⁻¹ (points rouges foncés). Le signal SAXS de nanoparticules d'Ag-PEG-800 individuelles est également représenté (point gris) ainsi que le facteur de forme associé (points rouges) permettant de définir le rayon du cœur des nanoparticules $R = 12 \pm 2$ nm. Les courbes ont été décalées verticalement pour plus de clarté. | 194 |
| Figure 3.27 : Spectres d'absorbance UV-visible normalisée de la dispersion initiale de nanoparticules Ag-PEG-800-2 (en rouge) et des clusters Ag-PEG-800-2 élaborés à l'issue de l'émulsification de cette dispersion et du séchage des gouttes d'émulsion (en rose). | 195 |
| Figure 3.28 : Représentation schématique du dispositif de SLS résolue en polarisation et en angle. φ est l'angle de polarisation de la lumière incidente, polarisée de façon linéaire par pas de 5°, qui est émise par une source de lumière blanche super-continue. E et B représentent les composantes électrique et magnétique du champ électromagnétique, respectivement. θ est l'angle de diffusion, variant de 20° à 160° par pas de 5°. Pol VH et Pol VV sont les polarisations de la lumière diffusée, respectivement parallèle et perpendiculaire au plan de diffusion. Spectro est le spectrophotomètre. | 196 |
| Figure 3.29 : Valeurs expérimentales de σ_{VH} (section efficace différentielle de diffusion mesurée parallèlement au plan de diffusion), en rouge, et de σ_{VV} (section efficace différentielle de diffusion mesurée perpendiculairement au plan de diffusion), en noir, en fonction de la longueur d'onde λ et pour un angle de diffusion $\theta = 90^\circ$ pour les dispersions de clusters d'argent PVP-4 (a), PVP-6 (b) et PVP-10 (c). | 199 |
| Figure 3.30 : A gauche, valeurs expérimentales de σ_{VV} (section efficace différentielle de diffusion mesurée perpendiculairement au plan de diffusion) en fonction de la longueur d'onde λ et pour un angle de diffusion $\theta = 90^\circ$ de la dispersion de clusters d'argent PVP-4 ($R_0 = 88$ nm, $\Phi f exp = 0.55$) ; à droite, simulations numériques des parties réelles des coefficients de Mie a_1 (dipôle électrique, courbe noire) et b_2 (quadripôle magnétique, courbe verte) de clusters de nano-sphères d'argent ($r = 12$ nm), de rayon $R = 90$ nm et de densité en NPs $\phi = 0.4$ | 200 |
| Figure 3.31 : A gauche, valeurs expérimentales de σ_{VH} (section efficace différentielle de diffusion mesurée parallèlement au plan de diffusion) en fonction de la longueur d'onde λ et pour un angle de diffusion $\theta = 90^\circ$ de la dispersion de clusters d'argent PVP-4 ($R_0 = 88$ nm, $\Phi f exp = 0.55$) ; à droite, simulations numériques des parties réelles des coefficients de Mie b_1 (dipôle magnétique, courbe rouge) et a_2 (quadripôle électrique, courbe bleue) de clusters de nano-sphères d'argent ($r = 12$ nm), de rayon $R = 90$ nm et de densité en NPs $\phi = 0.4$ | 202 |

| | |
|--|-----|
| Figure 3.32 : Evolution de la valeur maximale du rapport d'amplitude des réponses dipolaires magnétique σ_{VH} et électrique σ_{VV} de plusieurs dispersions de clusters d'Ag-PVP en fonction de (a) leur rayon hydrodynamique moyen R_0 et leur densité finale en nanoparticules Φf_{exp} ; (b) le nombre de nanoparticules qu'ils contiennent $NNPs$ | 203 |
| Figure 3.33 : Valeurs expérimentales de σ_{VH} (section efficace différentielle de diffusion mesurée parallèlement au plan de diffusion), en rouge, et σ_{VV} (section efficace différentielle de diffusion mesurée perpendiculairement au plan de diffusion), en noir, en fonction de la longueur d'onde λ et pour un angle de diffusion $\theta = 90^\circ$ pour les dispersions de clusters d'argent Ag-PEG-800-2 (a) ; Ag-PEG-2000 (b) et Ag-PEG-6000 (c). | 204 |
| Figure 3.34 : Evolution de la valeur maximale du rapport d'amplitude des réponses dipolaires magnétique σ_{VH} et électrique σ_{VV} des dispersions d'Ag-PEG en fonction de leur degré d'organisation interne, défini par la largeur à mi-hauteur de leur pic de structure en SAXS : plus elle augmente, moins les clusters sont régulièrement structurés. | 205 |
| Figure 3.35 : (a), (b) et (c) : Motifs de diffusion expérimentaux représentant les valeurs de $\sigma_{VV} + \sigma_{VH}$ en fonction de θ et de λ pour : (a) PVP-4 ; (b) PVP-6 ; (c) PVP-10. L'échelle de couleurs est en nm^2/sr où $sr =$ stéradians. Les lignes blanches sont les longueurs d'onde auxquelles ont été tracés les graphiques polaires représentant les valeurs de $\sigma_{VV} + \sigma_{VH}$ des dispersions PVP-4 (a.i et a.ii), PVP-6 (b.i et b.ii) et PVP-10 (c.i et c.ii) en fonction de θ : $\lambda = 732$ nm (a.i) ; 451 nm (a.ii) ; 709 nm (b.i) ; 451 nm (b.ii) ; 850 nm (c.i) ; 536 nm (c.ii). Les lignes en pointillés sont des guides pour l'œil. L'échelle radiale est en nm^2/sr . Pour chaque figure, les mesures expérimentales ont été faites uniquement pour les valeurs positives de θ mais il a été supposé que $\sigma_{VV} + \sigma_{VH}(\theta) = \sigma_{VV} + \sigma_{VH}(-\theta)$ | 208 |
| Figure 3.36 : Evolution du paramètre d'asymétrie de la diffusion g en fonction de la longueur d'onde pour les clusters PVP-4, PVP-6, et PVP-10. | 210 |
| Figure 3.37 : Efficacité de diffusion expérimentale $Q_{diff,exp}$ des dispersions de clusters PVP-4, PVP-6 et PVP-10 en fonction de la longueur d'onde. | 212 |
| Figure 3.38 : Simulations numériques de l'efficacité de diffusion de clusters d'argent isotropes (a) de rayon 120 nm et de densité en nanoparticules = 0.3 ; (b) de rayon 100 nm et de densité en nanoparticules = 0.4. | 212 |
| Figure 3.39 : Motifs de diffusion expérimentaux représentant les valeurs de $\sigma_{VV} + \sigma_{VH}$ en fonction de θ et de λ pour (a) Ag-PEG-800-2 ; (b) Ag-PEG-2000 ; (c) Ag-PEG-6000. L'échelle de couleurs est en nm^2/sr où $sr =$ stéradians. Les lignes blanches sont les longueurs d'onde auxquelles sont tracés les graphiques polaires représentant les valeurs de $\sigma_{VV} + \sigma_{VH}$ des dispersions Ag-PEG-800-2 (a.i et a.ii), Ag-PEG-2000 (b.i et b.ii) et Ag-PEG-6000 (c.i et c.ii) en fonction de θ : $\lambda = 740$ nm (a.i) ; 672 nm (a.ii) ; 564 nm (b.i) ; 461 nm (b.ii) ; 657 nm (c.i) ; 461 nm (c.ii). Les lignes en pointillés sont des guides pour l'œil. L'échelle radiale est en nm^2/sr . Pour chaque figure, les mesures ont été faites uniquement pour les valeurs positives de θ mais il a été supposé que $\sigma_{VV} + \sigma_{VH}(\theta) = \sigma_{VV} + \sigma_{VH}(-\theta)$ | 215 |
| Figure 3.40 : Evolution du paramètre d'asymétrie de la diffusion g en fonction de la longueur d'onde pour les clusters Ag-PEG-800-2, Ag-PEG-2000 et Ag-PEG-6000. Les pics observés sur la courbe de la dispersion Ag-PEG-2000 sont des artefacts liés aux mesures expérimentales de l'intensité de diffusion de ces clusters. | 216 |
| Figure 3.41 : Efficacité de diffusion expérimentales $Q_{diff,exp}$ des dispersions de clusters Ag-PEG-800-2, Ag-PEG-2000 et Ag-PEG-6000 en fonction de la longueur d'onde. | 217 |
| Figure 3.42 : Evolution de la valeur maximale de la section efficace de diffusion totale $\sigma_{VH} + \sigma_{VV}$ des dispersions de clusters d'Ag-PVP (points bleus) et d'Ag-PEG (points rouges) en fonction de (a) leur rayon hydrodynamique moyen R_0 et leur densité finale en nanoparticules Φf_{exp} ; (b) le nombre de nanoparticules qu'ils contiennent $NNPs$ | 218 |
| Figure 3.43 : Evolution de la valeur moyenne du facteur d'asymétrie de la diffusion g , bornée par ses valeurs minimales et maximales, des dispersions de clusters d'Ag-PVP (points bleus) et d'Ag-PEG (points rouges) en fonction de (a) leur rayon hydrodynamique moyen R_0 et leur densité finale en nanoparticules Φf_{exp} ; (b) le nombre de nanoparticules qu'ils contiennent $NNPs$ | 219 |
| Figure 3.44 : Evolution de la valeur moyenne de l'efficacité de diffusion expérimentale $Q_{diff,exp}$, bornée par ses valeurs minimales et maximales, des dispersions de clusters d'Ag-PVP (points bleus) et d'Ag-PEG (points rouges) en fonction de leur densité finale en nanoparticules Φf_{exp} et de leur rayon hydrodynamique moyen R_0 | 219 |
| Figure 3.45 : Valeurs expérimentales de σ_{VH} (section efficace différentielle de diffusion mesurée parallèlement au plan de diffusion), et σ_{VV} (section efficace différentielle de diffusion mesurée | |

| | |
|--|-----|
| perpendiculairement au plan de diffusion), en fonction de la longueur d'onde et pour un angle de diffusion $\theta = 90^\circ$ des dispersions de clusters Ag-PEG-6000-dépôt (a) et Au-PEG-800-dépôt (b). ... | 220 |
| Figure 3.46 : Motifs de diffusion expérimentaux représentant les valeurs de $\sigma_{VV} + \sigma_{VH}$ en fonction de θ et de λ pour : (a) Ag-PEG-6000-dépôt ; (b) Au-PEG-800-dépôt ; (c) Ag-PVP-9-bis ; (d) Ag-PEG-6000-2. L'échelle de couleurs est en nm^2/sr ou $\text{sr} = \text{stéradians}$. Pour chaque figure, les mesures expérimentales ont été faites uniquement pour les valeurs positives de θ mais il a été supposé que $\sigma_{VV} + \sigma_{VH}(\theta) = \sigma_{VV} + \sigma_{VH}(-\theta)$ | 222 |
| Figure 3.47 : Paramètre d'asymétrie de la diffusion g en fonction de la longueur d'onde pour les couples de clusters Ag-PEG-6000-dépôt / Au-PEG-800-dépôt (en haut) ; Ag-PVP-9-bis / Au-PEG-6000-2 (au milieu) ; Ag-PEG-800-dépôt / Au-PEG-800-4 (en bas). | 223 |
| Figure 4.1 : Représentation schématique du procédé de dépôt par sédimentation des clusters d'un métafluide sur un substrat. Un volume de dispersion de clusters dans de l'octane est introduit dans un réservoir de PVC ou de Téflon, où les clusters sédimentent en même temps que le solvant s'évapore pour former un dépôt final dense de particules. | 231 |
| Figure 4.2 : (a) et (c) Images de microscopie optique de deux dépôts finaux obtenus par la méthode de sédimentation sur un substrat des clusters d'un métafluide. De nombreux agrégats micrométriques de clusters sont visibles et détaillés grâce à des observations MEB dont les images (b) et (d), correspondant respectivement aux dépôts observés en (a) et (c), sont des exemples. | 233 |
| Figure 4.3 : Photographies prises à l'issue du test de stabilité de l'interface entre deux liquides non miscibles face à la présence de clusters / de répartition des clusters sur l'interface pour (a) le couple de fluides Krytox® / octane ; (b) acétonitrile / cyclohexane. | 235 |
| Figure 4.4 : Schéma des dispositifs expérimentaux utilisés pour réaliser les essais de dépôts de clusters à l'interface liquide-liquide. A gauche : dispositif 1 ; à droite : dispositif 2. | 237 |
| Figure 4.5 : Photographies de l'essai de dépôt de clusters d'argent à l'interface liquide-liquide GT-1, mettant en jeu le dispositif 1 et le couple de fluides acétonitrile / heptane, à t_0 juste après l'introduction de la phase « heptane + clusters »..... | 238 |
| Figure 4.6 : Photographie de la surface finale obtenue par la méthode de dépôt à l'interface liquide-liquide mettant en jeu le dispositif 1 et le couple de fluides « acétonitrile / heptane », GT-1, récupérée après la vidange des fluides. | 238 |
| Figure 4.7 : (a) et (c) : images de microscopie optique de la zone la plus dense en clusters du dépôt final GT-1 ; (b) et (d) : images de MEB de cette même zone du dépôt densément couverte de clusters. | 239 |
| Figure 4.8 : Photographies des surfaces finales issues des essais de dépôt à l'interface liquide-liquide réalisés avec le dispositif 2 : (a) PT-1 ; (b) PT-2 ; (c) PT-3 ; (d) PT-4 ; (e) PT-5. | 240 |
| Figure 4.9 : Images de microscopie optique des dépôts finaux PT-1 (a) et PT-3 (c.1) et (c.2), accompagnées d'images de MEB de ces mêmes dépôts : PT-1 (b) et PT-3 (d.1) et (d.2). Les deux images de microscopie optiques de l'essai PT-3 illustrent deux zones différentes du même dépôt, l'une plutôt régulièrement recouverte de clusters (c.1) et l'autre présentant de nombreux agrégats de particules (c.2). Ces différentes zones sont aussi respectivement représentées dans les images de MEB (d.1) et (d.2). | 241 |
| Figure 4.10 : Photographies des mélanges obtenus à l'issue de l'émulsification des phases (a) octane + 2-octyl-1-dodécanol + suspension aqueuse de nanoparticules d'or et (b) hexaméthylsiloxane + 2-octyl-1-dodécanol + suspension aqueuse de nanoparticules d'or. Le tensioactif représente de gauche à droite, pour (a) et (b), 0.5% - 1% - 2% - 5% et 10% massique de la phase huileuse. Sur les photos de droite, les gouttes formées par coalescence et visibles à l'œil nu se distinguent clairement. | 244 |
| Figure 4.11 : Images de microscopie optique de dépôts de particules d'or réalisés à partir d'émulsions initiales formulées avec : (a) octaméthyltrisiloxane + Silube 3 m% ; (b) et (c) octaméthyltrisiloxane + Silube 1 m% ; (d) hexaméthylsiloxane + Silube 1 m%. | 250 |
| Figure 4.12 : Images de microscopie optique de dépôts de particules d'or réalisés à partir d'émulsions initiales formulées avec une phase huileuse hexaméthylsiloxane + Silube 5 m%. | 250 |
| Figure 4.13 : Photographies (a) d'une émulsion initiale formulée avec une suspension de nanoparticules d'or et une phase huileuse composée d'un alcane et de DOWSIL 5225C (10 m%), avant l'étape de séchage ; (b) et (c) des dépôts de particules d'or issus du séchage d'une émulsion formulée avec une phase huileuse (b) dodécane + DOWSIL 5225C (10 m%) (c) décane + DOWSIL 5225C (10 m%)... .. | 251 |
| Figure 4.14 : Photographies (a) d'une émulsion formulée avec une suspension aqueuse de nanoparticules d'or et une phase huileuse composée d'octane et de DOWSIL 5225C (10 m%), déposée sur un substrat ; (b) du dépôt résultant du séchage de cette émulsion. | 252 |

| | |
|--|-----|
| Figure 4.15 : Images issues de l'observations au MEB, en mode électrons rétrodiffusés et à différents grossissements, d'un dépôt de clusters d'or obtenus par le séchage d'une émulsion formulée avec une phase huileuse composée d'octane et de DOWSIL 5225C (10 m%). | 253 |
| Figure 4.16 : Image générale et détail issus d'observations au MEB, en mode électrons secondaires, d'un dépôt de clusters d'or obtenu par le séchage d'une émulsion formulée avec une phase huileuse composée d'octane et de DOWSIL 5225C (10 m%). | 253 |
| Figure 4.17 : Micrographies AFM obtenues en mode « tapping » d'un dépôt de particules d'or obtenu par le séchage d'une émulsion formulée avec une phase huileuse composée d'octane et de DOWSIL 5225C (10 m%). | 254 |
| Figure 4.18 : (a) Evolution de la distribution de taille des gouttes d'émulsion eau-dans-octane en fonction de la concentration massique en tensioactif DOWSIL 5225C ; (b) Evolution du mode de ces distributions de tailles en fonction de la concentration en tensioactif. | 255 |
| Figure 4.19 : Evolution au cours du temps du diamètre moyen des gouttes d'émulsions eau-dans-octane formulées avec des concentrations de tensioactif allant de 5% massique à 10% massique. | 256 |
| Figure 4.20 : Photographies des dépôts fins de clusters d'or obtenus après le séchage d'émulsions formulées avec de l'octane et du DOWSIL 5225C introduit à hauteur de (a) 5 m% ; (b) 6 m% ; (c) 7 m% ; (d) 8 m% ; (e) 9 m% ; (f) 10 m% de la phase huileuse totale. | 257 |
| Figure 4.21 : Images de microscopie optique de dépôts de clusters d'or issus du séchage d'émulsions formulées avec de l'octane et du DOWSIL 5225C présent à : (a) 5 m% ; (b) 7 m% ; (c) 8 m% ; (d) 10 m%. | 258 |
| Figure 4.22 : Images de MEB de dépôts de clusters d'or issus du séchage d'émulsions formulées avec de l'octane et du DOWSIL 5225C présent à : (a) 5 m% ; (b) 7 m% ; (c) 8 m% ; (d) 10 m%. | 258 |
| Figure 4.23 : Evolution de la distribution de taille des gouttes d'une émulsion eau-dans-octane formulée avec du DOWSIL 5225C à 10 % massique en fonction du nombre de lavage de la phase huileuse effectué. | 259 |
| Figure 4.24 : Micrographies AFM obtenues en mode <i>tapping</i> de surfaces couvertes par un dépôt de clusters d'argent obtenu par le séchage d'une monocouche théorique de gouttes d'émulsion. (a) Ag-PVP-1X ; (b-d) Ag-PVP-1Xbis. (a) et (b) sont des images de hauteurs et (c) et (d) des images de phase. | 263 |
| Figure 4.25 : Micrographies AFM obtenues en mode <i>tapping</i> des deux surfaces couvertes par un dépôt de clusters d'argent obtenu par le séchage d'une monocouche théorique de gouttes d'émulsion : (a) Ag-PVP-1X et (b) Ag-PVP-1Xbis. Les lignes blanches correspondent aux sections pour lesquelles un profil en hauteur des dépôts a été réalisé, dont les graphiques présentés à droite de la figure sont des exemples. | 264 |
| Figure 4.26 : Images de MEB des dépôts de clusters d'argent (a) Ag-PVP-1Xbis ; (b) Ag-PVP-4X ; (c) Ag-PVP-49X et (d) Ag-PVP-100X. | 266 |
| Figure 4.27 : Images de MEB du dépôt de clusters d'argent Ag-PVP-121X. | 266 |
| Figure 4.28 : Evolution de la densité surfacique finale en clusters des dépôts, σ_f , en fonction du nombre calculé de couches de gouttes d'émulsion initiale x . | 268 |
| Figure 4.29 : Diagrammes de Voronoï construits sur des images issues de l'observation au MEB de (a) Ag-PVP-1X ; (b) Ag-PVP-49X. | 269 |
| Figure 4.30 : Graphiques montrant la fréquence d'occurrence des cellules de diagrammes de Voronoï en fonction de leur surface (courbes noires), pour des images issues de l'observation par MEB du dépôt Ag-PVP-10X (a) et du dépôt Ag-PVP-121X (b). Les courbes rouges sont les fonctions de Lorentz ajustées aux données expérimentales. L'abscisse correspondant au maximum de ces courbes théoriques est $x_c = 4.31 \mu\text{m}^2$ (a) ; $x_c = 0.46 \mu\text{m}^2$ (b). Leur largeur à mi-hauteur est $w = 8.78 \mu\text{m}^2$ (a) ; $w = 1.27 \mu\text{m}^2$ (b). | 270 |
| Figure 4.31 : Evolution de la surface la plus fréquente des cellules des diagrammes de Voronoï construits sur les images de MEB des dépôts, et de leur distribution de taille représentée par la largeur à mi-hauteur des courbes de Lorentz associées aux données expérimentales, en fonction de la densité surfacique finale σ_f des dépôts de clusters d'Ag-PVP et d'Ag-PEG. | 270 |
| Figure 4.32 : Images issues de l'observation au MEB de plus haute résolution et en mode électrons secondaires de clusters individuels de nanoparticules d'argent présents dans les dépôts Ag-PVP-10X (a) et Ag-PVP-1Xbis (b-d). | 272 |

| | |
|--|-----|
| Figure 4.33 : Evolution du rayon hydrodynamique moyen R_0 des clusters élaborés par le procédé de dépôt, mesuré en DLS, en fonction de la densité finale en cluster des surfaces desquelles ils ont été extraits. | 273 |
| Figure 4.34 : Images issues de l'observation au MET de clusters d'argent issus de la remise en dispersion des dépôts finaux (a-b) Ag-PVP-19X ; (c-d) Ag-PEG-800-80X ; (e) Ag-PVP-1X ; (f) Ag-PVP-4X. | 274 |
| Figure 4.35 : Spectres SAXS de clusters d'argent issus de la remise en dispersion de dépôts et élaborés à partir d'émulsions formulées avec différentes fractions volumiques initiales en nanoparticules d'Ag dans la phase aqueuse : (a) 2.7×10^{-5} (points verts très clairs), 3.8×10^{-5} (points verts clairs) et 4.3×10^{-5} (points verts foncés) ; (b) 3.8×10^{-5} (points verts), 3.2×10^{-5} (points verts foncés), 2.9×10^{-5} (points jaunes) et 9.10^{-6} (points jaunes clairs). Les courbes ont été décalées verticalement pour plus de clarté. | 274 |
| Figure 4.36 : Spectres d'absorbance UV-visible normalisée de clusters issus de la remise en dispersion des dépôts Ag-PVP-19X, Ag-PVP-49X, Ag-PVP-80X, Ag-PVP-100X et Ag-PVP-121X. | 276 |
| Figure 4.37 : Graphique polaire logarithmique de la section efficace de diffusion totale et normalisée $\sigma_{VV} + \sigma_{VH}$ de clusters d'argent issus de dépôts en fonction de l'angle de diffusion θ et à la longueur d'onde λ correspondant à la valeur maximale du chevauchement en amplitudes de leurs sections efficaces différentielles de diffusion σ_{VH} et σ_{VV} : $\lambda = 677$ nm (Ag-PVP-19X), 714 nm (Ag-PVP-49X), 717 nm (Ag-PVP-80X), 727 nm (Ag-PVP-100X), 643 nm (Ag-PVP-121X). Les lignes en pointillés sont des guides pour l'œil. L'échelle radiale est en nm^2/sr où sr = stéradians. Les mesures expérimentales n'ont été faites que pour les valeurs de $\theta > 0$ mais il a été supposé que $\sigma_{VV} + \sigma_{VH}(\theta) = \sigma_{VV} + \sigma_{VH}(-\theta)$ | 277 |
| Figure 4.38 : Motifs de diffusion expérimentaux représentant les valeurs de $\sigma_{VV} + \sigma_{VH}$ en fonction de l'angle de diffusion θ et de la longueur d'onde λ pour : (a) clusters du dépôt Ag-PVP-19X ; (b) clusters du dépôt Ag-PVP-121X. Les mesures n'ont été faites que pour les valeurs positives de θ mais il a été supposé que $\sigma_{VV} + \sigma_{VH}(\theta) = \sigma_{VV} + \sigma_{VH}(-\theta)$. L'échelle de couleurs est en nm^2/sr où sr = stéradians. | 277 |
| Figure 4.39 : Évolution du paramètre d'asymétrie de la diffusion g en fonction de la longueur d'onde pour différentes dispersions de clusters synthétisés par la voie du séchage d'un dépôt d'émulsion. | 278 |
| Figure 4.40 : Spectres d'absorbance normalisée par le substrat de dépôts de clusters d'argent de différentes densités surfaciques finales en résonateurs optiques, obtenus par microspectrophotométrie UV-visible-proche IR. | 279 |
| Figure 4.41 : (a) Spectres de transmittance normalisée par le substrat de dépôts de clusters d'argent de différentes densités surfaciques finales en résonateurs optiques, obtenus par microspectrophotométrie UV-visible-proche IR ; (b) Graphique représentant les valeurs d'efficacité d'extinction expérimentales $Q_e \text{ exp, surf}$ de ces mêmes dépôts, en fonction de la longueur d'onde. | 280 |
| Figure 4.42 : Comparaison du spectre d'absorbance UV-visible-proche IR normalisée du dépôt Ag-PVP-100X obtenu par microspectrophotométrie et du spectre d'absorbance UV-visible normalisée des clusters individuels de ce dépôt remis en dispersion. | 281 |
| Figure 4.43 : Graphique représentant les valeurs d'efficacité d'extinction expérimentales des dispersions de clusters issues de différents dépôts, $Q_e \text{ exp, cl}$, en fonction de la longueur d'onde. | 282 |
| Figure 4.44 : Comparaison entre les efficacités d'extinction expérimentales des clusters $Q_e \text{ exp, cl}$ et les efficacités d'extinction théoriques Q_e, cl issues de simulations numériques de clusters sphériques de nanoparticules d'argent possédant des propriétés géométriques et structurales similaires. À gauche, Q_e, cl simulée pour un cluster de rayon $R = 100$ nm et de densité finale en nanoparticules $\Phi = 0.3$ et $Q_e \text{ exp, cl}$ des clusters Ag-PVP-80X ($R = 98$ nm, $\Phi = 0.35$), Ag-PVP-100X ($R = 102$ nm, $\Phi = 0.35$) et Ag-PVP-121X ($R = 99$ nm, $\Phi = 0.34$). À droite, Q_e, cl simulée pour un cluster de rayon $R = 70$ nm et de densité finale en nanoparticules $\Phi = 0.3$ et $Q_e \text{ exp, cl}$ des clusters Ag-PVP-49X ($R = 70$ nm, $\Phi = 0.35$). | 283 |
| Figure 4.45 : Représentation schématique du masque utilisé pour la lithographie par gravure de la résine positive déposée sur les lamelles de verre utilisées comme substrat. Les carrés blancs correspondent aux zones exposées à la lumière UV. | 285 |
| Figure 4.46 : Représentation schématique du substrat texturé théorique final, composé d'une lamelle de verre recouverte d'une matrice de résine gravée de façon à introduire un motif de cavités carrées. | 285 |

Figure 4.47 : (a) et (b) Images de microscopie optique d'un substrat revêtu d'une matrice de résine présentant un motif régulier de cavités carrées ; (c) Données issues de l'analyse au profilomètre optique 3D de ce même substrat : (c.i) Reconstruction 3D du profil en épaisseur du substrat. La ligne X-X- symbolise une section du substrat présentée en (c.ii), qui permet de déterminer une profondeur moyenne de puits de 3.7 μm ainsi qu'une longueur totale « milieu d'un mur-cavité-mur-milieu d'une cavité » de 22.4 μm correspondant respectivement aux dimensions théoriques « 2.5 μm -10 μm -5 μm -5 μm ». La ligne Y-Y représente une seconde section du substrat présentée en (c.iii), qui permet de déterminer une largeur de cavité égale à 9.1 μm 286

Figure 4.48 : Images de MEB d'un dépôt de clusters d'argent obtenu par séchage de gouttes d'émulsion sur un substrat texturé, comportant une matrice à motifs de cavités élaborée par lithographie-gravure. (a) Les clusters finaux se trouvent à l'intérieur des cavités mais aussi sur la résine qui les entoure. (b) Plusieurs clusters peuvent être présents au sein d'un même puits. 287

Liste des Tableaux

| | |
|--|-----|
| Tableau 3.1 : Tableau récapitulatif des différents essais de clusters d'Ag-PVP réalisés, en fonction de la fraction volumique initiale en nanoparticules contenue dans la dispersion aqueuse utilisée pour formuler l'émulsion. | 168 |
| Tableau 3.2 : Valeurs expérimentales de la fraction volumique finale d'argent $\Phi_f exp$ dans les clusters, de leur rayon hydrodynamique moyen $R0$ et du nombre de nanoparticules qui les constituent N_{NPs} en fonction de la fraction volumique initiale de nanoparticules d'Ag-PVP présentes dans la phase aqueuse de l'émulsion $\Phi_i exp$ et du diamètre initial des gouttes d'émulsion $\langle D_{goutte} \rangle$ | 183 |
| Tableau 3.3 : Attribution des bandes de décalage Raman spécifiques des molécules de PVP et de mPEG-SH recouvrant les nanoparticules d'argent [28-37]. | 187 |
| Tableau 3.4 : Tableau récapitulatif des différentes dispersions de nanoparticules d'Ag-PEG obtenues à l'issue de procédés d'échange de ligand, indiquant la fraction volumique de nanoparticules de la dispersion initiale d'Ag-PVP, la quantité de molécules de PEG ajoutées, le nombre de lavages de la dispersion d'Ag-PEG obtenue et la fraction volumique de nanoparticules de la dispersion lavée. | 190 |
| Tableau 3.5 : Valeurs expérimentales de $\Phi f exp$ déterminées à partir des spectres SAXS de différentes dispersions de clusters, élaborés avec des nanoparticules d'Ag-PEG dont la longueur des chaînes de ligand et la concentration initiale dans la phase aqueuse $\Phi_i exp$ varient..... | 195 |
| Tableau 3.6 : Valeurs de concentration massique en argent (mg.L ⁻¹) des dispersions non diluées de clusters étudiées par SLS et valeurs de concentration en nombre de clusters (clusters.L ⁻¹) des dispersions diluées correspondantes, utilisées pour les mesures de SLS. | 198 |
| Tableau 3.7 : Propriétés structurales des clusters dont les valeurs expérimentales de σ_{VV} et σ_{VH} issues des analyses par diffusion statique de la lumière résolue en polarisation, effectuées à $\theta = 90^\circ$, sont présentées en Figure 3.29. | 199 |
| Tableau 3.8 : Valeur maximale du rapport d'amplitude des réponses dipolaires magnétique σ_{VH} et électrique σ_{VV} de plusieurs dispersions de clusters en fonction de leur rayon hydrodynamique moyen $R0$, du nombre de nanoparticules qu'ils contiennent N_{NPs} et de leur densité finale en nanoparticules $\Phi f exp$ | 203 |
| Tableau 3.9 : Propriétés physiques des clusters dont les valeurs expérimentales de σ_{VV} et σ_{VH} issues des analyses par diffusion statique de la lumière résolue en polarisation effectuées à 90° sont présentées en Figure 3.33..... | 204 |
| Tableau 3.10 : Valeur maximale du rapport d'amplitude des réponses dipolaire magnétique σ_{VH} et électrique σ_{VV} des dispersions de clusters d'Ag-PEG en fonction de leur degré d'organisation interne, exprimé par la colonne « étroitesse du pic de structure ». Celle-ci est définie par la largeur à mi-hauteur du pic de structure dans les représentations de Kratky des données de SAXS des clusters. | 205 |
| Tableau 3.11 : Propriétés structurales de clusters d'Ag-PVP, d'Ag-PEG et d'Ag-PEG, synthétisés par auto-assemblage en émulsion (Ag-PVP-9-bis, Au-PEG-6000-2 et Au-PEG-800-4) ou dépôt d'une émulsion suivie de son séchage (Ag-PEG-6000-dépôt, Ag-PEG-800-dépôt et Au-PEG-800-dépôt)..... | 220 |
| Tableau 3.12 : Valeur maximale du rapport d'amplitude des réponses dipolaires magnétique σ_{VH} et électrique σ_{VV} de plusieurs couples de dispersions de clusters d'argent et d'or partageant des propriétés structurales similaires (densité finale en nanoparticules $\Phi f exp$, rayon hydrodynamique moyen $R0$ et nombre de nanoparticules qu'ils contiennent N_{NPs})..... | 221 |
| Tableau 4.1 : Tableau résumant les différents couples de fluides dont la miscibilité a été testée. Une croix verte correspond à un mélange de deux liquides non miscibles, une croix rouge représente un mélange de deux liquides miscibles. | 234 |
| Tableau 4.2 : Tableau présentant les résultats des tests visant à vérifier la stabilité de l'interface entre deux liquides non miscibles face à la présence de clusters et la répartition de ces-derniers sur l'interface. Une croix verte correspond à une interface stable, que les clusters n'ont pas traversée, et où ils se répandent de manière uniforme. Une croix orange correspond à une interface stable mais où les clusters ne se répandent pas de manière uniforme..... | 235 |
| Tableau 4.3 : Tableau présentant les résultats du test de séchage des phases liquides utilisées pour créer une interface liquide-liquide, enregistrés à $t0 + 2$ jours. Une croix verte signifie un séchage complet | |

| | |
|--|-----|
| des deux phases liquides, une croix rouge signifie un séchage incomplet des deux phases liquides. | 235 |
| Tableau 4.4 : Tableau récapitulatif des paramètres de formulation des essais de dépôt à l'interface liquide-liquide réalisés avec le dispositif 2. | 240 |
| Tableau 4.5 : Tableau récapitulatif des différentes phases huileuses expérimentées dans le cadre de la formulation d'émulsions « suspension aqueuse de nanoparticules d'or-dans-huile » utilisables pour l'élaboration de métasurfaces. | 243 |
| Tableau 4.6 : Tableau présentant les angles de contact moyens mesurés entre une goutte d'eau et des substrats de verre traités avec différents types de silanes et selon différents protocoles. La référence est une lamelle de verre non traitée. m% signifie pourcentage massique. | 247 |
| Tableau 4.7 : Tableau présentant les valeurs moyennes d'hystérèse des angles de contact mesurés entre une goutte d'eau et des substrats de verre traités avec différents types de silanes et selon différents protocoles. m% signifie pourcentage massique. | 247 |
| Tableau 4.8 : Tableau présentant les angles de contact moyens mesurés entre une goutte d'eau et des substrats de verre immergés dans une cuve remplie d'une phase huileuse octane + DOWSIL 5225C, traités avec différents types de silanes et selon différents protocoles. La référence est une lamelle de verre non traitée. m% signifie pourcentage massique. | 248 |
| Tableau 4.9 : Tableau de correspondance entre les différents dépôts réalisés, en fonction du nombre de gouttes d'émulsion initiale utilisé, et le nom qui leur est donné dans la suite du chapitre. | 262 |
| Tableau 4.10 : Valeurs expérimentales moyennes de la densité surfacique finale σ_f en clusters d'argent composant les surfaces (en %), en fonction du nombre initial théorique de couches de gouttes d'émulsion déposées x | 267 |
| Tableau 4.11 : Valeurs expérimentales de la fraction volumique finale d'argent $\Phi_{f\ exp}$ dans les clusters, de leur rayon hydrodynamique moyen $R_{h\ clusters}$ et du nombre de nanoparticules qui les constituent N_{NPs} en fonction de la fraction volumique initiale de nanoparticules d'argent présente dans la phase aqueuse de l'émulsion $\Phi_{i\ exp}$ et de la nature et de la longueur de leur ligand. | 275 |

Introduction

1. Contexte général de la thèse et objectifs

Dans le domaine de l'optique, la quête de dispositifs toujours plus performants et présentant des propriétés novatrices est un enjeu d'actualité sur lequel se concentrent nombre de recherches. En ce sens, le développement du domaine des « métamatériaux » dès la fin du XX^e siècle a permis l'essor d'une pluralité d'outils optiques originaux, pouvant être utilisés dans le cadre d'applications tout aussi innovantes. Notamment, les métamatériaux peuvent être utilisés de façon générale dans des applications visant à réduire la taille et l'épaisseur des dispositifs optiques. La spécificité de ces matériaux extraordinaires, au sens strict, repose sur la nature des éléments qui les composent et que l'on appelle des « méta-atomes ». Ces derniers sont de taille inférieure à la longueur d'onde du faisceau électromagnétique incident et présentent des phénomènes de résonance avec ce dernier, à des fréquences bien définies. C'est en modulant ces résonances que des propriétés différentes des matériaux naturels peuvent être artificiellement obtenues.

En particulier, à l'inverse des colloïdes naturels de taille sub-longueur d'onde, présentant uniquement une résonance associée au dipôle électrique, les méta-atomes possèdent également une résonance dipolaire magnétique. Celle-ci permet d'élaborer des métamatériaux interagissant de façon inédite avec la lumière incidente. Ces méta-atomes peuvent notamment être utilisés comme des sources de Huygens, capables de diffuser la lumière dans une direction précise et contrôlée, et être à l'origine d'un grand rapport de diffusion vers l'avant / vers l'arrière lorsqu'ils satisfont la première condition de Kerker. Celle-ci implique un croisement des réponses dipolaires électrique et magnétique des méta-atomes, qui doivent donc résonner à la même fréquence et posséder des amplitudes identiques. Dans ce cas, les champs électromagnétiques émis par les diffuseurs dans la direction avant sont en phase, car leurs interférences sont constructives, alors qu'ils sont en opposition de phase dans la direction arrière, où leurs interférences sont destructives ^[1-4].

L'élaboration de méta-atomes présentant un croisement de leurs résonances dipolaires électrique et magnétique et grâce auxquels il est possible de contrôler la direction de la lumière émise est un enjeu majeur depuis plusieurs années. Notamment, la synthèse de résonateurs possédant une réponse magnétique dans la gamme spectrale du visible reste un défi technique. En effet, pour y parvenir, il est nécessaire de fabriquer des résonateurs dont la forme, la structure et les dimensions, typiquement de l'ordre de la centaine de nm, sont finement contrôlés. En ce sens, l'un des premiers types de méta-atome présentant une résonance magnétique dans le domaine du visible qui a été développé correspond à des nano-sphères

homogènes de silicium [5-7]. Celles-ci possèdent en effet une forte résonance de Mie, à la fois dipolaire électrique et dipolaire magnétique. Toutefois, ce type de résonateurs ne permet pas d'obtenir un fort degré de liberté quant à la position en longueur d'onde de ces résonances et à leur possible croisement, puisque le seul paramètre modulable pour y parvenir est leur taille. Ainsi, une alternative visant à augmenter le nombre de ces paramètres ajustables a été développée et consiste à synthétiser des nano-résonateurs anisotropes diélectriques, tels que des nano-disques [3,8] ou des nano-cylindres [1]. Ces derniers, tout comme les nano-sphères de silicium, possèdent une forte résonance dipolaire magnétique, qui peut être ajustée en longueur d'onde en faisant varier leur taille mais aussi leur rapport d'aspect. Toutefois, l'inconvénient majeur de ces méta-atomes homogènes est que leur élaboration repose sur des techniques de lithographie-gravure ou d'impression laser, dites « top-down ». Celles-ci, bien qu'offrant une grande précision, se révèlent très coûteuses, longues et ne permettent de fabriquer qu'un faible nombre de résonateurs par synthèse, ce qui limite fortement leur utilisation à grande échelle.

Pour contourner ces difficultés, de nouveaux types de résonateurs possédant une réponse dipolaire magnétique pouvant croiser leur réponse dipolaire électrique ont été synthétisés via des procédés de synthèse et d'auto-assemblage en solution, dits « bottom-up ». Par rapport aux techniques « top-down », ces méthodes sont applicables à des volumes de matière importants et conduisent donc à la production d'un très grand nombre de résonateurs par synthèse, ce qui permet d'envisager une utilisation à grande échelle. Les méta-atomes synthétisés en dispersion forment ainsi un métafluide, facilement utilisable pour réaliser un matériau en 2D ou 3D. De plus, les procédés « bottom-up » permettent d'élaborer des méta-atomes de structure complexe, apportant un levier supplémentaire pour ajuster la position et l'amplitude de leurs résonances dipolaires électrique et magnétique. Plusieurs types de résonateurs présentant cette propriété optique originale ont été élaborés selon cette voie, telles que des nanoparticules cœur diélectrique-écorce plasmonique [9,10], des dodécapodes plasmoniques [11,12] ou encore des nanoparticules de type « framboise » plasmonique [13-16]. Cependant, bien que présentant les propriétés optiques désirées, ces méta-atomes reposent sur des procédés d'élaboration relativement complexes et multi-étapes.

Plus récemment, un nouveau design de résonateur optique a été théoriquement proposé, présentant un degré de complexité structurale et donc une liberté d'ajustement des résonances dipolaires électrique et magnétique élevés tout en étant simple de fabrication. Il s'agit de « clusters » de nanoparticules, correspondant à des agrégats sphériques contrôlés de nano-sphères métalliques [3,9,17-19]. Ces derniers possèdent une réponse magnétique forte, artificiellement créée grâce à l'assemblage structuré de leurs briques de base, c'est-à-dire des nanoparticules plasmoniques qui les constituent. Le croisement de cette réponse magnétique des clusters avec leur réponse dipolaire électrique peut alors être ajusté en longueur d'onde via

le contrôle de leur taille, de leur structure, de leur densité et du nombre de nanoparticules qu'ils contiennent. Expérimentalement, plusieurs travaux [20,21] ont récemment été menés afin de synthétiser de tels clusters plasmoniques. Parmi les différentes méthodes employées, la voie de l'auto-assemblage en émulsion apparaît comme la plus intéressante, car elle permet d'avoir une maîtrise relative de la taille, de la forme et de la structure des clusters créés [22] et d'ainsi leur conférer des propriétés optiques potentiellement « sur mesure ». Des nanoparticules d'or sont souvent utilisées pour fabriquer ces méta-atomes [15,22,23], car elles présentent une résonance plasmonique dans le domaine du visible tout en étant chimiquement stables et de synthèse bien maîtrisée. Cependant, l'utilisation de nanoparticules d'argent a également été proposée [13,24], car ces dernières ont en théorie l'avantage de présenter une meilleure efficacité optique que les nanoparticules d'or dans le domaine du visible, liée à de plus faibles pertes dissipatives à la résonance [25].

L'utilisation de méta-atomes est également nécessaire pour la réalisation de métasurfaces, qui sont les analogues en deux dimensions des métamatériaux. Il s'agit d'un assemblage planaire de résonateurs optiques, dispersés dans une matrice d'épaisseur sub-longueur d'onde au sein de laquelle ils forment un réseau plus ou moins organisé. Parmi les différents dispositifs optiques reposant sur l'utilisation de métasurfaces, ceux permettant de moduler le front des ondes électromagnétiques émises, en contrôlant leur phase et leur amplitude, et/ou présentant une forte transmission dans le domaine du visible sont des plus intéressants. Ces dernières, appelées métasurfaces de Huygens, nécessitent l'utilisation de méta-atomes possédant une forte réponse dipolaire magnétique et respectant la première condition théorique de Kerker. Ces surfaces agissent en effet conformément au principe de Huygens-Fresnel, selon lequel chaque point de l'espace recevant une onde électromagnétique devient la source fictive, appelée « source de Huygens », d'une nouvelle ondelette sphérique se propageant uniquement vers l'avant. Le champ électromagnétique et le front d'onde émis par la surface correspondent alors à la somme des contributions de chacune de ces sources secondaires [26]. Dans le cas des métasurfaces, chaque méta-atome devient une source de Huygens, qui doit donc diffuser la lumière vers l'avant. Grâce à l'utilisation de résonateurs possédant une réponse magnétique qui croise leur réponse électrique, et qui diffusent donc la lumière quasi uniquement vers l'avant, des métasurfaces possédant une forte transmission peuvent alors être élaborées. Elles sont à l'origine de dispositifs optiques originaux, tels que des surfaces anti-reflets ultrafines. Par ailleurs, chaque méta-atome de la surface interagissant de façon ponctuelle avec la lumière, le front des ondes transmises par cette dernière peut être remodelé en configurations diverses, grâce à des décalages de phase locaux contrôlés. Pour toutes ces applications, l'utilisation de nano-clusters d'argent dont la taille, la forme et la structure peuvent être

maîtrisées et permettre l'ajustement de leurs résonances dipolaires électrique et magnétique à travers le spectre du visible s'avère prometteuse.

Le travail réalisé au cours de cette thèse vise ainsi à répondre aux deux objectifs principaux suivants : (i) synthétiser des clusters de nanoparticules d'argent par auto-assemblage en émulsion et établir la présence d'un magnétisme optique et d'une diffusion directionnelle de la lumière ; (ii) élaborer une métasurface composée de tels résonateurs.

Le Chapitre I présente une revue bibliographique définissant plus précisément les termes « métamatériau », « métasurface » et « nano-résonateur optique », en précisant notamment leurs caractéristiques structurales et électromagnétiques et le type de dispositifs originaux qu'ils permettent de concevoir. Un état de l'art des différentes méthodes d'élaboration et de caractérisation optique des nano-résonateurs, des métasurfaces et des métamatériaux est également présenté.

Le Chapitre II décrit les différentes méthodologies expérimentales et les principales techniques analytiques ayant été utilisées durant ces recherches pour élaborer et caractériser les clusters de nanoparticules d'argent en dispersion et les surfaces couvertes de ces derniers. Il donne également des bases théoriques utiles au traitement des données de caractérisation et notamment des résultats ayant permis de déterminer les propriétés optiques des résonateurs.

Le Chapitre III s'attache à expliquer le procédé d'élaboration expérimental mis en œuvre au cours de ces recherches pour la synthèse de nano-clusters d'argent en dispersion et à présenter les caractéristiques géométriques et structurales des objets créés. Une étude optique approfondie de ces clusters, permettant de vérifier la présence d'un magnétisme optique de même que leur capacité à interagir avec la lumière de façon directionnelle, est aussi exposée.

Le Chapitre IV décrit les différentes stratégies mises en place afin de réaliser des métasurfaces composées de clusters de nanoparticules d'argent. Deux principales voies d'élaboration y sont présentées : le dépôt d'un métafluide sur un substrat ; la fabrication et le dépôt simultanés de nano-clusters sur un substrat. Une étude des caractéristiques structurelles et optiques des surfaces et des résonateurs qui les composent est par ailleurs présentée.

Finalement, une conclusion générale permet de synthétiser les principaux résultats de ces travaux et de mettre en avant les plus décisifs. Elle est accompagnée de plusieurs perspectives, proposant certaines pistes de recherches dont ces travaux ont ouvert la voie.

2. Références bibliographiques

- [1] Chen H.-T., Taylor A. J., Yu N., « A Review of Metasurfaces: Physics and Applications », *Rep. Prog. Phys.*, **2016**, 79 (7), 076401
- [2] Geffrin J. M., García-Cámara B., Gómez-Medina R., Albella P., Froufe-Pérez L. S., Eyraud C., Litman A., Vaillon R., González F., Nieto-Vesperinas M., Sáenz J. J., Moreno F., « Magnetic and Electric Coherence in Forward- and Back-Scattered Electromagnetic Waves by a Single Dielectric Subwavelength Sphere », *Nat. Commun.*, **2012**, 3 (1), 1171
- [3] Dezert R., Richetti P., Baron A., « Isotropic Huygens Sources Made of Clusters of Nanoparticles for Metasurfaces Applications », *J. Phys.: Conf. Ser.*, **2018**, 1092, 012022
- [4] Decker M., Staude I., « Resonant Dielectric Nanostructures: A Low-Loss Platform for Functional Nanophotonics », *J. Opt.*, **2016**, 18 (10), 103001
- [5] Fu Y. H., Kuznetsov A. I., Miroshnichenko A. E., Yu Y. F., Luk'yanchuk B., « Directional Visible Light Scattering by Silicon Nanoparticles », *Nat. Commun.*, **2013**, 4 (1), 1527
- [6] Zywietz U., Evlyukhin A. B., Reinhardt C., Chichkov B. N., « Laser Printing of Silicon Nanoparticles with Resonant Optical Electric and Magnetic Responses », *Nat. Commun.*, **2014**, 5 (1), 3402
- [7] Kuznetsov A. I., Miroshnichenko A. E., Fu Y. H., Zhang J., Luk'yanchuk B., « Magnetic Light », *Sci. Rep.*, **2012**, 2 (1), 492
- [8] Ollanik A. J., Smith J. A., Belue M. J., Escarra M. D., « High-Efficiency All-Dielectric Huygens Metasurfaces from the Ultraviolet to the Infrared », *ACS Photonics*, **2018**, 5 (4), 1351–1358.
- [9] Dezert R., Richetti P., Baron A., « Isotropic Huygens Dipoles and Multipoles with Colloidal Particles », *Phys. Rev. B*, **2017**, 96 (18), 180201
- [10] Aradian A., Barois P., Mondain-Monval O., Ponsinet V., Baron A., « The Bottom-Up Approach toward Artificial Optical Magnetism in Metastructures » in *Hybrid Flatland Metastructures*, Caputo R., Lio G. E., Eds. AIP Publishing LLC, **2021**
- [11] Many V., Dézert R., Duguet E., Baron A., Jangid V., Ponsinet V., Ravaine S., Richetti P., Barois P., Tréguer-Delapierre M., « High Optical Magnetism of Dodecahedral Plasmonic Meta-Atoms », *Nanophotonics*, **2018**, 8 (4), 549–558
- [12] Lermusiaux L., Many V., Barois P., Ponsinet V., Ravaine S., Duguet E., Tréguer-Delapierre M., Baron A., « Toward Huygens' Sources with Dodecahedral Plasmonic Clusters », *Nano Lett.*, **2021**, 21 (5), 2046–2052
- [13] Sheikholeslami S. N., Alaeian H., Koh A. L., Dionne J. A., « A Metafluid Exhibiting Strong Optical Magnetism », *Nano Lett.*, **2013**, 13 (9), 4137–4141
- [14] Gomez-Graña S., Le Beulze A., Treguer-Delapierre M., Mornet S., Duguet E., Grana E., Cloutet E., Hadziioannou G., Leng J., Salmon J.-B., Kravets V. G., Grigorenko A. N., Peyyety N. A., Ponsinet V., Richetti P., Baron A., Torrent D., Barois P., « Hierarchical Self-Assembly of a Bulk Metamaterial Enables Isotropic Magnetic Permeability at Optical Frequencies », *Mater. Horiz.*, **2016**, 3 (6), 596–601

- [15] Ponsinet V., Barois P., Gali S. M., Richetti P., Salmon J. B., Vallecchi A., Albani M., Le Beulze A., Gomez-Grana S., Duguet E., Mornet S., Treguer-Delapierre M., « Resonant Isotropic Optical Magnetism of Plasmonic Nanoclusters in Visible Light », *Phys. Rev. B*, **2015**, *92* (22), 220414
- [16] Qian Z., Hastings S. P., Li C., Edward B., McGinn C. K., Engheta N., Fakhraai Z., Park S.-J., « Raspberry-like Metamolecules Exhibiting Strong Magnetic Resonances », *ACS Nano*, **2015**, *9* (2), 1263–1270
- [17] Dwivedi R., Aradian A., Ponsinet V., Vynck K., Baron A., « Electromagnetic Homogenization of Dense Clusters of Metallic Nanoparticles : Numerical Evidence of Nonlocal Contributions », arXiv December 5, **2022**
- [18] Alù A., Engheta N., « Dynamical Theory of Artificial Optical Magnetism Produced by Rings of Plasmonic Nanoparticles », *Phys. Rev. B*, **2008**, *78* (8), 085112
- [19] Vallecchi A., ùbani M., Capolino F., « Collective Electric and Magnetic Plasmonic Resonances in Spherical Nanoclusters », *Opt. Express*, **2011**, *19* (3), 2754
- [20] Urban A. S., Shen X., Wang Y., Large N., Wang H., Knight M. W., Nordlander P., Chen H., Halas N. J., « Three-Dimensional Plasmonic Nanoclusters », *Nano Lett.*, **2013**, *13* (9), 4399–4403
- [21] Lee S., Woods C. N., Ibrahim O., Kim S. W., Pyun S. B., Cho E. C., Fakhraai Z., Park S.-J., « Distinct Optical Magnetism in Gold and Silver Probed by Dynamic Metamolecules », *J. Phys. Chem. C*, **2020**, *124* (37), 20436–20444
- [22] Elancheliyan R., Dezert R., Castano S., Bentaleb A., Nativ-Roth E., Regev O., Barois P., Baron A., Mondain-Monval O., Ponsinet V., « Tailored Self-Assembled Nanocolloidal Huygens Scatterers in the Visible », *Nanoscale*, **2020**, *12* (47), 24177–24187
- [23] Kretschmer F., Fruhnert M., Geiss R., Mansfeld U., Höppener C., Hoepfener S., Rockstuhl C., Pertsch T., Schubert U. S., « Plasmonic nanoparticle clusters with tunable plasmonic resonances in the visible spectral region », *J. Mater. Chem. C*, **2014**, *2*, 6415-6422
- [24] Dintinger J., Mühlig S., Rockstuhl C., Scharf T., « A Bottom-up Approach to Fabricate Optical Metamaterials by Self-Assembled Metallic Nanoparticles », *Opt. Mater. Express*, **2012**, *2* (3), 269
- [25] Tani T., Hakuta S., Kiyoto N., Naya M., « Transparent Near-Infrared Reflector Metasurface with Randomly Dispersed Silver Nanodisks », *Opt. Express*, **2014**, *22* (8), 9262
- [26] Genevet P., Chavel P., Bonod N., « Les métasurfaces, des composants optiques fonctionnels ultra-minces », *Photoniques*, **2017**, No. 87, 25–30

Chapitre I : État de l'art

| | |
|--|-----------|
| I.1. LES « MÉTAMATÉRIAUX » | 28 |
| I.1.1. DÉFINITION GÉNÉRALE..... | 28 |
| I.1.2. MÉTAMATÉRIAUX OPTIQUES..... | 29 |
| I.1.2.1. <i>Notions générales d'électromagnétisme</i> | 29 |
| I.1.2.2. <i>Exemples de métamatériaux tridimensionnels</i> | 34 |
| I.2. MÉTASURFACES ET NANO-RÉSONATEURS OPTIQUES | 39 |
| I.2.1. MÉTASURFACES / MÉTAMATÉRIAUX | 39 |
| I.2.2. PHÉNOMÈNE DE RÉSONANCE ET THÉORIE DE MIE | 41 |
| I.2.2.1. <i>Nanoparticules métalliques : introduction à la plasmonique</i> | 44 |
| I.2.2.2. <i>Nanoparticules diélectriques et semi-conductrices</i> | 48 |
| I.2.3. APPLICATIONS DES NANO-RÉSONATEURS OPTIQUES AUX MÉTASURFACES | 51 |
| I.2.4. MÉTASURFACE DE HUYGENS IDÉALE DANS LE VISIBLE..... | 54 |
| I.2.4.1. <i>Magnétisme optique artificiel</i> | 54 |
| I.2.4.2. <i>Conditions de Kerker et diffusion directionnelle de la lumière</i> | 58 |
| I.3. ÉLABORATION DES MÉTASURFACES | 60 |
| I.3.1. APPROCHES « TOP-DOWN » | 60 |
| I.3.2. APPROCHES « BOTTOM-UP »..... | 62 |
| I.3.2.1. <i>Synthèse et dépôt simultanés de résonateurs optiques</i> | 63 |
| I.3.2.1.1. Surfaces régulièrement recouvertes de résonateurs homogènes..... | 63 |
| I.3.2.1.2. Réseaux de méta-atomes complexes formés par auto-assemblage..... | 64 |
| I.3.2.2. <i>Fabrication d'un métafluide composé de résonateurs optiques structurés</i> | 70 |
| I.3.2.2.1. Elaboration d'agrégats de nanoparticules en voie liquide | 70 |
| I.3.2.2.2. Auto-assemblage de nano-sphères contrôlé par encapsulation | 72 |
| I.3.2.2.3. Facteurs influençant la structure de clusters denses élaborés en émulsion | 76 |
| I.3.2.3. <i>Dépôt de résonateurs optiques individuels issus d'un métafluide sur des surfaces</i> | 82 |
| I.3.2.3.1. Dépôt direct du métafluide et des méta-atomes sur la surface | 82 |
| I.3.2.3.2. Méthodes indirectes de dépôts impliquant un substrat intermédiaire | 85 |
| I.4. CARACTÉRISATION OPTIQUE DES RÉSONATEURS ET DES MÉTASURFACES | 89 |
| I.4.1. ÉTUDE D'UNE SUSPENSION DE NANOPARTICULES UNIQUES OU AGRÉGÉES | 89 |
| I.4.1.1. <i>Analyse des propriétés optiques générales des résonateurs</i> | 89 |
| I.4.1.2. <i>Démonstration du magnétisme optique et d'une diffusion directionnelle</i> | 93 |
| I.4.2. ÉTUDE D'UNE SURFACE STRUCTURÉE DE RÉSONATEURS..... | 96 |
| I.5. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES | 99 |

I.1. Les « métamatériaux »

I.1.1. Définition générale

Le terme « métamatériaux », qui signifie littéralement « au-delà des matériaux », a été introduit vers la fin des années 1990 et le début des années 2000. L'une des premières apparitions de cette terminologie, plus précisément des expressions « métabstances » et « méta-matériaux » se trouve en effet dans le programme du colloque de l'association de physique américaine de 1999. Dans la littérature, le terme « métamatériau » est utilisé pour la première fois dans un article de Smith *et al.* en 2000 ^[1], à propos de milieux composites présentant des propriétés optiques n'existant pas naturellement. Le sens donné à ce terme varie souvent selon les sources, mais il est possible d'en donner une définition relativement complète en mettant en correspondance les nombreuses descriptions qui en sont faites. Ainsi, les métamatériaux sont des matériaux artificiels qui présentent, comme leur nom l'indique, des propriétés et des performances extraordinaires au sens strict du terme. Ces propriétés particulières permettent d'obtenir des fonctionnalités qui sont difficiles voire impossibles à obtenir avec des matériaux conventionnels naturels. Elles sont généralement utilisées dans le domaine de la propagation des ondes et il existe différents types de métamatériaux selon le champ applicatif concerné : électromagnétiques (dont optiques), acoustiques, ou encore sismiques.

Les caractéristiques des métamatériaux reposent sur un contrôle précis des interactions entre les ondes incidentes et la matière, qui est rendu possible par leur structuration à l'échelle sub-longueur d'onde et dans les trois dimensions de l'espace ^[2]. En effet, ces matériaux sont constitués d'un arrangement, organisé ou non, de briques de construction appelées « méta-atomes » ou « résonateurs », séparés d'une distance moyenne qui est aussi à l'échelle sub-longueur d'onde. La nature résonante de ces « méta-atomes » est indispensable pour que leur interaction avec les ondes incidentes soit efficace et que leur réponse soit forte, étant donné leurs très petites dimensions. En ajustant leur structure, leur forme, leur composition ou encore leur taille, il est possible de façonner de manière contrôlée et innovante la réponse globale du métamatériau à la sollicitation incidente, avec parfois une résolution spatiale très fine située sous la limite de diffraction ^[3,4]. Cette réponse est homogène, car l'échelle sub-longueur d'onde des « méta-atomes » et des distances qui les séparent rend leurs inhomogénéités invisibles à l'échelle des ondes avec lesquelles ils interagissent ^[5,6]. Le façonnage et l'assemblage contrôlés de ces briques de construction permet donc d'obtenir un matériau présentant un comportement effectif original, qui se superpose ou diffère de celui de ses éléments constitutifs individuels.

Les nouvelles propriétés, notamment électromagnétiques, offertes par les métamatériaux peuvent être utilisées dans des applications très diverses, dont l’objectif est de manipuler sur demande les ondes incidentes. Ces matériaux peuvent être élaborés avec une excellente flexibilité de conception, qui est à l’origine de propriétés sur mesure pouvant être ajustées selon la réponse recherchée ou le type de rayonnement incident. Ces propriétés permettent aux métamatériaux d’être incontournables dans de nombreuses technologies nécessitant notamment des objets de masse et de taille réduites, de puissance intensifiée ou encore des éléments ajustables et reconfigurables [7]. Ainsi, ces composites finement structurés peuvent par exemple être à l’origine de nouvelles formes d’antennes dont le pouvoir radiatif est amplifié [8,9], d’outils de protection neutralisant les effets néfastes des ondes sismiques [10] ou encore de filtres, lentilles ou miroirs optiques et acoustiques d’épaisseur et de résolution sub-longueur d’onde [11-13]. Leur conception, fabrication et analyse mettent alors en jeu de nombreuses compétences, issues de champs disciplinaires variés comme la physique théorique, la chimie des matériaux ou la mécanique.

I.1.2. Métamatériaux optiques

Dans le domaine des métamatériaux électromagnétiques, les systèmes interagissant de manière extraordinaire avec les ondes lumineuses sont parmi les plus étudiés. Ils peuvent offrir, notamment dans le domaine du visible, des fonctionnalités originales qui reposent sur un contrôle précis des interactions lumière-matière à l’intérieur du matériau. Les réponses optiques issues de ces interactions sont décrites par les équations de Maxwell, qui dépendent de différents paramètres physiques « effectifs » homogènes, qu’il s’agit tout d’abord d’introduire.

I.1.2.1. Notions générales d’électromagnétisme

Une onde plane électromagnétique se compose d’un champ électrique \mathbf{E} et d’un champ magnétique \mathbf{B} oscillant à la même fréquence, perpendiculaires l’un par rapport à l’autre et se propageant selon une direction orthogonale au plan (\mathbf{E}, \mathbf{B}) . La **Figure 1.1 (a)** en propose une représentation schématique. Elle est également caractérisée par une longueur d’onde λ ou, de façon équivalente, par une fréquence $\nu = C_0 / \lambda$, où C_0 est la vitesse de la lumière dans le vide qui est égale à $3 \cdot 10^8$ m.s⁻¹. Par exemple, le domaine optique du visible, qui nous intéresse dans cette thèse, se situe entre $\lambda = 400$ nm et $\lambda = 750$ nm (**Figure 1.1 (b)**).

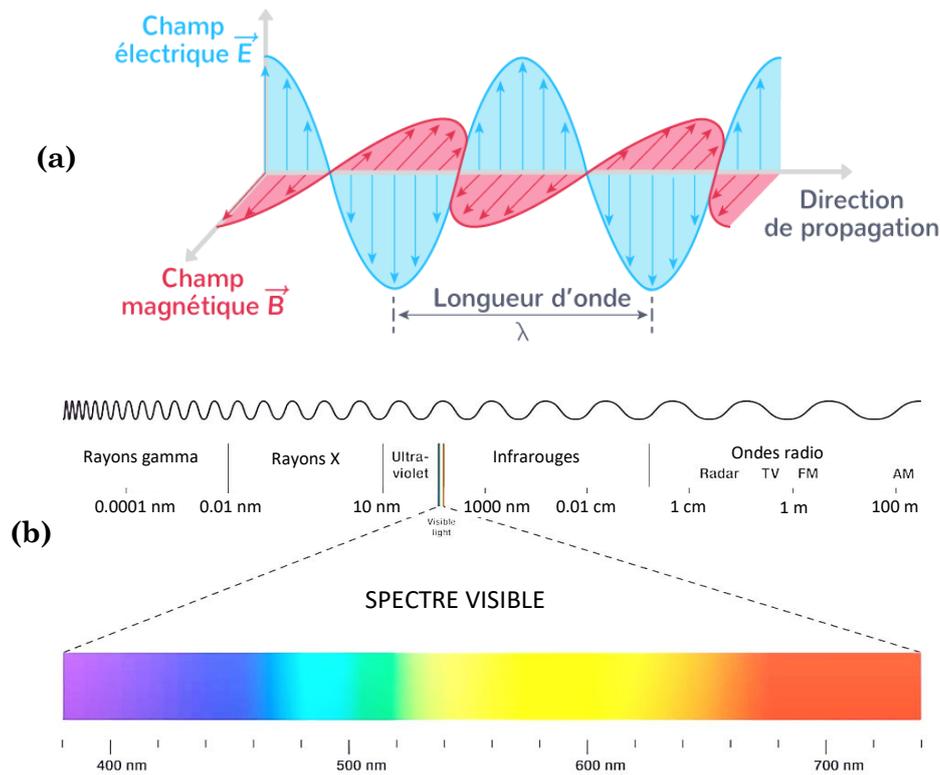


Figure 1.1 : (a) Représentation schématique d'une onde électromagnétique ; (b) Classification des ondes électromagnétiques en fonction de leur longueur d'onde.

Dans le vide, lorsque les ondes électromagnétiques rencontrent un milieu matériel, elles interagissent avec la matière qui le constitue. Ainsi, quand ils sont irradiés par une onde incidente, la réponse diélectrique des atomes du matériau correspond à la création de dipôles électriques, de moment dipolaire p , oscillant à la fréquence du champ électrique incident. Ces dipôles diffusent la lumière, dont les caractéristiques spectrales et angulaires dépendent de la forme, de la taille et de la composition du matériau, dans toutes les directions de l'espace ^[14]. Les dipôles électriques atomiques s'additionnent pour créer une polarisation effective \mathbf{P} , définie comme un moment dipolaire moyen par unité de volume. La relation entre \mathbf{P} et \mathbf{E} est donnée par l'équation (1.1.a), où ε_0 est une constante universelle correspondant à la permittivité électrique du vide (égale à $8,85 \cdot 10^{-12} \text{ kg}^{-1} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{A}^2 \cdot \text{s}^4$), et χ_e est une constante de proportionnalité sans dimension appelée susceptibilité électrique. Cette polarisation électrique \mathbf{P} moyenne contribue au déplacement électrique global dans le matériau selon l'équation (1.1.b), où \mathbf{D} est le champ de déplacement électrique et $(1 + \chi_e)$ correspond à la constante diélectrique relative effective du matériau ε_r .

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi_e \mathbf{E} \quad (1.1.a)$$

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \varepsilon_0 (1 + \chi_e) \mathbf{E} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \mathbf{E} \quad (1.1.b)$$

Ainsi, à l'échelle macroscopique, les ondes électromagnétiques incidentes ne sont pas sensibles aux inhomogénéités de diffusion de la lumière qui existent entre chaque atome. En effet, malgré de fortes variations locales de polarisation, causées par la soumission de chaque dipôle à un champ électrique local appelé champ de Lorentz, dont la distribution n'est pas uniforme au sein du matériau, la dimension sub-longueur d'onde des atomes conduit à la formation d'une réponse moyenne à l'échelle des ondes incidentes. C'est ce qui permet l'utilisation du paramètre effectif ε_r , qui est une grandeur sans dimension, dépendante de λ et spécifique au matériau [5]. Le même raisonnement peut être utilisé pour relier la réponse magnétique globale du matériau à celle de ses atomes, comme montré dans l'équation suivante :

$$\mathbf{H} = \mu_0 \mathbf{M} + \mu_0 \mathbf{B} = \mu_0(1 + \chi_m) \mathbf{B} = \mu_0 \mu_r \mathbf{B} \quad (1.2)$$

où \mathbf{H} est la densité de flux magnétique, μ_0 est une constante universelle correspondant à la perméabilité magnétique du vide (égale à $4.\pi.10^{-7}$ kg.m.A⁻².s⁻²), \mathbf{M} représente la polarisation magnétique du matériau, définie comme le moment magnétique moyen par unité de volume et χ_m correspond à la susceptibilité magnétique. La somme $(1 + \chi_m)$ est quant à elle égale à la perméabilité magnétique relative effective μ_r , une grandeur sans dimension, dépendante de λ et spécifique au matériau.

Les paramètres effectifs ε_r et μ_r sont donc utilisés pour décrire le couplage d'un matériau homogène aux composantes électrique et magnétique du champ incident, selon les équations constitutives (1.3), reliant le champ de déplacement électrique \mathbf{D} et la densité de flux magnétique \mathbf{H} aux champs électrique \mathbf{E} et magnétique \mathbf{B} . Ces équations sont valables pour des milieux linéaires, isotropes et non magnétiques [15].

$$\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \mathbf{E} \quad (1.3.a)$$

$$\mathbf{H} = \mu \mathbf{B} = \mu_0 \mu_r \mathbf{B} \quad (1.3.b)$$

ε_r et μ_r sont des valeurs complexes, comme montré par les équations (1.4), dont les parties réelles ε' et μ' représentent la réponse du milieu au champ électrique et magnétique de l'onde incidente, respectivement, et dont les parties imaginaires ε'' et μ'' correspondent aux dissipations d'énergie dans le milieu.

$$\varepsilon_r = \varepsilon' + i\varepsilon'' \quad (1.4.a)$$

$$\mu_r = \mu' + i\mu'' \quad (1.4.b)$$

Ces paramètres effectifs ε_r et μ_r peuvent être utilisés pour tout assemblage d'objets dont la taille et l'espacement sont petits par rapport à la longueur d'onde incidente. Ce sont donc des paramètres effectifs macroscopiques, utilisés pour décrire la réponse moyenne globale du matériau, elle-même constituée des réponses individuelles de chaque atome qui le compose. Ils permettent notamment de décrire la modification de la vitesse de phase des ondes électromagnétiques quand elles traversent un milieu homogène particulier, selon l'équation :

$$v_\varphi = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon\mu}} = \frac{c_0}{\sqrt{\varepsilon_r\mu_r}} \quad \text{avec : } \mu = \mu_0\mu_r ; \quad \varepsilon = \varepsilon_0\varepsilon_r ; \quad c_0 = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0\mu_0}} \quad (1.5)$$

Dans le cas des métamatériaux, qui sont pourtant des milieux composites inhomogènes à l'échelle des méta-atomes qui les composent, l'utilisation des paramètres ε_r et μ_r est également permise pour décrire leur réponse optique globale [5,16]. En effet, d'un point de vue électromagnétique, c'est la longueur d'onde λ du signal incident qui détermine si une collection d'atomes ou d'autres objets peut être considérée comme un matériau « effectif ». ε_r et μ_r ne sont donc pas nécessairement liés à la réponse d'atomes ou de molécules : toute collection d'objets dont la taille et l'espacement sont beaucoup plus petits que λ peuvent être décrits par ces paramètres. Ainsi, en raison de leurs dimensions sub-longueur d'onde et de leur espacement qui est à la même échelle, les méta-atomes composant la structure des métamatériaux sont considérés par la lumière incidente au même titre que des atomes dans la définition classique de la réponse diélectrique. Il est donc possible d'utiliser les paramètres effectifs ε_r et μ_r pour décrire la réponse électromagnétique des métamatériaux et d'utiliser les relations entre les vecteurs de champ macroscopiques présentées dans les équations **1.3.a** et **1.3.b** [17,18].

À partir de ε_r et μ_r , il est aussi possible de définir l'indice de réfraction effectif n et l'impédance Z effective des métamatériaux, macroscopiquement homogènes. Le premier est un terme complexe, propre à chaque matériau, qui permet de décrire la propagation d'une onde électromagnétique en son sein. Sa partie réelle n_1 représente la modification relative de la vitesse de phase de la lumière dans le matériau par rapport à celle qu'elle a dans le vide. Sa partie imaginaire n_2 caractérise les pertes dans le matériau, généralement dues à l'absorption du milieu. L'impédance d'un matériau représente quant à lui la capacité du matériau à laisser une onde électromagnétique le traverser. Voici les équations définissant ces deux valeurs caractéristiques:

$$n = \frac{c_0}{v_\varphi} = \sqrt{\varepsilon_r\mu_r} \quad \text{avec : } n = n_1 + in_2 \quad (1.6.a)$$

$$Z = \frac{E}{B} = \sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon}} \quad \text{avec } \mathbf{E} = v_\varphi\mu\mathbf{B} = v_\varphi\mathbf{H} \quad (1.6.b)$$

Les paramètres effectifs ε_r et μ_r permettent donc de décrire les principales interactions ayant lieu entre un milieu matériel homogène polarisé et une onde électromagnétique incidente. Un métamatériau électromagnétique peut alors être considéré comme un milieu possédant un couple de valeurs (ε_r, μ_r) , dépendantes de λ , qui n'existe pas dans les matériaux naturels. Cette définition est illustrée dans le diagramme de la **Figure 1.2 (a)**, présentant les domaines relatifs aux matériaux dits « classiques » et aux métamatériaux, en fonction de la valeur de la partie réelle de leur perméabilité magnétique (μ) et de leur permittivité électrique (ε). La **Figure 1.2 (b)** permet d'illustrer cette différence entre un matériau « classique », dont la réponse optique dépend de celle de ses atomes, et un métamatériau pour lequel elle dépend de résonateurs dont la réponse domine celle des atomes et donne au milieu ses propriétés optiques globales.

Dans le domaine de l'optique visible, la plupart des matériaux conventionnels sont confinés dans une zone très étroite de ce diagramme, située sur la ligne horizontale tracée à $\mu_r' = 1$. Ceci s'explique par le fait qu'aux fréquences allant du lointain infrarouge jusqu'à l'infini, les dipôles magnétiques induits sont soit très petits, soit trop lents pour suivre le champ magnétique oscillant de l'onde incidente. La plupart des matériaux conventionnels ne présentent donc pas de polarisation magnétique dans cette gamme de fréquences et leur perméabilité magnétique relative μ_r est égale à 1 [19]. Les recherches menées sur les métamatériaux visent à explorer les autres domaines du diagramme afin de mieux contrôler les ondes électromagnétiques. Notamment, nombre d'études se sont concentrées sur l'obtention de matériaux doublement négatifs ($\varepsilon_r' < 0$ et $\mu_r' < 0$) ou de matériaux optiques magnétiques, dont certains exemples d'application sont donnés ci-après.

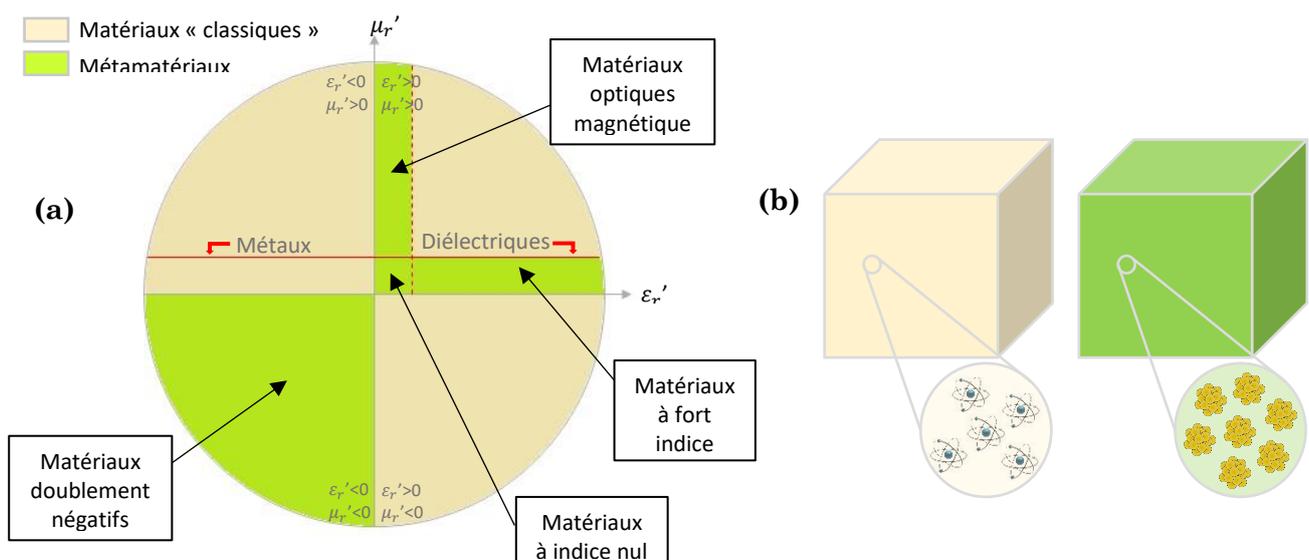


Figure 1.2 : (a) Diagramme représentant les différents types de matériaux en fonction de la valeur de la partie réelle de leur permittivité électrique ε_r' et de leur perméabilité magnétique μ_r' . La ligne rouge pleine représente les matériaux non magnétiques avec $\mu_r' = 1$. (b) À gauche, illustration d'un matériau « classique » dont la réponse optique effective et les valeurs ε_r et μ_r dépendent de la réponse des atomes ; à droite, illustration d'un métamatériau où la réponse optique effective et les valeurs ε_r et μ_r dépendent de la réponse des résonateurs.

I.1.2.2. Exemples de métamatériaux tridimensionnels

Les recherches menées depuis le début des années 2000 dans le domaine des métamatériaux électromagnétiques ont permis l'élaboration de divers matériaux possédant des propriétés optiques extraordinaires. L'obtention de tels systèmes repose généralement sur leur capacité à présenter des réponses électriques et magnétiques indépendantes et ajustables face à un rayonnement incident, en fonction de sa longueur d'onde. Ces matériaux peuvent présenter différentes structures et longueurs caractéristiques permettant leur utilisation dans une large gamme spectrale, allant des ondes radio aux fréquences optiques visibles. La **Figure 1.3** donne plusieurs exemples de métamatériaux élaborés en trois dimensions (3D).

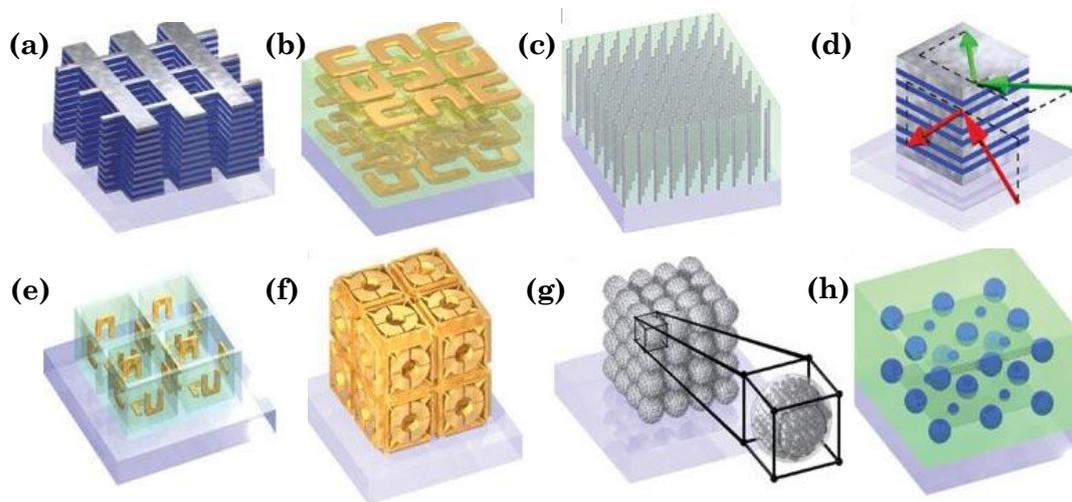


Figure 1.3 : Exemples de métamatériaux structurés en 3D : (a) Métamatériau à indice négatif à double filet avec plusieurs couches. (b) Métamatériau « stéréo » ou chiral. (c) Métamatériau hyperbolique. (d) Métamatériau métal-diélectrique stratifié composé de guides d'ondes plasmoniques couplés permettant un n négatif non dépendant de l'angle pour des fréquences particulières. (e) Résonateurs à anneaux fendus orientés dans les 3 directions. (f) Structure métamatérielle connectée à symétrie cubique et à indice négatif. (g) Métamatériau magnétique aux fréquences visibles correspondant à un assemblage de clusters métalliques. (h) Métamatériau diélectrique d'indice négatif composé de deux séries de sphères diélectriques à haut indice de réfraction arrangées en réseau cubique simple [20].

Un premier exemple de métamatériau élaboré en 3D est celui d'un matériau qui possède à la fois une permittivité diélectrique ϵ_r et une perméabilité magnétique μ_r négatives. Cette propriété, artificiellement créée, permet au matériau qui en bénéficie de présenter le phénomène de réfraction négative, lié à une valeur négative de son indice de réfraction n , comme illustré dans la **Figure 1.4** [21].

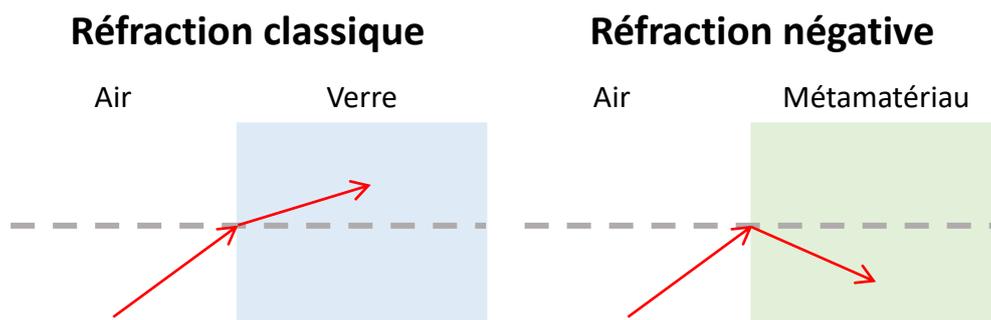


Figure 1.4 : Illustration du principe de réfraction négative (à droite) et comparaison avec une réfraction positive classique (à gauche).

L'existence de ce type de métamatériau a premièrement été théoriquement envisagée par Victor Veselago en 1968 [22]. Il a ainsi examiné la façon dont une onde électromagnétique se propage dans un matériau ayant des valeurs de ϵ_r et μ_r négatives et quelles sont les réponses optiques résultant de cette interaction. Il a pu démontrer que l'une des propriétés optiques novatrices d'un tel milieu est que son indice de réfraction prend lui aussi une valeur négative. Ceci s'explique par le fait que lorsque ϵ_r et μ_r sont négatifs, les directions de la vitesse de groupe, qui caractérise le flux d'énergie, et de phase, qui caractérise le mouvement du front d'onde, d'une onde à l'intérieur du milieu sont opposées alors qu'elles sont de même sens dans les matériaux classiques. La lumière peut donc toujours se propager, bien que dans une direction antiparallèle à la direction du vecteur de Poynting, c'est-à-dire à la direction de propagation de l'énergie. Il s'agit dans ce cas d'un matériau à indice de réfraction négatif [2].

Les premières mises en pratique de cette théorie n'ont cependant été menées qu'à partir de 1996 par l'équipe de John B. Pendry [23]. Ces expérimentations ont tout d'abord permis de montrer qu'il était possible d'obtenir un matériau de permittivité diélectrique négative dans le domaine du gigahertz, en utilisant un arrangement périodique de fils en cuivre possédant un rayon et un espacement spécifiques. En effet, un tel réseau possède une fréquence plasma seuil, en dessous de laquelle ϵ_r est négatif. Par la suite, cette équipe, associée à celle de David R. Smith, a élaboré un arrangement périodique de résonateurs conducteurs en forme d'anneaux fendus, sensibles au champ électrique et de taille inférieure à la longueur d'onde d'utilisation [2,24]. Sous l'influence d'un champ électrique, les mouvements des électrons de conduction de ces éléments amagnétiques mènent à l'apparition d'un moment magnétique. Ils ont ainsi montré qu'il était possible de modifier la valeur μ_r du système et même de lui faire atteindre des valeurs négatives si la fréquence de l'onde incidente se situe au-delà de la fréquence naturelle d'oscillation des résonateurs (c'est ici le cas dans le domaine des micro-ondes). À partir de ces travaux, ils ont finalement pu envisager l'élaboration d'un métamatériau doublement négatif, reposant sur la combinaison des deux objets précédemment élaborés [1,25]. Ainsi, le premier véritable métamatériau doublement négatif a été réalisé en intercalant des résonateurs à anneaux fendus, qui contribuent à obtenir un μ_r négatif, et des fils de cuivre qui contribuent à obtenir un ϵ_r négatif. En choisissant les paramètres du réseau de fils tels que sa fréquence plasma seuil se place significativement au-dessus de la fréquence de résonance des résonateurs, ils ont pu élaborer un composite avec une région spectrale où ϵ_r et μ_r sont simultanément négatifs. La **Figure 1.5** présente deux exemples de métamatériaux doublement négatifs, possédant deux structures légèrement différentes mais reposant toujours sur une alternance régulière de résonateurs à anneaux fendus et de fils de cuivre.

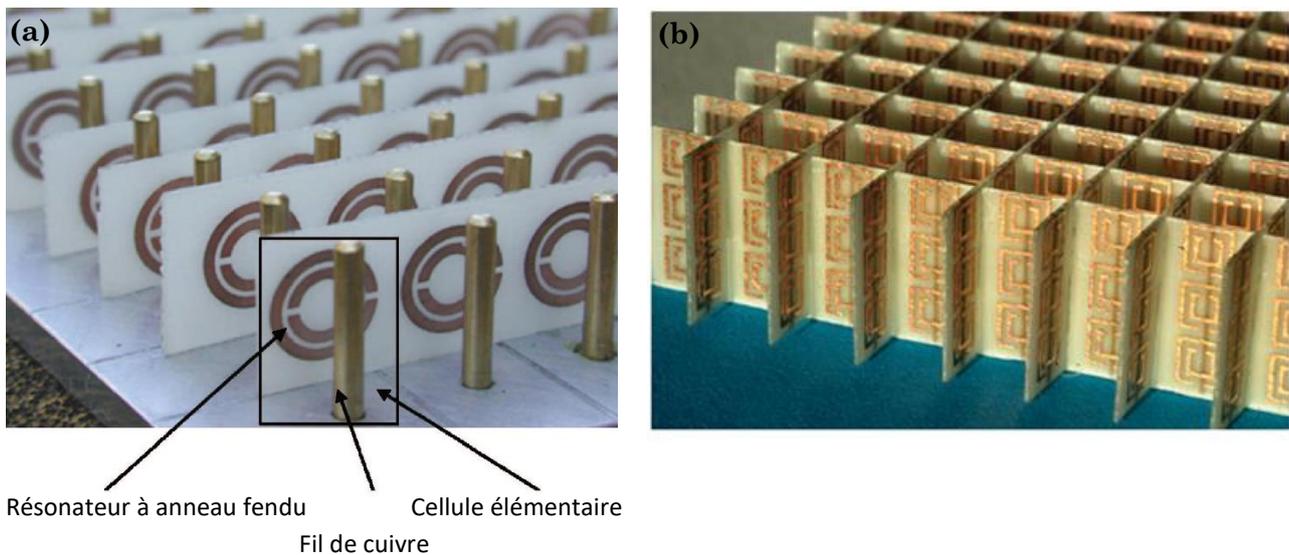


Figure 1.5 : (a) Métamatériau 3D à indice de réfraction négatif, composé d'un réseau de couches de résonateurs à anneaux fendus et de fils de cuivre intercalés [21]. (b) Métamatériau 3D à indice de réfraction négatif composé de résonateurs à anneaux fendus et de fils de cuivre déposés par lithographie sur les faces opposées d'une carte de circuit imprimé, coupées puis assemblées pour former un réseau imbriqué [2].

Cette propriété originale des matériaux présentant des valeurs surprenantes de ε_r et μ_r se situe au cœur de la conception de nouveaux dispositifs optiques, comme les « super lentilles ». En optique classique, la résolution des lentilles utilisant des matériaux naturels est limitée : elles ne peuvent pas focaliser la lumière sur une aire plus petite que le carré de la longueur d'onde incidente [26]. Cette contrainte est connue sous le nom de limite de diffraction et prévoit que si les objets sont de l'ordre de grandeur ou plus petits que la longueur d'onde incidente, le rayonnement est fortement diffracté. De plus, le champ électromagnétique émis par un matériau est constitué d'ondes planes, dont certaines se propagent alors que d'autres sont atténuées et sont appelées ondes évanescentes. Une lentille classique ne peut focaliser que les ondes propagatives, car l'amplitude des ondes évanescentes diminue de façon exponentielle quand elles diffusent de l'objet et sont donc rapidement perdues. Ceci provoque l'obtention d'une image imparfaite, où les détails les plus petits de ce dernier, plus petits que la longueur d'onde de l'onde incidente, sont manquants car transportés par les ondes évanescentes qui se dissipent vite. Cependant, grâce à l'usage d'un métamatériau, une « super lentille » peut être élaborée, qui restaure à la fois la phase des ondes propagatives mais aussi l'amplitude des ondes évanescentes. Celle-ci est ainsi amplifiée dans le plan de l'image grâce à la résonance des ondes évanescentes avec le plasmon de surface de la « super lentille » [2,26,27]. Ces méta-lentilles peuvent donc renvoyer une image quasiment complète de l'objet étudié, dont la résolution est fortement augmentée et peut atteindre une valeur égale à $\lambda/6$ dans le cas de la « super-lentille » présentée en **Figure 1.6** [27]. Il est donc par exemple possible d'observer, grâce à un rayonnement électromagnétique visible, des objets nanométriques. Ces matériaux sont donc intéressants pour de nombreuses applications où une très haute résolution est nécessaire, comme par exemple dans le domaine de l'imagerie médicale [21].

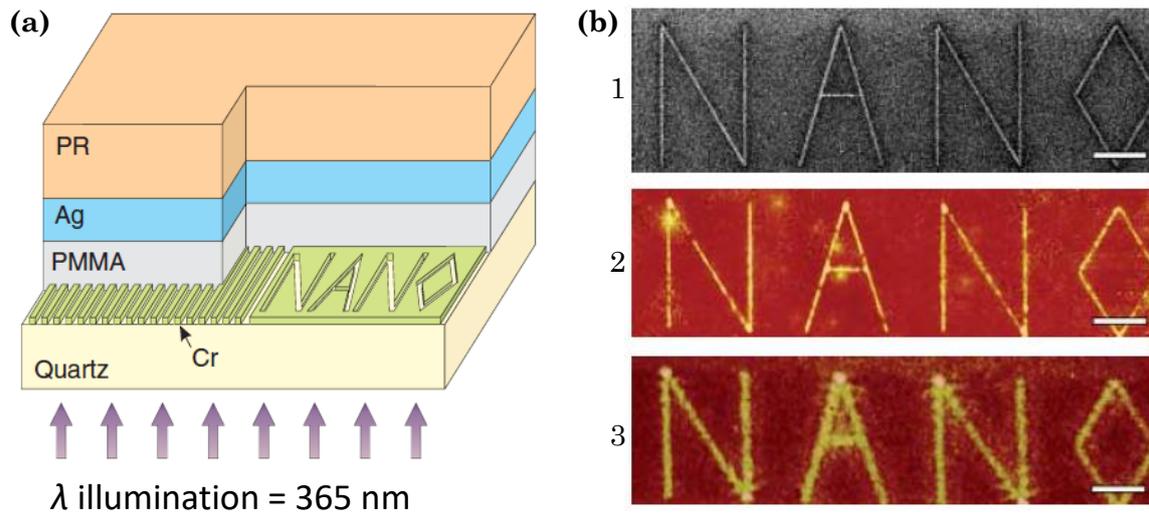


Figure 1.6 (a) Schéma du dispositif expérimental d'un super-lentille : l'image à reproduire est gravée sur une couche de chrome (Cr) de 50 nm d'épaisseur, séparée d'un film d'argent de 35 nm d'épaisseur par une couche de polymère de 40 nm d'épaisseur. L'image de l'objet est enregistrée par une couche photosensible située de l'autre côté de la lentille d'argent. (b) 1 : image de l'objet à reproduire (la largeur des traits dessinant le mot « NANO » est de 40 nm) ; 2 : image AFM de la reproduction obtenue avec la super-lentille ; 3 : image AFM de la reproduction obtenue sans la super-lentille [27].

D'autre part, l'utilisation de métamatériaux a également mené à la fabrication de dispositifs permettant le camouflage optique. Cette application nécessite l'élaboration d'un métamatériau peu absorbant, qui n'atténue donc pas les ondes électromagnétiques incidentes, et présentant un gradient d'indice de réfraction permettant de dévier ces ondes autour du solide à cacher. Son efficacité optique repose donc sur la forte variabilité spatiale et l'anisotropie importante de ϵ et μ dans le milieu, qui respectent toutefois l'adaptation d'impédance avec le vide environnant. De cette manière, la lumière transmise conserve un front d'onde dont le profil n'est pas perturbé par l'objet à dissimuler, ce qui le rend invisible pour un observateur extérieur [28]. Ce type de revêtement, qui enveloppe un objet pour le dissimuler, est appelé « cape d'invisibilité ». Expérimentalement, de telles structures ont d'abord été obtenues dans le domaine des micro-ondes, à une fréquence d'environ 8,5 GHz [29]. L'expérience effectuée utilisait un matériau multicouche, constitué d'un réseau concentrique de résonateurs à anneaux fendus imprimés sur des films circulaires (**Figure 1.7 (a)**). Le format de ces résonateurs, faits de cuivre, évolue régulièrement entre le cercle intérieur et le cercle extérieur du réseau, ce qui leur confère des propriétés magnétiques variables. Le guidage des ondes électromagnétiques autour de l'objet à cacher se fait donc par modulation de l'indice de réfraction au sein du matériau, qu'il est possible de modéliser par la technique de transformation des coordonnées (**Figure 1.7 (b) à (e)**) [29,30]. D'autres façons d'obtenir une « cape d'invisibilité » existent, comme l'usage d'un métamatériau élasto-électromagnétique [31] ou d'une structure réduisant la diffusion de la lumière vers l'arrière lorsque ses valeurs de ϵ et μ sont identiques, pour une longueur d'onde incidente donnée [10,32]. Cependant, la plupart des métamatériaux actuellement fonctionnels n'agissent que sur d'étroites bandes spectrales situées à de hautes valeurs de longueur d'onde. Une application dans la gamme du visible implique en effet une forte miniaturisation des

dispositifs et l’utilisation de matériaux ayant de faibles pertes et permettant de limiter la forte diffusivité des objets qui apparaît à cette échelle, ce qui n’est pas facilement réalisable. Cependant, le développement récent de certaines structures réfléchissantes nanométriques, fondées par exemple sur l’utilisation de métamatériaux diélectriques possédant une variation spatiale d’indice de réfraction, ouvre la voie à un camouflage optique opérant dans le domaine du visible [25,33-35].

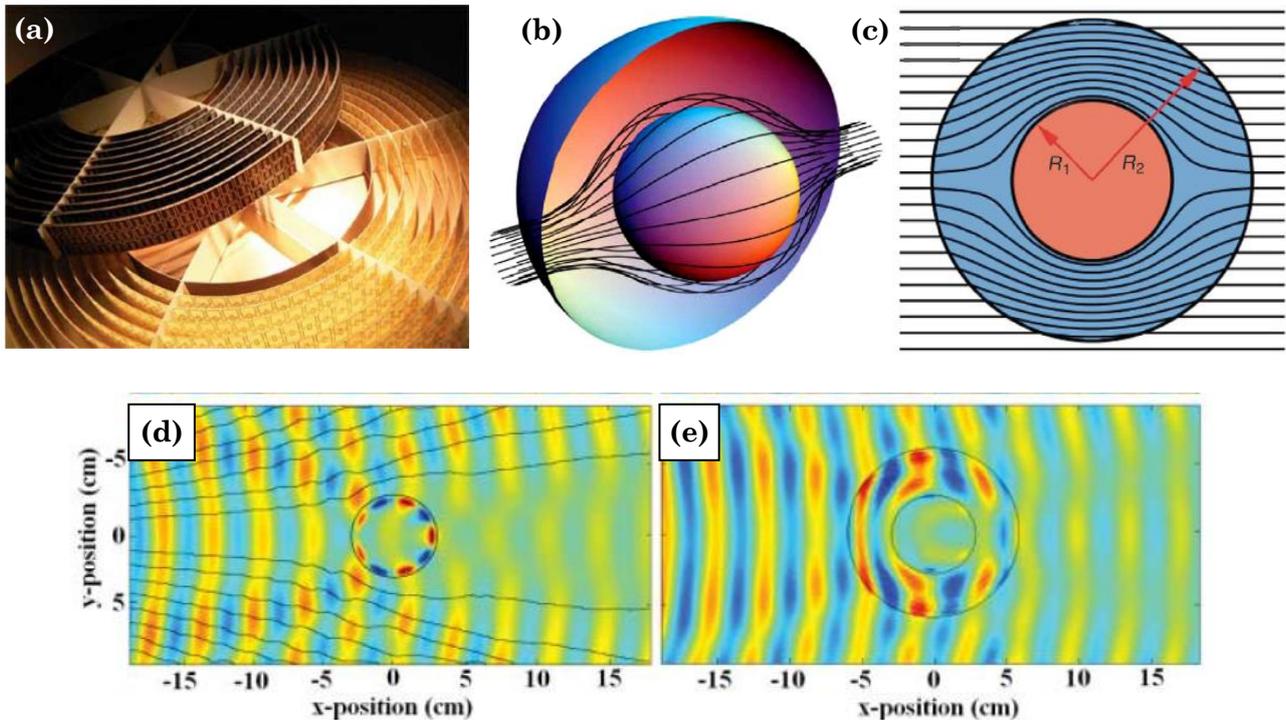


Figure 1.7 : (a) Réseau concentrique de résonateurs à anneaux fendus permettant d’obtenir une « cape d’invisibilité » active dans le domaine des micro-ondes [36]. (b) et (c) Schémas illustrant le principe de camouflage optique reposant sur la déviation des ondes électromagnétiques dans la « cape d’invisibilité » autour de l’objet à dissimuler [30,33]. (d) et (e) Données expérimentales représentant la propagation d’une onde électromagnétique au voisinage d’un objet nu ou recouvert d’une « cape d’invisibilité », respectivement [29].

De façon plus surprenante, des formes de « camouflage mécanique » ont également été théoriquement envisagées. Il s’agit ici d’appliquer les principes de la « cape d’invisibilité » optique à des ondes élastodynamiques, en utilisant des milieux anisotropes hétérogènes mais de densité isotrope. Ces « capes » seraient en principe capables de dévier les ondes de pression et de cisaillement élastiques couplées dans le plan autour d’un obstacle cylindrique [10].

La capacité à pouvoir moduler les valeurs prises par la permittivité diélectrique et la perméabilité magnétique des métamatériaux peut également permettre de créer des objets aux propriétés d’absorption spécifiques. Par exemple, l’ajustement précis de chaque paramètre, de façon indépendante, peut mener au contrôle individuel des réponses électriques et magnétiques du matériau et finalement lui permettre d’absorber à la fois les champs électrique et magnétique incidents. Ce type de manipulation correspond à la création d’un matériau nommé « absorbeur parfait », qui peut par exemple être utilisé dans des dispositifs tels que des bolomètres [32,37].

Finalement, d'autres types de métamatériaux en 3D peuvent être élaborés pour répondre à des objectifs précis, comme la création d'antennes de hautes performances. Il s'agit ici, par exemple, d'utiliser des métastructures comme substrats permettant la réduction de la taille du radiateur et l'amélioration de l'efficacité de leur rayonnement [8], l'augmentation de leur bande passante [38], ou encore le contrôle précis de leur direction d'émission [21,39]. Des métamatériaux peuvent aussi être utilisés pour d'autres types d'application en télécommunication, comme l'obtention d'un effet Doppler inversé, où une source électromagnétique se dirigeant vers un observateur est abaissée en fréquence [8]. Finalement, des métamatériaux « mous », dont les propriétés originales sont de type mécaniques, font également l'objet de recherches. Il s'agit ici d'utiliser leur capacité hors norme à supporter de larges déformations élastiques, pouvant modifier leur microstructure ou causer un stress mécanique, pour influencer la propagation des ondes électromagnétiques dans le milieu [40]. Ce type de métamatériau peut par exemple être utilisé pour obtenir des effets optiques originaux, comme l'imitation de l'iridescence argentée présente autour des yeux du poulpe et due au plissement de couches de peau nanométriques [11].

I.2. Métasurfaces et nano-résonateurs optiques

I.2.1. Métasurfaces / Métamatériaux

Les métasurfaces représentent les analogues en deux dimensions (2D) des métamatériaux, pouvant opérer dans une gamme optique allant des micro-ondes au visible. Il s'agit donc également de matériaux présentant une réponse électromagnétique originale face à un faisceau incident, mais structurés beaucoup plus finement, à l'échelle de la centaine de nanomètres. Les métasurfaces consistent généralement en matériaux comprenant une couche unique ou quelques couches assemblées de structures planaires, d'épaisseur sub-longueur d'onde, éventuellement supportées par un substrat non résonant. Il s'agit donc de « surfaces » aux dimensions réduites et non de matériaux volumiques, permettant d'obtenir des dispositifs compacts plus faciles à élaborer et pouvant s'adapter plus facilement aux appareils qui les utilisent [41-44]. L'élaboration de métasurfaces se révèle également très intéressante en raison de leur capacité à manipuler localement, à l'échelle sub-longueur d'onde, et sur demande les ondes électromagnétiques incidentes. Ainsi, les métasurfaces peuvent produire une réponse optique qui varie spatialement, de façon abrupte, et permet une modulation de la forme du front d'onde diffusé. En effet, ces surfaces agissent conformément au principe de Huygens-Fresnel, selon lequel chaque point de l'espace recevant une onde électromagnétique devient la source fictive d'une nouvelle ondelette sphérique propagative. De ce fait, le champ électromagnétique émis par la surface correspond à la somme des contributions de chacune de ces sources secondaires, appelées sources de Huygens. Le nouveau front d'onde correspond alors à la surface tangentielle

à l’ensemble des ondelettes sphériques émises. Dans le cas des métasurfaces, chaque nanostructure, à l’échelle sub-longueur d’onde, devient une source secondaire. En outre, s’il est possible de concevoir la structure de chacune d’elles localement, des propriétés remarquables peuvent être obtenues. Dans ce cas, lorsque la surface est irradiée par une onde incidente, chaque nanostructure « attrape puis relâche » de façon contrôlée le champ électromagnétique associé et induit un décalage de phase qui lui est propre. Il est alors possible de remodeler le front de l’onde transmise en configurations diverses selon la structure, la taille ou encore la forme de la source. Il est par exemple possible de créer un ensemble de nanostructures présentant un décalage de phase qui varie de façon linéaire entre éléments voisins ou bien une surface présentant un remodelage aléatoire du front d’onde [6,45,46]. Le principe de la surface de Huygens-Fresnel et deux exemples d’application sont illustrés dans la **Figure 1.8**.

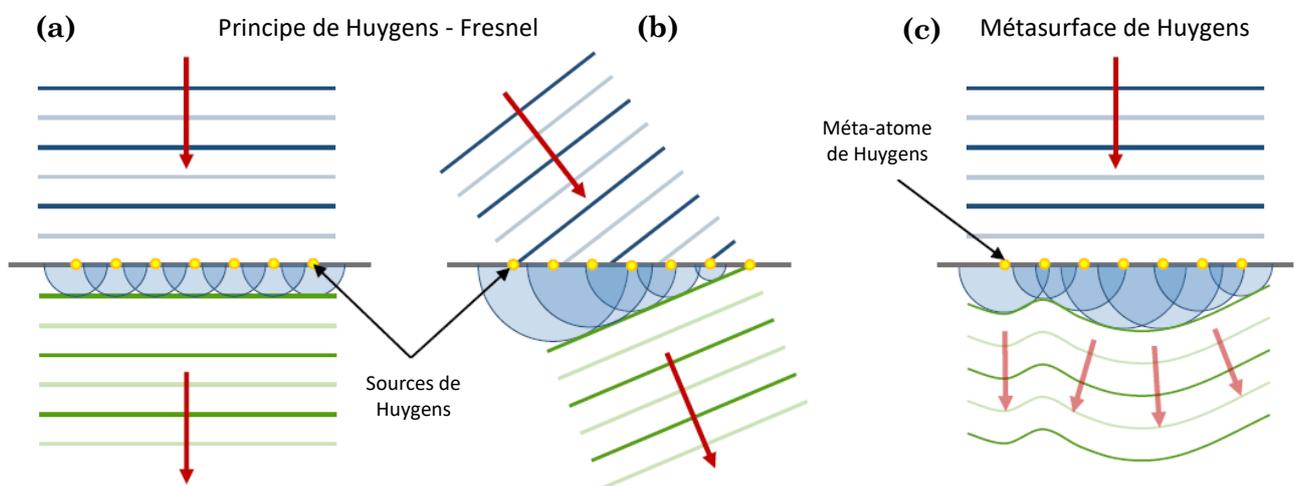


Figure 1.8 : (a) Illustration du principe de Huygens-Fresnel montrant la propagation graduelle d’une onde plane à partir de l’excitation d’ondes sphériques secondaires. (b) Exemple du principe de Huygens-Fresnel permettant d’expliquer le phénomène de réfraction. (c) Exemple du principe de Huygens-Fresnel adapté au cas d’une surface présentant un remodelage aléatoire du front d’onde [46].

Par ailleurs, en plus de leur capacité hors norme à manipuler le front des ondes transmises, les métasurfaces présentant une épaisseur ultrafine permettent également de fortement diminuer les pertes inhérentes aux processus impliquant des phénomènes de résonance par rapport à leurs homologues 3D. Les propriétés optiques extraordinaires des métasurfaces peuvent alors être utilisées pour répondre à divers objectifs, tels que l’obtention d’une réflexion ou d’une réfraction anormales, d’un gradient de phase arbitraire, d’une conversion de polarisation ou encore de guides d’ondes. Il est alors dorénavant fréquent de trouver des métasurfaces dans différents domaines de recherche, comme l’imagerie biomédicale ou la détection chimique [48], sous forme de méta-lentille, de cape d’invisibilité ou d’« absorbeur parfait » 2D plus adaptés que leurs prédécesseurs volumiques [43,47,49].

Etant donné l’épaisseur sub-longueur d’onde de ces métasurfaces, l’utilisation des paramètres effectifs ε , μ et n pour décrire leur réponse électromagnétique n’est que peu pertinente. Ici, l’analyse du comportement optique du matériau repose plutôt sur la description des ondes que la surface transmet ou réfléchit, en termes d’amplitude, de phase et d’état de polarisation. Ces réponses optiques originales peuvent être créées par des films optiques ou par des réseaux de diffuseurs optiques qui interagissent avec les ondes électromagnétiques incidentes de manière résonante. Cette interaction dépend beaucoup de la structure des diffuseurs (des méta-atomes) ainsi que de la nature de ces derniers. En effet, les méta-atomes utilisés peuvent prendre plusieurs formes, comme des cavités présentes dans des films métalliques ou, plus fréquemment, des résonateurs organisés de manière quasi-périodique sur la surface [43,44,50,51]. Pour pouvoir interagir dans la gamme spectrale optique, et plus précisément dans le domaine du visible, ces résonateurs sont généralement des particules de taille nanométrique dont l’espacement est également sub-longueur d’onde. Elles peuvent avoir des formes, des tailles et des orientations variées qui créent la réponse optique spatialement inégale des métasurfaces. Toutes ces nanoparticules ont une forte interaction avec la lumière incidente et présentent des résonances. Celles-ci peuvent être de type plasmonique dans le cas de nanoparticules métalliques, ou électrique et magnétique, suivant la théorie de Mie, dans le cas de nanoparticules diélectriques ou semi-conductrices. Ces modes de résonance particuliers et très intenses sont plus précisément présentés ci-après.

I.2.2. Phénomène de résonance et théorie de Mie

Les interactions entre des nanoparticules, quelle que soit leur nature chimique, et un rayonnement électromagnétique incident diffèrent largement de la réponse optique d’un solide macroscopique. En effet, la taille, la forme ou la chimie de surface caractéristiques de ces nano-objets leur procure par exemple une coloration différente de celle du matériau volumique (l’or volumique est ainsi jaune alors qu’il apparaît rosé à bleuté sous forme de nanoparticules, selon leur forme, leur taille et leur état d’agrégation). Parmi les paramètres précédemment cités, c’est la taille des particules qui joue le rôle le plus important dans la définition de leurs propriétés physiques et notamment optiques [15,52]. En effet, lorsque les dimensions des méta-atomes deviennent très petites devant la longueur d’onde du rayonnement incident, leur interaction avec celui-ci devient résonante. Ainsi, les particules se polarisent sous l’excitation du champ électromagnétique incident, créant une oscillation du nuage électronique à la même fréquence que celle du champ incident. Cette polarisation résulte en une séparation spatiale périodique des charges à l’intérieur des particules, c’est-à-dire en un moment dipolaire induit. La plupart des nanoparticules peuvent donc être assimilées à des dipôles électriques induits lorsque leur taille est très inférieure à la longueur d’onde de la lumière incidente [53,54]. En revanche, lorsque

les nano-résonateurs sont de plus grandes dimensions, leur polarisation conduit à des moments induits multipolaires électriques et magnétiques, dont la somme correspond à la réponse électromagnétique globale de la particule ^[45].

Lorsque les nanoparticules résonantes sont de très petites sphères, il est possible d'utiliser la théorie de la diffusion de Rayleigh pour décrire leur réponse optique face un rayonnement électromagnétique. Cependant, cette solution n'est applicable que pour des particules au sein desquelles le champ électrique incident est uniforme en tout point, et dont le paramètre de taille α respecte l'inégalité suivante :

$$\alpha = \frac{2\pi R}{\lambda} \ll 1 \quad \text{avec } \lambda = \frac{\lambda_0}{n_p} \quad (1.7)$$

où R représente le rayon de la particule, λ est la longueur d'onde de diffusion dans la particule, égale à la longueur d'onde du rayonnement incident dans le vide λ_0 divisé par l'indice de réfraction de la particule n_p .

L'étude de nanoparticules de plus grandes dimensions est rendue possible grâce à la théorie de la diffusion de Mie. Il s'agit d'une solution générale des équations de Maxwell, permettant de décrire la réponse multipolaire de particules sphériques de tailles variées. Elle correspond plus précisément au développement multipolaire des champs électromagnétiques diffusé et présent à l'intérieur d'une sphère irradiée par une onde plane, tout en rendant compte de la dépendance en taille de ses propriétés de diffusion et d'absorption. L'expression analytique de ces champs se décompose sur une base d'harmoniques sphériques, correspondant à une série infinie de multipôles ^[14], dont la **Figure 1.9** donne une représentation des motifs de rayonnement. Ces multipôles sont exprimés par les coefficients de Mie a_n et b_n , qui sont des valeurs complexes représentant respectivement les modes électriques et magnétiques de la réponse optique et où n représente ici l'ordre du multipôle. Par exemple, le coefficient a_1 décrit le dipôle électrique et le coefficient b_2 le quadripôle magnétique. Ces coefficients dépendent de la longueur d'onde du rayonnement incident et du rapport m entre l'indice de réfraction relatif de la particule n_p et celui du milieu environnant n_s , comme montré dans les équations suivantes :

$$a_n = \frac{m\psi_n(m\alpha)\psi_n'(\alpha) - \psi_n(\alpha)\psi_n'(m\alpha)}{m\psi_n(m\alpha)\xi_n'(\alpha) - \xi_n(\alpha)\psi_n'(m\alpha)} \quad (1.8.a)$$

$$b_n = \frac{\psi_n(m\alpha)\psi_n'(\alpha) - m\psi_n(\alpha)\psi_n'(m\alpha)}{\psi_n(m\alpha)\xi_n'(\alpha) - m\xi_n(\alpha)\psi_n'(m\alpha)} \quad (1.8.b)$$

où ψ et ξ sont les fonctions de Riccati-Bessel, n définit l'ordre du multipôle et α représente le paramètre de taille présenté dans l'équation 1.6.

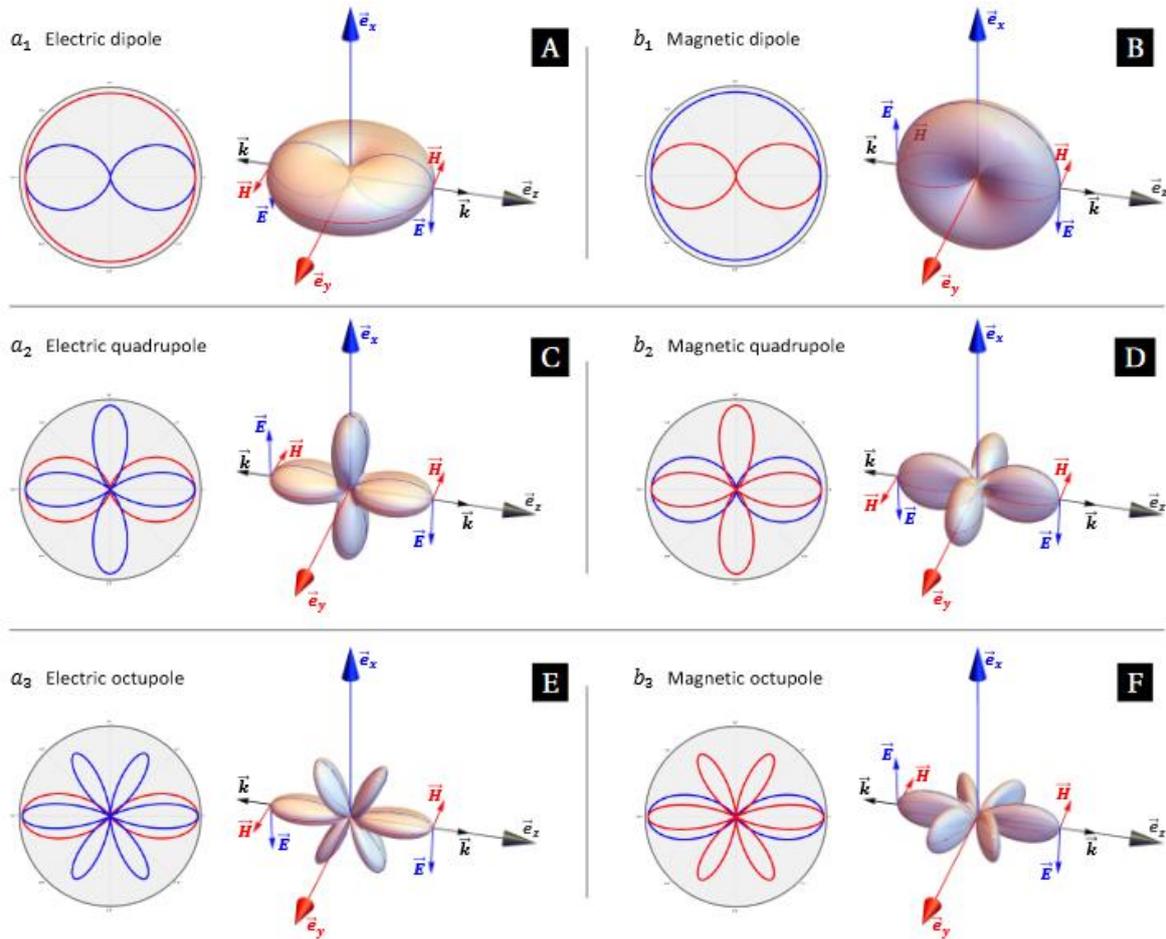


Figure 1.9 : Diagrammes de rayonnement en 3D des premiers multipôles, sous une onde plane incidente polarisée en \vec{e}_x . Les coupes 2D bleues (rouges) montrent le motif de rayonnement dans le plan électrique (magnétique). L'orientation du champ électromagnétique est indiquée par les flèches bleues et rouges dans les directions avant ($\theta = 0^\circ$) et arrière ($\theta = 180^\circ$) [46].

La théorie de Mie peut donc être utilisée pour prédire les propriétés optiques de nanoparticules sphériques en termes de moments multipolaires électriques et magnétiques distinguables. Lorsque les sphères considérées ont des dimensions très petites devant la longueur d'onde du rayonnement incident, mais tout de même trop grandes pour être décrites par la théorie de Rayleigh, l'approximation dipolaire peut être utilisée. Dans ce cas, la dépendance spatiale du champ incident à l'échelle du nano-objet peut être ignorée, ce qui signifie que l'amplitude et la phase du champ sont considérées uniformes dans le volume de la particule : c'est le régime quasi-statique [14]. Il en résulte que les premiers termes dipolaire électrique et dipolaire magnétique, correspondant aux coefficients de Mie a_1 et b_1 , suffisent pour décrire sa réponse. En revanche, quand les particules sont plus grandes, leur polarisation devient inhomogène et des modes quadripolaires doivent être utilisés pour décrire leur réponse optique.

À partir des valeurs prises par les coefficients de Mie, il est possible de déterminer les efficacités de diffusion (Q_{dif}) et d'extinction (Q_{ext}) d'une particule comme suit :

$$Q_{dif} = \frac{\sigma_{dif}}{\pi R^2} = \frac{2}{\alpha^2} \sum (2n + 1) [|a_n|^2 + |b_n|^2] \quad (1.9.a)$$

$$Q_{ext} = \frac{\sigma_{ext}}{\pi R^2} = \frac{2}{\alpha^2} \sum (2n + 1) [Re(a_n) + Re(b_n)] \quad (1.9.b)$$

où σ_{dif} et σ_{ext} représentent respectivement les sections efficaces totales de diffusion et d'extinction, πR^2 la section efficace géométrique de la nanoparticule et α est le paramètre de taille présenté en (1.7). L'extinction est définie comme l'ensemble des pertes de rayonnement apparaissant lorsqu'une particule interagit avec une onde électromagnétique, c'est-à-dire la somme de la diffusion et de l'absorption de cette particule.

Par ailleurs, lorsque les systèmes étudiés correspondent à un ensemble de ces nanoparticules sphériques, la théorie généralisée de Mie peut être utilisée pour étudier, par calculs numériques, leur réponse optique. Cette théorie tient notamment compte de la topologie et de l'arrangement des objets diffuseurs, afin de considérer les phénomènes de diffusion multiple qui y prennent place. En effet, dans un agrégat de nanoparticules, celles-ci sont électromagnétiquement couplées et chacune est à la fois excitée par le champ incident mais aussi par le champ résultant de la diffusion des particules voisines, ce qui affecte leurs propriétés de diffusion et d'absorption de la lumière ^[15].

I.2.2.1. Nanoparticules métalliques : introduction à la plasmonique

La théorie de Mie peut être utilisée pour décrire la réponse optique de nanoparticules métalliques mais se trouve vite limitée par le fait qu'elle ne prend pas en compte un phénomène important qui se produit lorsqu'elles interagissent avec la lumière : l'apparition d'un plasmon de surface ^[55]. En effet, en raison de la valeur négative de sa permittivité diélectrique relative ϵ_r , la lumière ne peut pas pénétrer dans un métal, ou alors seulement sur des distances extrêmement petites. Pour autant, les métaux ne sont pas inertes aux ondes électromagnétiques. Notamment, les métaux nobles comme l'or ou l'argent possèdent des électrons de conduction qui, dans les domaines de fréquences du visible et du proche infrarouge, peuvent être considérés comme quasi libres et indépendants du noyau atomique. Ils forment alors un gaz d'électrons délocalisés dans le métal. Sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique, ces électrons libres oscillent collectivement autour de leur position d'équilibre et génèrent une polarisation locale, à l'interface métal/milieu environnant diélectrique : ils forment un plasmon de surface ^[6,54].

Il existe deux types de plasmon de surface. Le premier correspond à la propagation d’ondes électromagnétiques parallèlement à cette interface métal/diélectrique mais dont l’intensité est évanescente dans les deux milieux adjacents, avec une profondeur de pénétration de seulement quelques centaines de nanomètres [56]. Ces ondes, dites plasmon de surface propagatif ou plasmon polariton de surface, sont le résultat du couplage entre le champ électromagnétique externe et les électrons libres du métal. Ils ont une amplitude maximale à la fréquence propre d’oscillation du gaz d’électrons [57]. Le second type de plasmon de surface intervient dans des nanoparticules métalliques de petite taille et correspond à des oscillations cohérentes des électrons libres qui ne se propagent pas mais restent localisées à la surface des particules, comme illustré dans la **Figure 1.10**. Dans ce cas, il s’agit d’un plasmon de surface localisé (LSPR pour *Localized Surface Plasmon Resonance*), dont la fréquence de résonance est déterminée par la force de rappel des électrons de conduction du métal. Celle-ci dépend de nombreux paramètres dont la composition, la taille, la forme et l’environnement des nanoparticules métalliques. La modification de ces paramètres permet le façonnage de la réponse électromagnétique des résonateurs et notamment la modulation de la fréquence de leur résonance plasmonique [58,59].

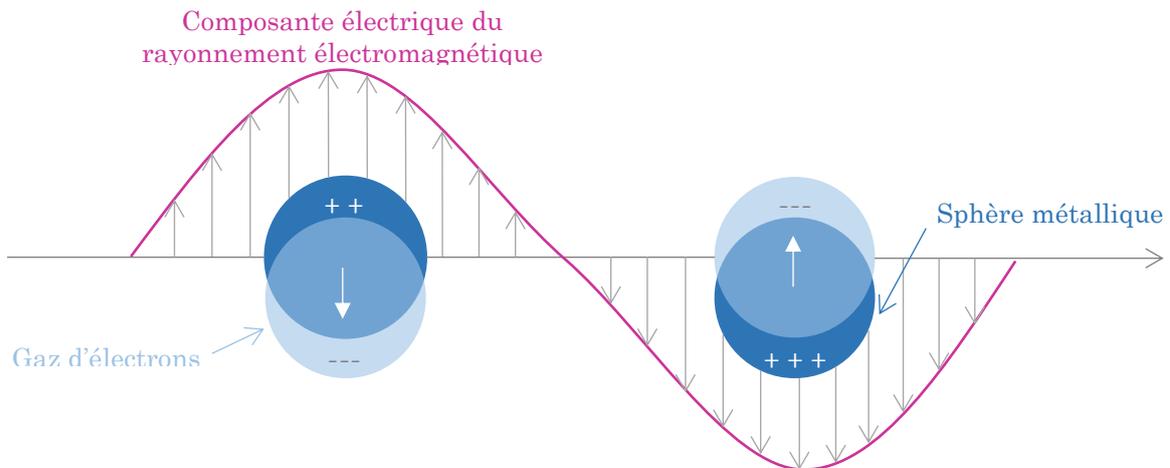


Figure 1.10 : Illustration du phénomène résonance de plasmon de surface localisé.

Dans l’approximation dipolaire de la théorie de Mie, la polarisabilité $a(\omega)$ et la section efficace d’extinction de nanoparticules métalliques $\sigma(\omega)$, qui correspond à la section efficace d’absorption dans le cas de ces particules très petites devant la longueur d’onde, s’expriment comme :

$$a(\omega) = 4\pi R^3 \frac{\varepsilon_r - \varepsilon_m}{\varepsilon_r + 2\varepsilon_m} \quad (1.10.a)$$

$$\sigma(\omega) = \frac{9\omega \varepsilon_m^{3/2}}{c_0} \frac{4\pi R^3}{3} \frac{\varepsilon_2}{[\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m]^2 + [\varepsilon_2]^2} \quad (1.10.b)$$

où R est le rayon de la nanoparticule, ε_m correspond à la permittivité diélectrique du milieu environnant la particule, ε_r est la permittivité diélectrique relative de la particule, dont ε_1 et ε_2 sont respectivement les parties réelle et imaginaire, et ω représente la fréquence de l'onde incidente [14]. En général, pour des métaux, la valeur de ε_2 est relativement faible et varie peu en fonction de la fréquence pour une zone d'intérêt donné. Ainsi, les dénominateurs des équations **1.10.a** et **1.10.b** peuvent être minimisés dans un certain domaine spectral, entraînant une très forte polarisabilité de la particule et une très forte absorption de la lumière. Cette intensification atteint sa valeur maximale quand $\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m = 0$. Le phénomène de résonance de nanoparticules métalliques intervient donc pour une fréquence du rayonnement incident qui s'approche la fréquence caractéristiques d'oscillation collective dipolaire des électrons ω_r , à laquelle $\varepsilon_1 = -2\varepsilon_m$ (relation de Fröhlich) [14,45,53,55]. L'équation permettant de déterminer la valeur de ω_r pour une particule sphérique est la suivante :

$$\omega_r = \frac{\omega_p}{\sqrt{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m}} \quad \text{avec } \omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{m\varepsilon_0}} \quad \text{où } e = -1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C et } m = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \quad (1.11)$$

où ω_p est la fréquence propre d'oscillation du gaz d'électrons de la particule, N est le nombre d'électrons par unité de volume, e correspond à la charge d'un électron et m à sa masse. A cette fréquence de résonance du plasmon de surface localisé, les champs électromagnétiques sont extrêmement intenses et confinés dans un volume réduit proche de la surface des nanoparticules [14,58,60]. Pour des petites particules avec R très inférieur à λ , les phénomènes d'absorption de la lumière, dont l'efficacité varie comme R^3 , y dominent par rapport aux phénomènes de diffusion variant comme R^6 .

Si le milieu environnant est un diélectrique, ε_m est positif et il y a donc résonance si la permittivité diélectrique de la particule est négative. Cette condition est respectée par la plupart des métaux, comme l'or, l'argent, le cuivre, l'aluminium ou le palladium. Dans ce cas, la polarisabilité électrique des nanoparticules devient très grande, ce qui augmente fortement le champ électrique généré localement et améliore donc l'efficacité des dispositifs optiques. Par ailleurs, seuls certains métaux, notamment nobles comme l'or et l'argent, respectent cette condition dans le domaine du visible. Ceci explique le fait qu'ils aient été utilisés dès l'antiquité pour colorer de manière intense des objets, comme la coupe de Lycurgue ou les vitraux médiévaux [52,56]. Cette efficacité optique est néanmoins limitée par les phénomènes de pertes non radiatives ayant lieu lors de la résonance [61,62]. En ce sens, l'argent est le meilleur des candidats disponibles car les pertes qu'il subit sont inférieures à celles d'autres métaux [44]. De même, il peut présenter un fort plasmon de surface sur une large gamme de longueurs d'onde,

comprises entre 300 et 1200 nm, qui lui donne une grande efficacité de diffusion sur l'ensemble de ce domaine par rapport aux autres métaux plasmoniques agissant dans le visible ^[63].

La nature chimique des nanoparticules métalliques utilisées a donc une forte influence sur leur réponse optique et peut permettre d'ajuster leur fréquence de résonance. D'autres paramètres jouent également un rôle important sur cette réponse et notamment sur la position spectrale de leur fréquence de résonance plasmonique. Parmi eux, la taille des nanoparticules est le plus important. En effet, lorsqu'elle augmente et que $2R \approx \lambda$, l'approximation dipolaire ne peut plus être appliquée car la polarisation de la particule devient inhomogène. Des modes de résonance quadripolaire apparaissent alors, qui peuvent par exemple être décelés par spectroscopie d'absorption UV-visible pour des particules d'or ou d'argent. Il est en effet possible d'y voir l'apparition d'une nouvelle bande de résonance aux petites valeurs de λ venant s'ajouter à la bande de résonance dipolaire déjà présente pour de petites particules, mais qui ici s'élargit et se décale vers le rouge. Ainsi, la fréquence de résonance du LSPR peut être ajustée en jouant sur les dimensions des résonateurs ^[54,64]. L'augmentation du diamètre des nanoparticules permet aussi d'amplifier fortement leur diffusion de la lumière, qui devient dominante devant l'absorption pour des particules suffisamment grandes.

La forme des nanoparticules est également un paramètre pouvant permettre d'ajuster cette fréquence. Par exemple, l'utilisation de nanoparticules d'or de type bâtonnets permet d'obtenir deux fréquences de résonance dipolaire différentes, situées dans le visible pour leur axe court et dans le proche infra-rouge pour leur axe long. Des résonateurs de type nano-sphère, nano-écorce ou nano-disque n'ont quant à eux qu'une seule résonance située dans le visible ^[44]. De même, la présence de pointes sur une nanoparticule promeut la présence de champs électriques très intenses ou « hot spots », ce qui altère la position et l'intensité de la résonance, qui peut être amplifiée de plusieurs ordres de grandeur ^[52,60]. L'influence de ce paramètre géométrique sur la réponse optique des résonateurs est illustrée en **Figure 1.11**.

La nature du milieu environnant les particules a aussi une importance sur leurs propriétés optiques : si son indice de réfraction augmente, il est possible d'observer un décalage vers le rouge des longueurs d'onde de résonance des nanoparticules ^[60].

Enfin, l'état d'agrégation des particules et donc la proximité pouvant exister entre plusieurs résonateurs est également un paramètre pouvant influencer leurs propriétés optiques. En effet, l'amplification de la résonance est par exemple d'autant plus forte que l'espace séparant deux nanoparticules voisines diminue et devient très petit devant leur diamètre ^[14,52]. Par ailleurs, lorsque les résonateurs sont arrangés de façon périodique, des modes plasmoniques de réseau peuvent apparaître et provoquer une diffusion multiple entre particules.

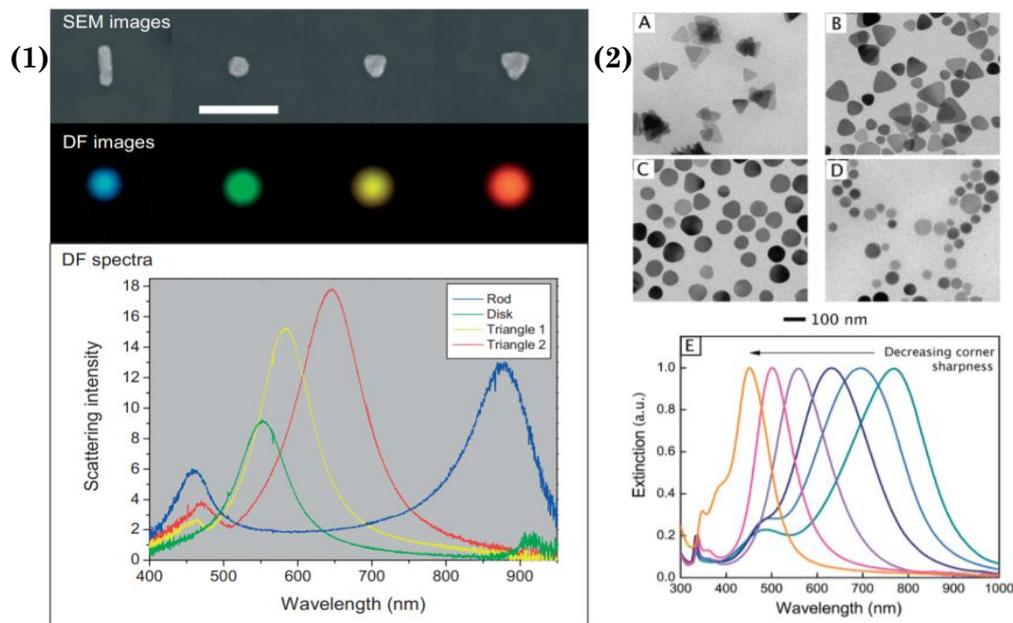


Figure 1.11 : (1) Images de microscopie électronique à balayage (en haut), images en champ sombre (au milieu) et spectres en champ sombre de plusieurs nanoparticules métalliques. De gauche à droite, les formes sont un bâtonnet, un disque et deux triangles de différentes dimensions. La barre d'échelle de la figure du haut est de 300 nm [65]. (2) (A-D) Images de microscopie électronique à transmission (MET) de nanoparticules triangulaires d'Ag dont la netteté des points diminue. Les angles vifs des triangles de (A) ont été arrondis jusqu'à ce que les particules aient une forme de sphère (D). (E) La diminution de la netteté des coins est corrélée à un décalage vers le bleu des spectres d'extinction des nanoparticules [66].

I.2.2.2. Nanoparticules diélectriques et semi-conductrices

Dans la littérature relative aux métamatériaux optiques, les semi-conducteurs sont généralement traités comme des diélectriques [5]. Ces deux types de matériaux sont donc ici regroupés en une seule catégorie pour décrire leurs propriétés et seront nommés « diélectriques ».

Dans le domaine des métamatériaux, les résonateurs métalliques ont beaucoup été étudiés et utilisés pour obtenir des réponses optiques originales. Cependant, ils présentent l'inconvénient de voir leur efficacité rapidement limitée par de nombreuses pertes ohmiques qui prennent place lors de la résonance. Nombre de recherches se sont alors concentrées sur l'utilisation de résonateurs optiquement efficaces et présentant peu de pertes radiatives. C'est ainsi qu'un intérêt croissant se porte sur les matériaux diélectriques à haut indice de réfraction, qui remplissent ces conditions tout en présentant des propriétés de résonance similaires aux matériaux plasmoniques [47,67-69].

A la différence des particules métalliques, dont la réponse optique est dominée par des résonances de type électrique, les particules diélectriques de haut indice de réfraction émettent des réponses à la fois électriques et magnétiques lorsqu'elles sont soumises à une onde électromagnétique. Ces réponses sont appelées résonances de Mie puisque, si l'on considère des

nanoparticules sphériques, l'expansion multipolaire de Mie peut directement s'appliquer pour décrire les interactions lumière-matière des résonateurs diélectriques. Par ailleurs, si les particules considérées sont de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde du rayonnement dans le matériau λ , la résonance la plus basse en fréquence proposée par cette théorie, et apparaissant en premier, est le mode dipolaire magnétique. Ce dipôle magnétique est créé par l'action du champ électromagnétique incident, dont l'interaction avec la nanoparticule résulte en l'apparition de courants de déplacement électrique circulant à l'intérieur de cette dernière. Ces derniers provoquent alors une forte polarisation magnétique de la nanoparticule et l'apparition d'un champ magnétique oscillant en son centre, similaire à la réponse résonante magnétique de résonateurs à anneau fendu [70,71]. Une résonance dipolaire électrique, qui se situe à une fréquence légèrement plus élevée que celle de la résonance dipolaire magnétique, peut également apparaître si la taille de la particule est plus importante. Si la particule est encore plus grande, des modes de résonance de plus grand ordre (mais généralement limités au quadripôle) et de plus haute fréquence peuvent finalement être excités par le rayonnement incident [6,47,67].

Les résonateurs sphériques diélectriques permettent donc d'avoir une réponse simultanément électrique et magnétique à la lumière incidente [61]. Ces modes de résonance peuvent être précisément ajustés en intensité et en longueur d'onde, à l'aide de plusieurs paramètres. Le premier d'entre eux est la valeur de l'indice de réfraction du matériau utilisé, donc la nature chimique de ce dernier. En effet, la résonance dipolaire magnétique des résonateurs diélectriques prend place lorsque la longueur d'onde de la lumière à l'intérieur des particules, λ , est de l'ordre de grandeur de leur diamètre [70]. Cette condition peut être atteinte pour des particules sub-longueur d'onde lorsque le matériau utilisé possède un grand indice de réfraction n , puisque $\lambda = \lambda_0/n$, où λ_0 est la longueur d'onde du rayonnement incident dans le vide. Ainsi, en modifiant la valeur de n , pour une taille de particule donnée, il est possible d'ajuster la longueur d'onde à laquelle sa résonance dipolaire magnétique apparaît. Dans la gamme spectrale du visible, parmi les diélectriques pouvant présenter un grand indice optique, le silicium se distingue. En effet, il possède un indice de réfraction relativement élevé, situé autour de 3,5-4 selon son état de cristallisation, mais présente également peu de pertes dans la gamme spectrale du visible et du proche infrarouge lorsqu'il entre en résonance [61,67]. Des effets similaires sont également attendus pour d'autres matériaux semi-conducteurs tels que le tellure [72], le germanium ou encore le dioxyde de titane [69,73].

Par ailleurs, la taille des résonateurs joue également un rôle important dans le contrôle de leurs propriétés optiques. En effet, elle conditionne tout d'abord l'apparition du mode de résonance dipolaire électrique puis des modes de plus grand ordre au sein des nanoparticules.

De même, en modifiant le rayon des résonateurs diélectriques, il est possible d’ajuster la position spectrale de leurs résonances électriques et magnétiques. En effet, ces dernières sont dépendantes de façon quasi linéaire de la taille des nanoparticules [47,61]. Par exemple, des particules sphériques de silicium de 9 nm présentent des résonances dipolaires et quadripolaires, électriques et magnétiques, dans la gamme de fréquences du GHz [70]. En revanche, les mêmes particules sphériques de silicium présentent des résonances dipolaires électriques et magnétiques situées dans le domaine des infrarouges lorsque leur rayon est de 400 nm [68], et du visible lorsqu’il est de 160 nm [69]. Ces effets peuvent aussi être directement observés grâce à la microscopie en champ sombre. En effet, la couleur de la lumière diffusée par les nanoparticules observées évolue en fonction de leur taille, comme le montre la **Figure 1.12**. Cet exemple présente des nanoparticules sphériques de silicium dont le diamètre varie entre 100 et 200 nm et dont la couleur observée varie du bleu au rouge quand celui-ci augmente [70].

La forme des nano-résonateurs est également un élément clé dans la recherche du contrôle de leurs propriétés optiques. En effet, la géométrie des nanoparticules a également une influence sur la position spectrale de leur résonance. Par exemple, si l’on considère une petite sphère dont la forme est progressivement allongée pour finalement ressembler à un ellipsoïde, il est possible d’observer par spectroscopie, au fur et à mesure de cet étirement, que les résonances dipolaires électriques et magnétiques deviennent moins prononcées et se décalent l’une vers l’autre en termes de fréquence [67]. De même, l’utilisation de nano-bâtonnets peut être intéressante en raison de la dépendance de leur longueur d’onde d’excitation et d’émission en fonction de leur taille et du rapport d’aspect entre leur bord long et leur bord court [70]. Enfin, l’état de cristallisation du diélectrique peut aussi jouer un rôle sur ses propriétés optiques. Par exemple, des nanoparticules sphériques de silicium cristallisées voient leurs résonances décalées vers le bleu par rapport à ces mêmes nanoparticules présentes sous forme amorphe, en raison d’un changement d’indice de réfraction lors de la cristallisation [68].

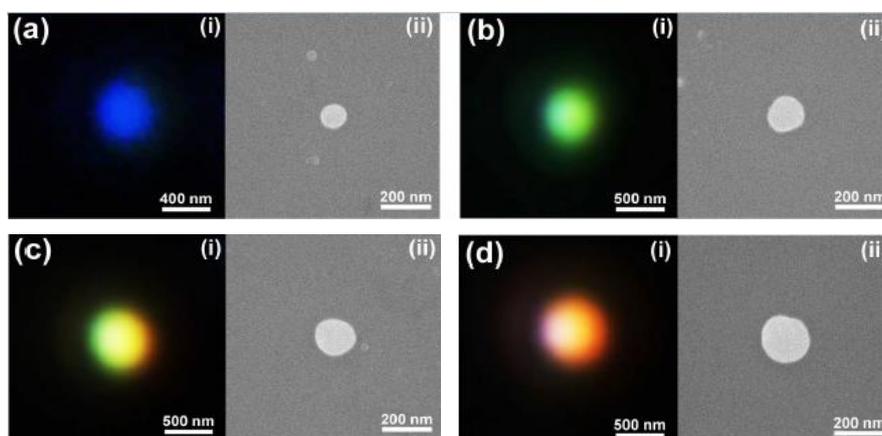


Figure 1.12 : Vues rapprochées d’Images prises en microscopie en champ sombre (i) et en microscopie électronique à balayage (ii) de nanoparticules sphériques de silicium de tailles comprises entre 100 et 200 nm [70].

I.2.3. Applications des nano-résonateurs optiques aux métasurfaces

Les résonateurs diélectriques de Mie et métalliques plasmoniques peuvent donc avoir une forte interaction avec les ondes lumineuses incidentes dans une large gamme de longueurs d’onde, comprenant notamment le domaine du visible. Leur utilisation pour fabriquer des métasurfaces actives dans ce domaine est donc source de nombre de recherches, dont voici quelques exemples.

Tout d’abord, ces structures résonantes, élaborées à l’échelle sub-longueur d’onde, peuvent être les briques de construction de surfaces agissant comme des lentilles plates, facilement adaptables sur des dispositifs miniaturisés et compacts. En effet, des diffuseurs diélectriques à fort indice de réfraction n peuvent par exemple être disposés sur un substrat pour former un réseau en deux dimensions à contraste d’indice élevé. Dans ce cas, le contrôle du front d’onde, et donc de la focalisation du rayonnement, est permis par l’utilisation de différents résonateurs, possédant des formes et/ou tailles diverses, comme présenté en **Figure 1.13**, et donc des indices de réfraction variés. Ces derniers sont alors déposés sur le substrat de sorte que leurs indices de réfraction évoluent de manière contrôlée et graduelle. Ces variations extrêmement localisées permettent de modifier à l’échelle sub-longueur d’onde les profils de phase du rayonnement transmis et donc de contrôler leur front d’onde [50,74,75].

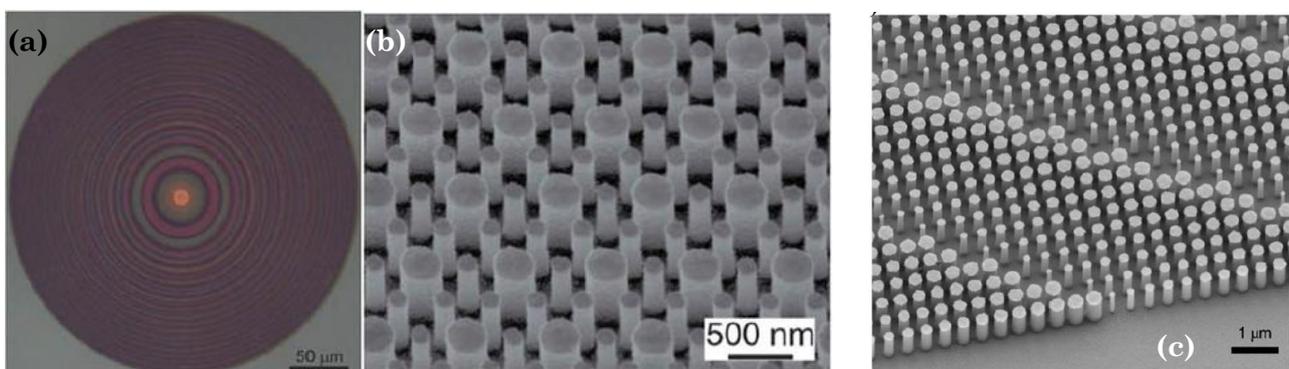


Figure 1.13 : a) Photographie et (b) image de microscopie électronique à balayage (MEB) d’une lentille optique à fort contraste d’indice de réfraction, fondée sur des entremêlements de nano-piliers de silicium de différentes dimensions [74]. (c) Image MEB d’une portion de méta-lentille formée de nano-piliers de silicium dont les diamètres contrôlent la phase de la lumière [75].

Par ailleurs, une manipulation du front d’onde peut également être obtenue en jouant sur l’état de polarisation de la surface. Celui-ci peut être modifié par l’utilisation de diffuseurs anisotropes sub-longueur d’onde, dont les paramètres géométriques sont identiques mais dont l’orientation varie spatialement, de façon incrémentale entre deux éléments adjacents. Des exemples de telles méta-lentilles, élaborées à partir de diffuseurs diélectriques [6] mais aussi métalliques [47], sont présentés dans la **Figure 1.14**. L’interaction de nano-résonateurs plasmoniques avec la lumière incidente mène en effet également à des changements de phase abrupts, contrôlés localement et individuellement [45,51]. L’ensemble de ces structures, diélectriques ou métalliques,

permet alors de contrôler la polarisation, la phase et l'amplitude de la lumière émise et donc de la focaliser ou de la faire diverger à l'envie [50,57,76]. Cependant, celles utilisant des diffuseurs plasmoniques présentent une efficacité plus limitée en raison de leurs fortes pertes ohmiques [42,43]. Les avantages de ces lentilles plates, qu'elles soient métalliques ou diélectriques, par rapport aux lentilles volumiques classiques, sont nombreux. Elles permettent par exemple de corriger les aberrations monochromatiques et chromatiques [77] et de réduire les aberrations sphériques sur une large gamme de longueurs d'onde [47,50]. De même, elles autorisent un rétrécissement substantiel du volume et de la complexité des instruments optiques qui les utilisent [78].

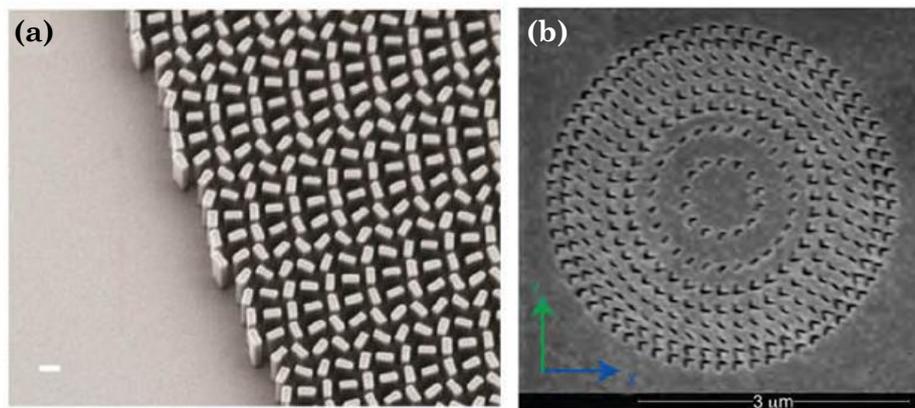


Figure 1.14 : (a) Image en microscopie électronique à balayage (MEB) d'une portion de méta-lentille composée de nano-bâtonnets diélectriques de mêmes géométries mais orientés graduellement sur le substrat. La barre d'échelle est de 300 nm [6]. (b) Image MEB d'une autre méta-lentille plate composée de résonateurs plasmoniques en forme de « V » [47].

Par ailleurs, l'utilisation de métasurfaces dont la conception repose sur un réseau structuré de résonateurs optiques peut également être à l'origine de certaines applications moins conventionnelles, telles que l'holographie. Il s'agit d'une méthode d'imagerie qui permet de créer des images tridimensionnelles. Traditionnellement, le procédé utilisé repose sur l'enregistrement de la figure d'interférence entre le rayonnement électromagnétique diffusé par un objet et celui d'un faisceau cohérent de référence. Cette technique produit un hologramme où le front d'onde diffusé par l'objet est directement reproduit à partir des variations d'intensité de la figure d'interférence. Plus récemment, d'autres types d'hologrammes ont été conçus, sous forme de lentilles complexes qui transforment un front d'onde incident donné en un front d'onde transmis qui recrée l'image désirée. Ce procédé repose donc sur la diffraction d'ondes électromagnétiques par des structures spécialement conçues à cet effet [6,79]. Comme expliqué précédemment, les métasurfaces offrent un degré de liberté important pour maîtriser localement et simultanément l'amplitude, la phase et la polarisation des ondes électromagnétiques. Avec une métasurface, il est donc possible d'enregistrer la phase et l'amplitude du front d'onde diffusé par un objet pour ensuite le reconstruire à l'identique et donc former un hologramme de haute résolution à l'échelle nanométrique [80]. Par ailleurs, les métasurfaces permettent aussi de reconstituer les images des objets en plusieurs couleurs

associées, en combinant en leur sein différents méta-atomes, conçus pour chacun interagir avec une longueur d’onde précise du rayonnement électromagnétique diffusé par l’objet ^[81]. La **Figure 1.15** présente deux exemples d’holographie reposant sur l’utilisation de métasurfaces.

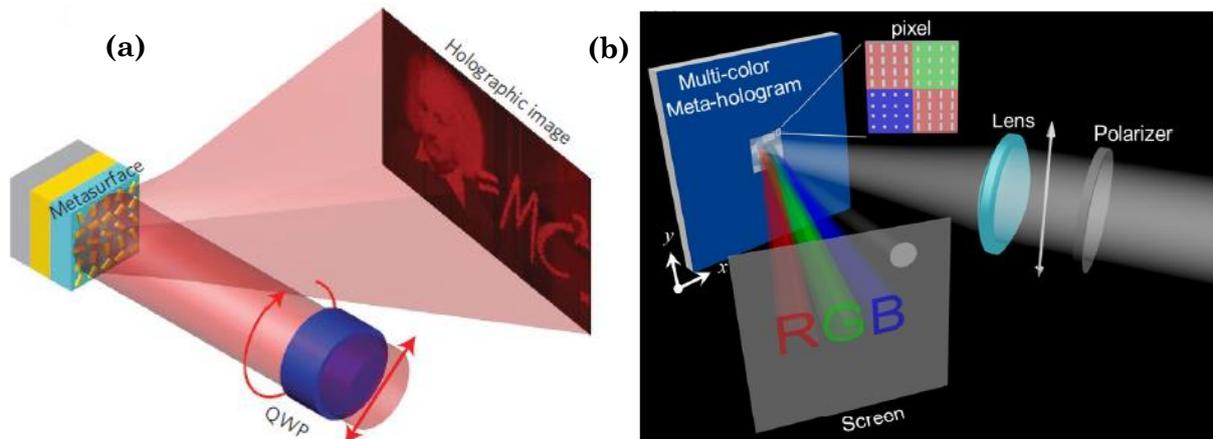


Figure 1.15 : (a) Schéma d’un dispositif holographique basé sur l’utilisation d’une métasurface comportant une distribution périodique de nano-bâtonnets plasmoniques. Lorsque cette métasurface est illuminée par un faisceau incident linéairement polarisé par une lame demi-onde (QWP), elle réfléchit un faisceau qui forme l’image holographique dans le champ lointain [80]. (b) Illustration d’un méta-hologramme multicolore, composé d’un arrangement de nano-bâtonnets d’aluminium qui produisent les images R, G et B à 405, 532 et 658 nm respectivement [81].

Finalement, les métasurfaces composées de nano-résonateurs optiques peuvent encore être utilisées dans une multitude d’autres domaines d’application. Ainsi, leurs propriétés optiques extraordinaires ainsi que leurs très petites dimensions peuvent permettre de concevoir des outils de camouflage et d’illusion dynamiques plus simples à produire que leurs analogues 3D. Le camouflage se fonde ici sur le fait qu’une surface dissimulant un objet émettra un front d’onde correspondant à celui d’une surface dépourvue d’objet, par guidage d’onde ^[41,43]. Les réponses optiques des métasurfaces peuvent aussi être la source de dispositifs présentant une grande efficacité optique ^[42,82]. Ces derniers sont alors utilisés dans des applications nécessitant une forte amplification de l’interaction lumière-matière, comme la diffusion de Raman exaltée de surface ou l’amplification de fluorescence ^[48]. De même, les propriétés électromagnétiques originales des métasurfaces peuvent également être utilisées pour des applications telles que la conversion de polarisation ^[3,47], le refroidissement radiatif ^[47] ainsi que pour fabriquer des outils tels que des surfaces antireflets ^[61,83] ou des absorbeurs parfaits ^[84]. Un schéma résumant les principales fonctionnalités des métasurfaces est présenté en **Figure 1.16**. Par ailleurs, ces métasurfaces présentent également de plus en plus fréquemment une qualité très intéressante : la possibilité d’être dynamiques, c’est-à-dire reconfigurables, pour s’adapter à leur environnement sans changer de forme grâce à un stimulus externe contrôlé. Ce dernier peut alors correspondre à une force mécanique ^[43] ou électrique ^[41] exercée sur le matériau, tout comme à un changement de température. Ce dernier peut, par exemple, faire passer de façon réversible des agrégats de nanoparticules plasmoniques d’une phase lamellaire à une phase isotrope, modifiant ainsi leur réponse optique ^[85]. Finalement des métasurfaces intelligentes

commencent également à émerger, correspondant à des matériaux auto-adaptatifs codés de façon digitale (avec des éléments « 0 » et « 1 » en opposition de phase) donc programmables et contenant un mécanisme complet de détection et de réaction. Par exemple, elles peuvent auto-ajuster leur faisceau radiatif en temps réels pour créer une variation spatiale sans contrôle humain [86]. De même, les perspectives s'ouvrent désormais sur l'élaboration de métasurfaces souples, capables de s'adapter à un substrat non planaire ou flexible tel qu'une fibre de polymère ou un nanofilm de carbone [43].

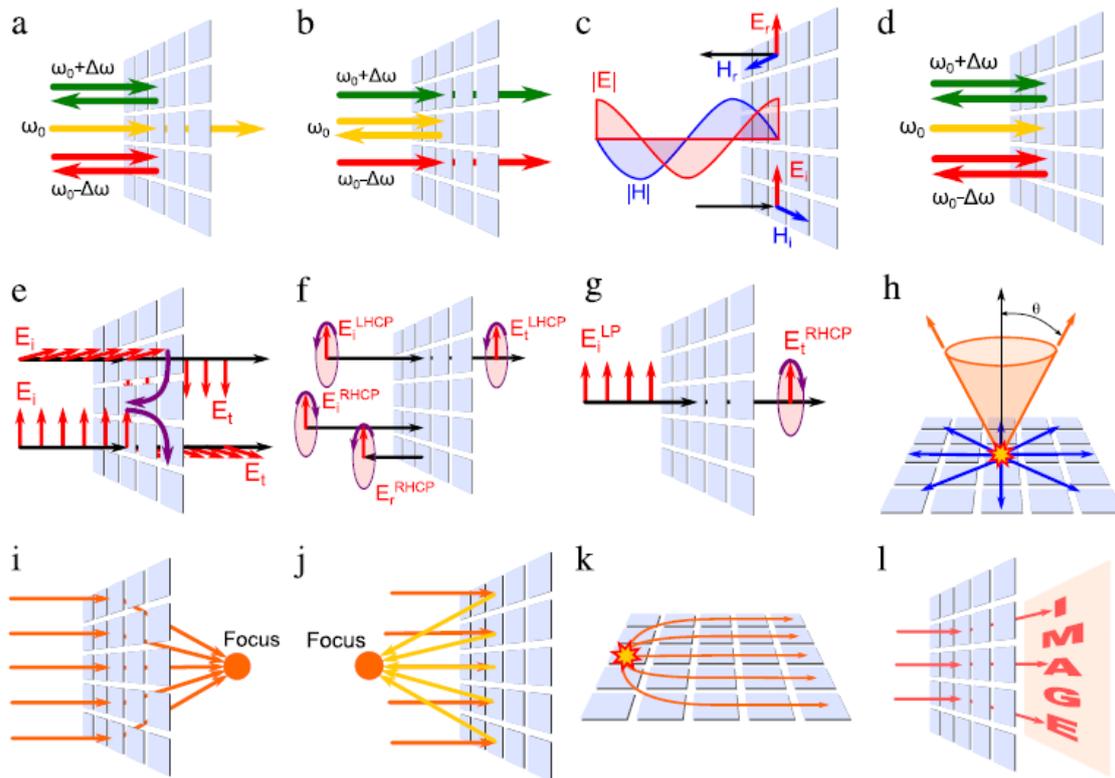


Figure 1.16 : Quelques applications des métasurfaces : (a) Surface laissant passer sélectivement des fréquences ; (b) Surface stoppant sélectivement des fréquences ; (c) Surface de haute impédance ; (d) Absorbeur parfait à bande étroite ; (e) Polariseur à torsion ; (f) Surface laissant passer sélectivement des ondes de polarisation circulaire main droite ; (g) Convertisseur de polarisation linéaire vers circulaire ; (h) Antenne à onde de fuite 2D avec motif de faisceau conique ; (i) Réseau de transmission focalisant ; (j) Réseau de réflexion focalisant ; (k) Lentille de Luneburg plate ; (l) Hologramme [3].

I.2.4. Métasurface de Huygens idéale dans le visible

I.2.4.1. Magnétisme optique artificiel

Une onde lumineuse correspond à l'association d'un champ électrique et d'un champ magnétique oscillant. Cependant, la valeur de la perméabilité magnétique d'un matériau naturel correspondant environ à celle de la perméabilité magnétique du vide, il ne se couple que très faiblement avec la composante magnétique de la lumière. Celle-ci ne joue alors qu'un rôle insignifiant dans les interactions lumière/matière et peut souvent être négligée. Elle l'est d'autant plus lorsque la fréquence des ondes incidentes se situe au-delà du gigahertz, ce qui

comprend le domaine du visible, en raison de fortes pertes ohmiques ou radiatives dans les matériaux ^[69]. Ainsi, lors d'expériences visant à détecter la réponse optique totale des matériaux, seule la composante électrique de cette dernière est généralement perçue ^[58,62,68,87]. Cependant, si la taille du matériau diminue drastiquement (environ une centaine de nm) et se présente sous une forme et/ou une structure particulière, il est possible d'obtenir une réponse magnétique amplifiée et relativement intense dans le domaine du visible. C'est notamment le cas des nano-résonateurs de Mie possédant un haut indice de réfraction, mais aussi de différentes structures résonantes utilisant un arrangement particulier de nanoparticules plasmoniques. Grâce à cette nouvelle composante magnétique artificiellement créée, les matériaux deviennent des outils optiques très intéressants, présentant une réponse complète (électrique et magnétique) aux ondes lumineuses incidentes et une perméabilité magnétique effective déviant substantiellement de l'unité ^[88,89]. Leur utilisation permet donc, en principe, d'avoir un contrôle total de l'amplitude et de la phase des ondes électromagnétiques qu'ils émettent.

L'un des premiers modèles développés afin d'obtenir un magnétisme optique artificiel repose sur l'utilisation à l'échelle nano ou micrométrique d'une imitation de circuit électrique LC ordinaire, comprenant une bobine magnétique (L) et un condensateur (C) ^[58,73]. Cependant, tout comme les dispositifs de résonateurs à anneaux fendus utilisés pour élaborer des métamatériaux magnétiques 3D, la résonance magnétique est ici électriquement induite. Elle reste donc faible par rapport à celle d'un matériau qui serait directement excité par un champ magnétique. De plus, l'élaboration de tels dispositifs à une si petite échelle présente de nombreuses difficultés technologiques. Plusieurs alternatives ont alors été développées pour élaborer des structures présentant une résonance magnétique directement excitée par la composante magnétique des ondes incidentes et pouvant agir dans le domaine du visible. Chacune repose sur l'augmentation de la polarisabilité magnétique du matériau, via l'utilisation de nanostructures dont la perméabilité magnétique relative est contrôlée.

La première manière d'obtenir cette réponse magnétique artificielle est d'utiliser une nanoparticule homogène diélectrique. En effet, selon la théorie de Mie précédemment évoquée, celle-ci présente une réponse à la fois électrique et magnétique lorsqu'elle est irradiée par une onde électromagnétique incidente à sa fréquence de résonance. De plus, cette réponse est majoritairement dipolaire magnétique et présente peu de pertes lorsque les particules sont sphériques, de taille sub-longueur d'onde et possèdent un grand indice de réfraction, comme le silicium ^[90]. La fréquence de cette résonance peut également être ajustée à travers tout le domaine du visible en faisant varier les paramètres géométriques des résonateurs et leur indice de réfraction. Par ailleurs, il est également possible d'obtenir une réponse magnétique optique

de la part de nanoparticules anisotropes, telles que des ellipsoïdes [67], des nano-disques [91] et des nano-cylindres [92] ou des nano-bâtonnets [70]. Toutefois, la synthèse en grandes quantités de ces nanoparticules de silicium, par la voie de la chimie colloïdale, reste difficile.

Il est aussi possible d’obtenir un magnétisme optique artificiel dans le domaine du visible en utilisant des résonateurs métalliques. Ces derniers correspondent généralement à des agrégats denses et symétriques de nanoparticules plasmoniques, généralement d’or ou d’argent, appelés « clusters » et dont la structure globale assure une réponse optique isotrope. Lorsque ces clusters sont irradiés par une onde électromagnétique dont la fréquence se situe près de la fréquence de résonance des nanoparticules qui les composent, la réponse de chacune d’elles produit un fort dipôle électrique. Chacun de ces dipôles se couple à celui des nanoparticules voisines, proches mais pas en contact. Ce couplage donne alors naissance à un courant de déplacement électrique circulant, qui génère finalement un dipôle magnétique oscillant à la fréquence de la lumière incidente, comme illustré en **Figure 1.17**.

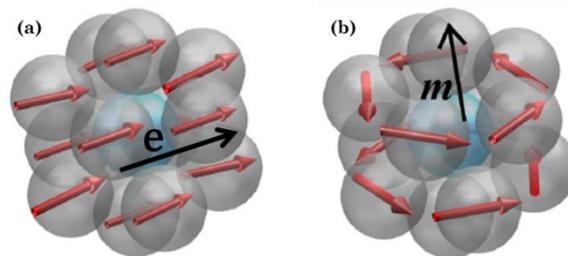


Figure 1.17 : Modes de résonance (a) dipolaire électrique et (b) dipolaire magnétique induit au sein d’un cluster de nanoparticules métalliques plasmoniques [99].

L’intensité et la position spectrale de cette réponse magnétique dépendent de nombreux facteurs, tels que la taille des nanoparticules utilisées, leur forme, leur nombre ou leur composition chimique. De même, la mise en place des effets de couplage nécessite la création d’une structure bien organisée, dense et homogène [59,87,90,93,94]. La structure de ces clusters leur permet ainsi d’avoir une réponse optique totale au rayonnement lumineux incident, électrique et magnétique, dont les propriétés sont radicalement différentes de celles des nanoparticules individuelles qui les composent. Ainsi, bien que composé d’un assemblage d’inclusions résonantes localisées, un cluster peut être assimilé à un résonateur de Mie, c’est-à-dire à une sphère homogène diélectrique dont l’indice de réfraction serait « extraordinaire » et dont la réponse optique est décrite par les coefficients de l’expansion de Mie a_n et b_n . La nature multi-échelle de ces agrégats est toutefois très importante car elle procure de nombreux leviers dans l’ingénierie de leur diffusion de la lumière. Par exemple, la fraction volumique de nanoparticules contenues dans un cluster joue un rôle important sur ses propriétés optiques, puisqu’elle détermine l’indice de réfraction effectif du matériau. Ainsi, quand elle augmente, la réponse optique des clusters devient plus complexe et des multipôles d’ordre supérieur à 1 doivent être

utilisés pour la décrire [91,92,95]. De même, la taille de ces agrégats a une influence sur leurs propriétés optiques puisque son évolution entraîne des variations de la fréquence et de l'amplitude de ses différents modes de résonance [96].

Des particules de type « framboise » peuvent aussi être utilisées pour obtenir un magnétisme artificiel à partir de nano-sphères métalliques. Il s'agit alors de recouvrir un cœur diélectrique (comme de la silice) avec des satellites plasmoniques nanométriques uniformément espacées, dont les anneaux de courant permettent d'obtenir une réponse magnétique en plus d'une réponse électrique [73]. Ces satellites sont généralement composés d'or [88,97] ou d'argent [59,62] et sont attachés au cœur par des forces colloïdales simples, de type van der Waals ou électrostatiques, ou des interactions chimiques plus spécifiques nécessitant une fonctionnalisation de surface du cœur. Ce sont ces nano-satellites mais surtout la distance qui les sépare qui joue le rôle le plus important dans la réponse optique des résonateurs et qui permet de l'ajuster en longueur d'onde. En effet, c'est elle qui pilote l'apparition et l'intensité du couplage entre les nanoparticules plasmoniques. Les particules « framboises » peuvent par ailleurs être dynamiques, c'est-à-dire évolutives dans leur géométrie. C'est par exemple le cas lorsque le cœur diélectrique correspond à un hydrogel thermoréactif comme le PNIPAM (poly(N-isopropylacrylamide)), qui peut réversiblement changer de volume selon la température [96]. Cette variation de volume entraîne alors une évolution de la structure du résonateur, modifiant la distance caractéristique séparant les satellites métalliques (or ou argent) qui sont adsorbés en surface. Les propriétés optiques du résonateur peuvent ainsi être ajustées grâce aux différentes conformations qu'il peut adopter. En outre, de telles « framboises » peuvent également être élaborées avec des satellites correspondant à des nanoparticules de type « cœur-écorce » reliées à un cœur diélectrique. Cette structure permet alors d'avoir un degré supplémentaire de contrôle de la réponse optique des résonateurs [98,99].

Des structures hybrides similaires aux « framboises » mais plus ordonnées ont également été imaginées pour créer un magnétisme optique artificiel. Elles correspondent à des objets où les nanoparticules métalliques sont localisées de façon régulière sur un solide de Platon diélectrique. Par exemple, un tel résonateur peut être formé de douze nanoparticules présentes sur les sommets d'un icosaèdre ou les faces d'un dodécapode [90,100]. L'avantage de ces particules repose sur l'organisation régulière des satellites autour de leur cœur, qui est plus efficace pour générer un mode de courant plasmonique circulaire et donc un magnétisme optique qu'une distribution aléatoire comme peut l'être celle des particules « framboises » [73].

Finalement, il est également possible de regrouper les caractéristiques des résonateurs métalliques et diélectriques au sein de particules hybrides afin d'obtenir un magnétisme optique artificiel aux fréquences du visible. En effet, la combinaison de ces deux types de matériau

permet notamment d'obtenir un composite doté d'un grand indice de réfraction, qui contourne le problème relatif au faible choix de matériaux purement diélectriques présentant cette caractéristique dans le domaine du visible. Il peut par exemple s'agir d'une nanoparticule de type « cœur-écorce », dont la réponse électrique est liée à la résonance plasmonique d'un cœur métallique (par exemple de l'argent) et la réponse magnétique vient de la résonance magnétique dipolaire d'une écorce diélectrique ayant un grand indice de réfraction (comme du silicium ou du germanium). Les réponses optiques de ces particules hybrides peuvent alors être ajustées en faisant varier la nature chimique du cœur et de l'écorce mais aussi le volume et l'épaisseur de ces derniers, respectivement [73,92].

La **Figure 1.18** illustre l'ensemble des types de résonateurs évoqués dans la partie 2.4.1.

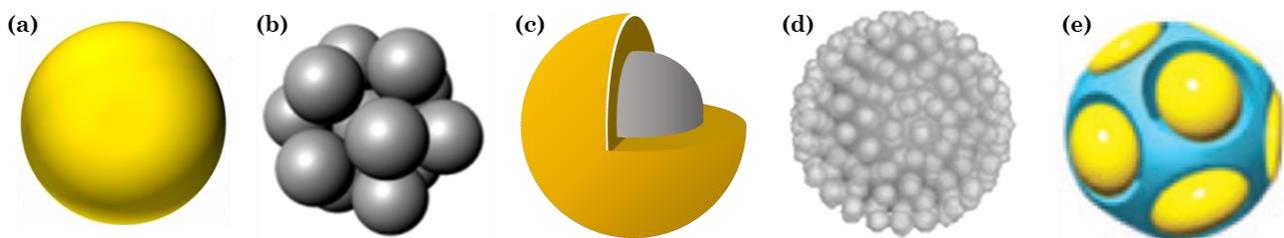


Figure 1.18 : Différents exemples de nano-résonateurs optiques présentant un magnétisme artificiel dans le domaine du visible : (a) Nano-sphère homogène diélectrique de grand indice de réfraction ; (b) Cluster dense de nanoparticules plasmoniques ; (c) Nanoparticule hybride de type « cœur-écorce » ; (d) Nanoparticule hybride de type « framboise » ; (e) Nanoparticule hybride de type « dodécapode » [90,92,96].

I.2.4.2. Conditions de Kerker et diffusion directionnelle de la lumière

La modulation de la réponse magnétique des résonateurs, en plus de celle de leur réponse électrique, permet de les utiliser comme sources de Huygens « idéales », capables de contrôler précisément la direction de la lumière qu'ils diffusent. Notamment, ils peuvent être à l'origine d'un grand rapport « diffusion vers l'avant / diffusion vers l'arrière », en satisfaisant la première condition théorique de Kerker. Celle-ci implique premièrement que les réponses multipolaires électriques et magnétiques des résonateurs soient égales, c'est-à-dire que les coefficients de Mie satisfassent la condition $a_n = b_n$ (l'anisotropie de la diffusion sera d'ailleurs d'autant plus intense que des multipôles d'ordre $n > 1$ seront impliqués dans la résonance des particules) [47,69,92]. Lorsque cette première modalité est respectée, l'impédance de la particule est adaptée à celle du milieu environnant, ce qui assure un couplage parfait entre celle-ci et les ondes électromagnétiques incidentes [43]. La condition Kerker I implique également que les fréquences respectives des modes de résonance électrique et magnétique de même ordre se chevauchent, comme présenté dans la **Figure 1.19 (a)** [91,92]. Dans ce cas, les champs électromagnétiques émis par les diffuseurs dans la direction avant sont d'égale amplitude et en phase car leurs interférences sont constructives [6,101]. A l'inverse, ils sont en opposition de phase vers l'arrière

car leurs interférences sont destructives dans cette direction, comme illustré dans la **Figure 1.19 (b)**. En faisant varier la longueur d’onde du faisceau incident ou le diamètre des résonateurs, il est au contraire possible d’obtenir des métasurfaces aux propriétés opposées, c’est-à-dire pourvues d’une grande réflectance et où la diffusion vers l’avant est quasiment supprimée [45,67]. Les résonateurs qui y sont présents satisfont alors la seconde condition de Kerker, impliquant que les parties réelles de leurs coefficients de Mie a_n et b_n sont égales et de même signe alors que leurs parties imaginaires sont égales mais de signe opposé. [69].

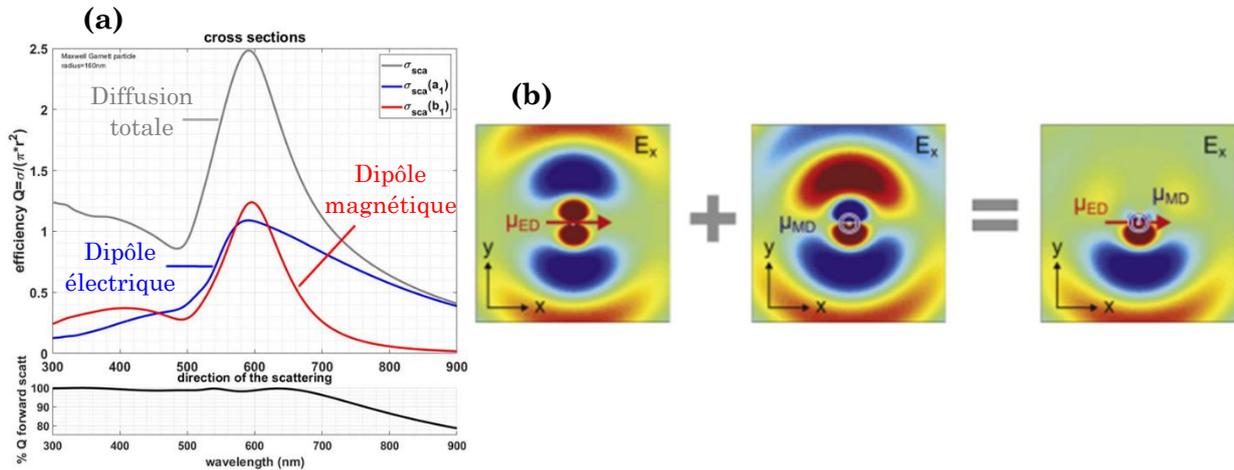


Figure 1.19 : (a) Simulation de l’efficacité totale de diffusion d’un cluster dense de nanoparticules d’or de 160 nm de rayon. Les contributions dipolaires électrique et magnétique qui la composent se chevauchent et sont égales sur une gamme de longueurs d’onde allant de 300 à 650 nm environ. L’encart situé sous le graphique montre qu’à ce domaine de résonance correspond une efficacité de diffusion de la lumière vers l’avant de quasiment 100 % [92]. (b) Illustration du phénomène d’interférences constructives dans une direction et d’interférences destructives dans la direction opposée, lié à la superposition d’un dipôle électrique et d’un dipôle magnétique oscillant en phase à la même fréquence [101].

Le chevauchement en amplitude et en longueur d’onde des réponses électriques et magnétiques des résonateurs peut être obtenu en jouant sur leur nature chimique et leurs paramètres géométriques. Il peut par exemple résulter de clusters denses de nanoparticules d’argent dont le rayon, le nombre, la taille et la fraction volumique d’inclusions sont précisément ajustés [91,92]. Il peut aussi être obtenu à partir de particules « cœur-écorce » dont le volume du cœur métallique ou l’épaisseur de l’écorce diélectrique sont ajustés [102]. De même, des particules anisotropes, telles que des nano-ellipsoïdes de silicium, peuvent aussi être utilisées pour cette application, où le croisement de leurs modes de résonance dipolaires peut être obtenu en ajustant leur rapport d’aspect [67].

L’utilisation de tels résonateurs comme sources de Huygens « idéales » présentant une forte anisotropie de diffusion est particulièrement intéressante pour la réalisation de métasurfaces génératrices de fronts d’onde arbitraires. Ils peuvent par exemple former des surfaces « transparentes » et antireflets en remplissant la condition de Kerker I, où quasiment aucune rétrodiffusion n’est présente. À l’inverse, ils peuvent également être à l’origine de métasurfaces « réfléchissantes » où la majorité de la lumière est rétrodiffusée, en respectant la

condition de Kerker II. Dans chaque cas, un réseau de sources de Huygens « idéales » est nécessaire, correspondant à un assemblage de multipôles électriques et magnétiques croisés qui se chevauchent spectralement. Ces diffuseurs idéaux permettent alors d'entièrement moduler la phase de l'onde émise, jusqu'à l'exclusion de phase de 2π , ce qui permet de façonner arbitrairement le front d'onde et de présenter une diffusion très asymétrique de la lumière [45,91,103,104].

I.3. Elaboration des métasurfaces

I.3.1. Approches « top-down »

Les différentes méthodologies mises en place pour fabriquer des métasurfaces peuvent être regroupées en deux catégories distinctes : les approches « top-down » (ou descendantes) et les approches « bottom-up » (ou ascendantes). Le premier groupe évoqué comprend l'ensemble des procédés consistant à partir d'un matériau brut massif et à le diviser en résonateurs isolés en utilisant des moyens mécaniques ou chimiques. Ces techniques sont très souvent utilisées pour réaliser des systèmes en deux dimensions, bien qu'elles puissent aussi permettre la réalisation de nanostructures en trois dimensions, d'épaisseur comparable à la longueur d'onde incidente. Elles représentent ainsi un outil intéressant pour la fabrication de métasurfaces composées de résonateurs homogènes, comme des nanosphères diélectriques. En effet, elles présentent de nombreux avantages, parmi lesquels une résolution spatiale inégalée pour l'organisation de surface des objets [63,73].

Dans la catégorie des techniques « top-down », plusieurs méthodologies sont fondées sur le principe de la lithographie-gravure. La lithographie est un procédé permettant d'inscrire des motifs dans un film mince (une résine) à l'aide d'une interaction localisée entre ce dernier et un micro-instrument d'écriture ou un faisceau de particules. C'est la nature du micro-instrument ou du rayonnement utilisé qui caractérise les différents types de lithographie existant. Par exemple, la lithographie nano-impression utilise l'action mécanique d'un tampon topographique [53] alors que les lithographies à faisceau d'électrons ou d'ions reposent sur l'irradiation du substrat par des particules énergétiques [63,76]. Toutes ces techniques consistent donc à dessiner la forme de la structure finale de la surface dans une couche mince polymérique. Dans le cas des lithographies à rayonnement, la résine est balayée par ce dernier à travers un masque aux motifs prédéfinis, permettant de n'exposer que certaines zones spécifiques. Le plus souvent, des résines positives sont utilisées, pour lesquelles une étape de développement permet de dissoudre les zones exposées dans un solvant tandis que les zones protégées du rayonnement restent indemnes. C'est ce qui permet finalement de créer une matrice en relief dans la couche mince

de résine, qui servira ensuite de masque à poser sur un substrat. La métasurface finale sera alors créée en effectuant un transfert de matériau dans les zones mises à nue de la résine, par dépôt de matière ou par creusement du substrat. Dans le cadre des techniques « top-down », ce transfert est dit soustractif et utilise différentes méthodes de gravure pour structurer un matériau massif initial. Cette gravure peut être « humide » et reposer sur l’attaque chimique du substrat, ou « sèche » et dégrader ce dernier à l’aide d’un bombardement d’ions énergétiques. Ici, un faisceau extrêmement focalisé est utilisé pour retirer de la matière de manière localisée, à travers le masque lithographié, comme illustré en **Figure 1.20**. Cette gravure ionique peut aussi être réactive (RIE pour *Reactive Ion Etching*), notamment lorsqu’il s’agit de construire des motifs nanométriques. Un plasma contenant des radicaux réactifs avec la surface du substrat est alors créé et provoque une érosion de type ionique de la surface ^[53].

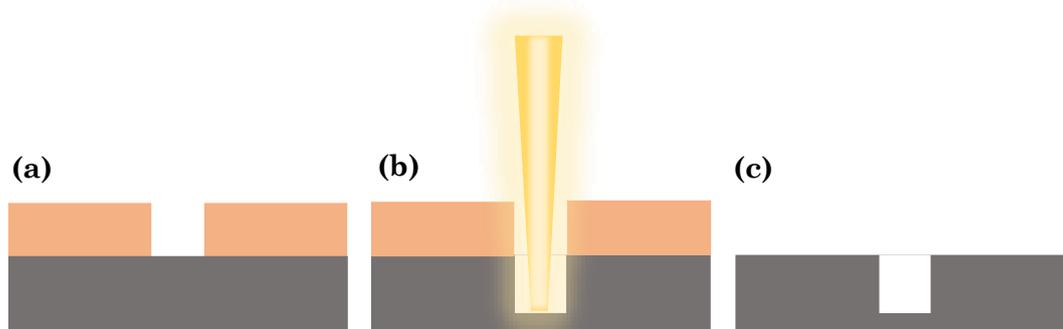


Figure 1.20 : Représentation schématique du procédé de gravure par faisceau d’ions focalisés : (a) substrat revêtu d’un masque obtenu par lithographie ; (b) gravure ionique anisotrope focalisée dans les zones nues du masque ; (c) substrat final gravé après retrait du masque.

D’autres techniques descendantes peuvent aussi être utilisées pour élaborer des résonateurs, dont par exemple le « nanoskiving », qui peut être traduit par « nano-découpe ». Il s’agit ici d’emprisonner le substrat entre deux couches minces de résine, afin d’obtenir un bloc solide contenant le film métallique ou diélectrique à structurer. Ce bloc peut ensuite être coupé de façon très fine pour former les résonateurs désirés, comme des nano-bâtonnets ou des nano-fils, à l’aide d’un ultramicrotome. La résine englobant ces structures est ensuite retirée pour ne laisser que le matériau d’intérêt et les objets créés peuvent finalement être disposés sur un nouveau substrat.

Enfin, une autre technique de fabrication « top-down » est régulièrement utilisée pour obtenir, de façon spécifique, des surfaces recouvertes de nano-sphères. En effet, les procédés descendants évoqués jusqu’ici ne permettent généralement pas d’obtenir des nano-objets sphériques, en raison de leurs caractéristiques techniques. En revanche, l’impression laser femto seconde permet de pallier cette difficulté et de créer des structures organisées de tels objets, dont la forme, le volume et la disposition peuvent par ailleurs être précisément contrôlés. Cette méthode repose sur un transfert de nano-gouttes fondues du matériau à déposer, le plus

souvent du silicium [67,68,70], prélevées d'un substrat par pulses laser focalisés, vers un second substrat placé au-dessus du premier, comme illustré en **Figure 1.21 (i)**.

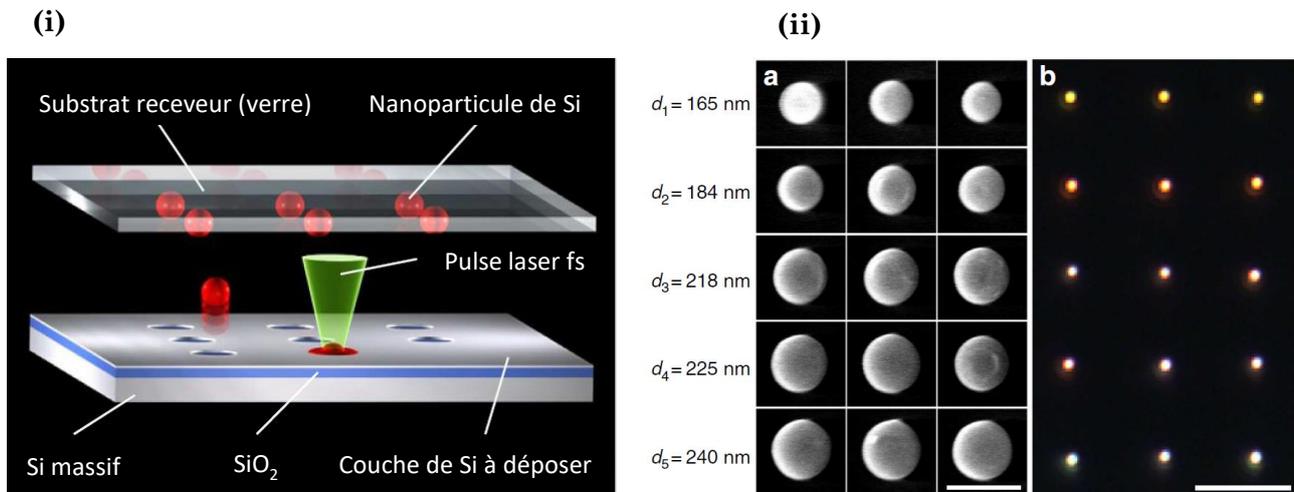


Figure 1.21 : (i) Schéma du procédé d'impression laser femto seconde de nanoparticules de silicium (Si). Un wafer de silicium sur isolant est utilisé comme cible pour transférer des nanoparticules sphériques de Si depuis une couche de silicium cristallin de 50 nm vers un substrat receveur transparent en verre. (ii) Mise en évidence de la relation de dépendance entre le diamètre des nanoparticules et l'énergie du pulse laser. (a) Images MEB de nanoparticules fabriquées avec des énergies de pulse laser légèrement différentes. Chaque ligne, du haut vers le bas, correspond à une augmentation de cette énergie environ égale à 0.1 nJ en démarrant à 5 nJ. La barre d'échelle vaut 300 nm. (b) Mise en évidence par des images de microscopie en champ sombre des variations de réponse optique des nanoparticules générées. La barre d'échelle vaut 5 μm. Adapté de [68].

L'intérêt de cette méthode est la possibilité de choisir les conditions d'irradiation et l'épaisseur du substrat donneur de façon précise, pour ablater une quantité choisie de matériau. Ceci permet alors de modeler sur demande la taille des nanoparticules formées ainsi que l'espacement entre chacune d'elle sur le substrat receveur. Par ailleurs, il est aussi possible de jouer sur leur indice de réfraction en ajustant leur état de cristallinité : en appliquant des irradiations laser pulsées additionnelles sur les particules obtenues, il est ainsi possible de les faire évoluer de leur état amorphe initial à un état cristallisé.

I.3.2. Approches « bottom-up »

A l'inverse des méthodes descendantes, les procédés « bottom-up » consistent à utiliser des éléments précurseurs (atome, molécule ou nanoparticule) et à les assembler pour synthétiser le résonateur final. Selon le type d'objet désiré, les techniques utilisées pour leur fabrication se fondent soit sur des réactions chimiques permettant à des particules homogènes de croître soit sur des méthodes d'assemblage physico-chimique de nanoparticules déjà synthétisées. La formation des objets finaux et de la surface structurée peuvent alors se faire simultanément ou en deux étapes distinctes.

I.3.2.1. Synthèse et dépôt simultanés de résonateurs optiques

I.3.2.1.1. Surfaces régulièrement recouvertes de résonateurs homogènes

Les méthodes permettant la production de résonateurs directement sur un substrat peuvent tout d'abord permettre d'élaborer des nanoparticules homogènes, au même titre que les méthodes « top-down » évoquées ci-dessus. Différentes techniques de synthèse peuvent alors être utilisées, comme la méthode de croissance « sol-gel »^[83], la synthèse par pulvérisation plasma ou la croissance électrolytique^[53]. Cependant, ce sont plus couramment des procédés de dépôt chimique ou physique en phase vapeur (respectivement CVD pour *Chemical Vapor Deposition* et PVD pour *Physical Vapor Deposition*) ou de condensation atomique ou moléculaire qui sont utilisés pour réaliser les métasurfaces optiques^[77,105-108]. Puisque, généralement, l'objectif final est d'obtenir une surface composée de résonateurs organisés mais isolés les uns des autres, l'utilisation d'un masque est ici aussi nécessaire lors de l'étape de dépôt^[109,110]. Ainsi, un réseau de nano-bâtonnets d'argent (30x100x40 nm) peut par exemple être élaboré de façon directe sur un substrat par un dépôt en phase vapeur, modéré par la présence d'un masque réalisé par lithographie à faisceau d'électrons^[82]. Ce type de transfert additif, où les ouvertures du masque sont exploitées pour apporter localement un nouveau matériau sur la surface, se termine par une étape de « lift-off ». Il s'agit du décollage du masque utilisé, par dissolution dans un solvant, qui entraîne avec lui la partie du dépôt qui n'est pas en contact direct avec le substrat. Cette étape permet de ne laisser sur ce dernier que le motif désiré, c'est-à-dire un réseau de résonateurs isolés les uns des autres^[53]. Toutefois, le masque utilisé pour ce type de techniques n'est pas nécessairement réalisé par lithographie. En effet, cette méthode est en général relativement complexe à mettre en œuvre, coûteuse en temps et en énergie et requiert des installations très spécifiques. De nouveaux types de masques, élaborés sur le substrat par des méthodes « bottom-up », permettent ainsi de réaliser des métasurfaces de façon plus simple et rapide tout en conservant une excellente résolution spatiale des résonateurs créés. Ces masques peuvent par exemple correspondre à des réseaux poreux de cylindres verticaux, formés sur le substrat par auto-assemblage de copolymères à blocs^[111] suivi du retrait de l'une des deux phases. De même, un réseau hexagonal compact de nano-sphères monodisperses de polystyrène^[63,112,113] ou de macro-gels de PNIPAM^[114], formé directement sur le substrat par évaporation contrôlé du solvant, assemblage convectif ou encore « spin-coating », peut être utilisé comme masque pour un dépôt de résonateurs. Le matériau constitutif de ces derniers peut ensuite être déposé à travers chacun de ces masques selon les méthodes en voie vapeur ou condensation évoquées plus haut. Une fois les masques retirés, la surface finale présente alors un arrangement régulier de nanoparticules, de forme hémisphérique lorsque le motif cylindrique est utilisé, ou triangulaire dans le cas du masque élaboré avec des nanoparticules sphériques.

Un exemple de ce dernier type de surface est montré en **Figure 1.22**, où les particules finales correspondent aux espaces interstitiels du motif hexagonal formé par les sphères. La forme, la taille et l'espacement des résonateurs créés peuvent par ailleurs être contrôlés, en jouant sur les paramètres géométriques des masques utilisés, comme le nombre de couches de nano-sphères ou la taille des chaînes du copolymère.

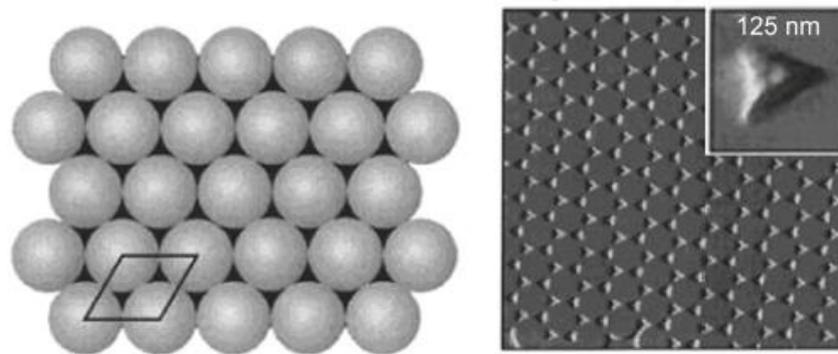


Figure 1.22 : Illustration d'une surface nano-structurée grâce à l'utilisation d'un masque colloïdal. (a) Schéma du réseau hexagonal compact de nano-sphères servant de masque pour le dépôt ; (b) Image de microscopie à force atomique d'une surface finale obtenue après dépôt d'un film métallique et retrait du masque colloïdal, correspondant à un réseau régulier de nano-triangles [113].

Les méthodes d'élaboration de métasurfaces évoquées jusqu'à présent permettent ainsi d'avoir un contrôle précis de la taille et de l'organisation de nanoparticules homogènes sur un substrat. Elles permettent également d'élaborer avec une grande résolution une large gamme de morphologies de résonateurs, tels que des cylindres, des ellipsoïdes, des triangles ou des bâtonnets. Cependant, ces techniques se limitent à la synthèse et au dépôt de méta-atomes homogènes et de forme simple, ne pouvant généralement être ajustée que dans le plan x - y [115]. L'obtention de surfaces recouvertes de nano-résonateurs dont la structure est plus complexe, tels que des agrégats de nanoparticules, nécessite alors l'utilisation de nouveaux procédés, principalement basés sur des phénomènes d'auto-assemblage.

I.3.2.1.2. Réseaux de méta-atomes complexes formés par auto-assemblage

Différentes méthodes d'auto-assemblage permettent d'obtenir des résonateurs optiques dont la structure est complexe. De manière générale, elles correspondent à des procédés par lesquels des particules colloïdales préexistantes s'assemblent spontanément en structures organisées, sous l'influence de forces locales (électrostatiques, capillaires ou hydrophobes [115-117]) ou imposées par un champ extérieur (magnétique, électrique ou hydrodynamique [118-120]). Toutes ces techniques consistent donc à exploiter les propriétés physiques et chimiques des particules qu'elles mettent en jeu et notamment les interactions non covalentes existant entre elles pour élaborer des architectures organisées. Ces dernières sont généralement stables, en raison de la quête naturelle de chaque structure d'une minimisation de son énergie libre, et présentent relativement peu de défauts. Les méthodes d'auto-assemblage colloïdal offrent en

outre la possibilité d’obtenir de nombreux types de morphologies de résonateurs, en assurant un contrôle élevé de leur forme, de leur taille, de leur composition, de leur orientation et de la chimie de surface des particules qu’ils comportent. Ces avantages permettent alors d’élaborer des méta-atomes dont la performance optique est élevée et dont les propriétés électromagnétiques sont façonnables. Par ailleurs, les techniques d’auto-assemblage de particules peuvent être utilisées pour élaborer des résonateurs *in situ*, positionnés directement sur le substrat de manière localisée. Ceci permet de produire en une seule étape des métasurfaces de relativement grandes dimensions, de manière simple, rapide et peu coûteuse en énergie comme en matériel.

L’une des façons de créer une métasurface composée de résonateurs optiques isolés et de forme complexe repose sur l’auto-assemblage de nanoparticules confinées entre un substrat et une matrice contenant des pièges topographiques [115]. Le procédé d’élaboration, schématisé en **Figure 1.23**, implique tout d’abord le dépôt d’une goutte de dispersion colloïdale concentrée sur un substrat, puis son confinement entre ce dernier et un moule à motifs topographiques, sur lequel une légère pression est exercée. La suspension de particules est alors divisée en petits volumes, qui sont enfermés à l’intérieur des motifs gravés du moule dont la forme et la taille sont adaptées aux dimensions des particules. La force directrice du procédé d’auto-assemblage des particules ainsi confinées est alors le séchage de la dispersion colloïdale, par évaporation du solvant à travers le moule perméable. Cette étape permet la formation des résonateurs finaux, sous forme d’amas de nanoparticules, par action des forces capillaires à l’intérieur des motifs dont la morphologie définit celle des structures visées. Finalement, lorsque le dépôt est complètement sec, il est possible de séparer délicatement le substrat et le moule afin de récupérer une surface recouverte sélectivement et régulièrement de résonateurs à l’architecture complexe.

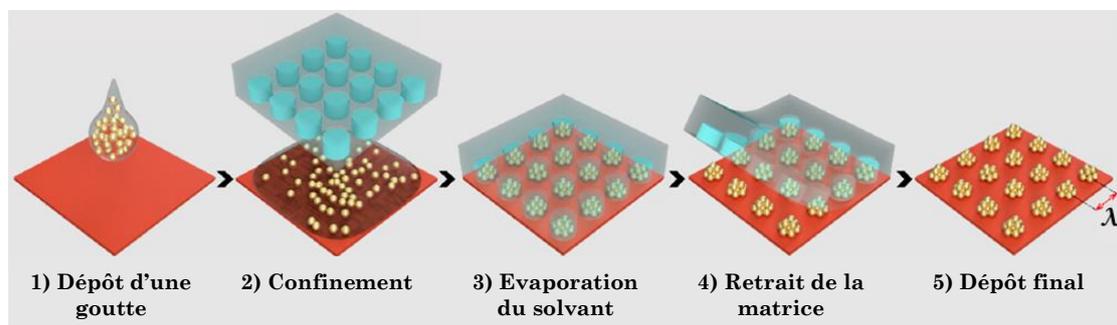


Figure 1.23 : Schéma des différentes étapes du procédé d’auto-assemblage assisté par une matrice. Adapté de [115].

L’optimisation de ce procédé implique de maîtriser trois éléments clés : la dispersion colloïdale, le moule et le substrat. Les particules utilisées doivent avoir une distribution étroite de formes et de tailles pour être à l’origine de structures bien organisées [122]. Elles doivent aussi présenter

une chimie de surface, généralement déterminée par la présence de molécules de ligand, qui régule les interactions entre particules et donc la stabilité de la dispersion, mais aussi les interactions particules-substrat et particules-moule [121]. Leur concentration doit également permettre le remplissage complet des motifs sans toutefois créer de couche résiduelle de particules entre ces derniers. Par ailleurs, il est important de contrôler les propriétés de mouillage du moule et du substrat pour permettre une adhésion préférentielle des nanoparticules sur ce dernier [116]. Un design précis des motifs topographiques doit également être réalisé, en ajustant notamment leur largeur et leur profondeur pour contrôler la morphologie finale des méta-atomes, leur cristallinité et le nombre de particules qu'ils contiennent [123]. La maîtrise de l'ensemble de ces paramètres a par exemple permis la fabrication de métasurfaces couvertes d'un réseau régulier de super-cristaux pyramidaux de nano-sphères d'or [115], ou de nano-clusters sphéroïdes de nano-bâtonnets d'or [124]. Cette technique permet ainsi d'obtenir des résonateurs d'architecture complexe, en trois dimensions, dont la taille peut varier de quelques centaines de nanomètres à quelques microns, comme illustré par la **Figure 1.24**.

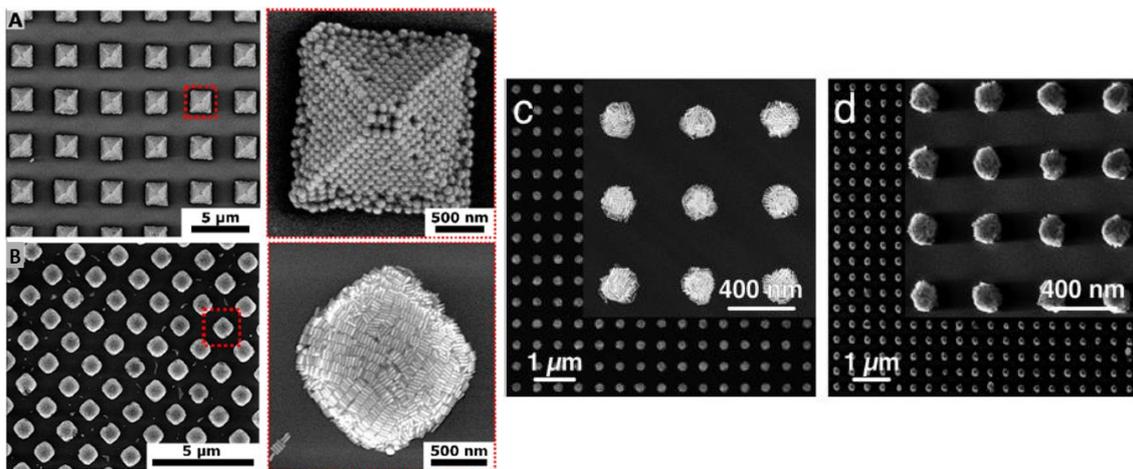


Figure 1.24 : Images MEB de métasurfaces élaborées par auto-assemblage assisté par une matrice, de dispersions colloïdales de (A) nano-sphères d'or organisées en pyramides ; (B) nano-bâtonnets d'or organisés en clusters carrés ; (C) et (D) nano-bâtonnets d'or organisés en clusters sphéroïdes dont les dimensions sont sub-micrométriques ($\approx 200 - 300$ nm de diamètre) [115,124].

Le confinement de l'auto-assemblage des particules peut également avoir lieu directement sur un substrat présentant des motifs topologiques localisés, sans recourir à l'enfermement de la dispersion entre deux surfaces. Il s'agit de la technique de l'assemblage par forces capillaires. Dans ce cas, il s'agit de déposer une goutte de suspension colloïdale à la surface du substrat puis de déplacer son ménisque le long de celui-ci. Les particules sont alors entraînées du volume de la goutte vers le ménisque, ce qui forme un film mince étendu où s'accumulent les particules sous l'effet de flux convectifs, régulés par la vitesse d'évaporation de la dispersion [117,125]. Elles y subissent les forces capillaires dirigées vers le bas, présentes au niveau de la triple ligne de contact solide-liquide-gaz, qui apparaissent chaque fois que cette interface est déformée par les particules ou les bords des cavités [126,127]. Ces forces capillaires,

qui sont plus intenses que les forces de diffusion et d'interactions électrostatiques également subies par les colloïdes, contraignent alors ces-derniers à se placer à l'intérieur des pièges, qui représentent de larges puits d'énergie permettant de maintenir la position des particules [116,128]. Un schéma résumant le procédé de dépôt capillaire utilisé est présenté en **Figure 1.25** et reprend plusieurs des éléments clés assurant l'efficacité de cette technique, comme le champ de flux induit par l'évaporation du solvant, l'intensité des forces capillaires locales de piégeage ou le mouvement contrôlé du ménisque [129].

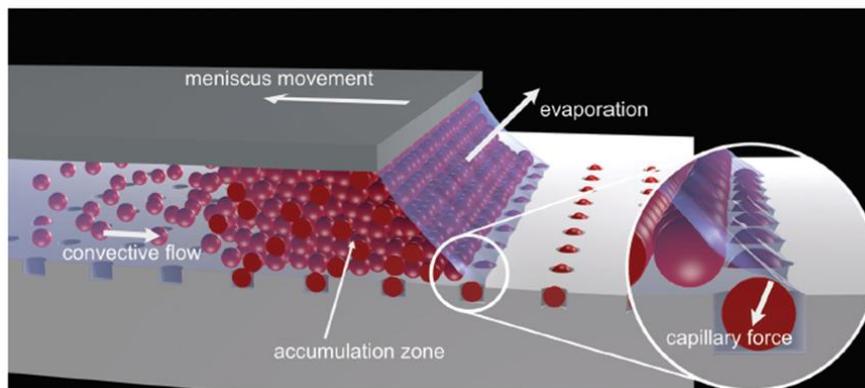


Figure 1.25 : Schéma illustrant le principe général du dépôt par assemblage capillaire [117].

Au contraire de la méthode reposant sur le confinement d'une dispersion colloïdale entre un moule et un substrat, la difficulté du procédé ici décrit repose sur le contrôle du nombre de particules assemblées dans une seule cavité. Ainsi, il est généralement nécessaire d'effectuer plusieurs dépôts sur un même substrat pour obtenir des résonateurs finaux complexes différant d'une particule homogène unique, notamment s'il s'agit de structures composées de colloïdes de natures chimiques ou de morphologies différentes. Il est alors possible de fabriquer des particules hybrides, des particules de Janus [127] ou des particules à patchs [130], en suivant cette technique multi-étapes, fondée sur des remplissages partiels consécutifs des cavités du substrat. Cependant, en ajustant de façon précise la concentration de la dispersion colloïdale et la géométrie des pièges, il est possible de placer en un seul passage plusieurs colloïdes identiques dans une même cavité. Ainsi, la réalisation de métasurfaces supportant un réseau de méta-atomes complexes auto-assemblés, pouvant présenter une grande variété d'architectures en 2D ou en 3D, est également possible grâce à cette méthode, comme illustré en **Figure 1.26 (a)** [117]. Par ailleurs, une fois le dépôt sec, une surface structurée débarrassée de ses pièges topologiques et ne comportant que les résonateurs peut aussi être récupérée, comme montré en **Figure 1.26 (b)** [129]. Pour y parvenir, le procédé de dépôt et d'auto-assemblage doit être effectué sur les zones disponibles d'un substrat recouvert d'une matrice gravée, généralement constituée d'un matériau polymère. Ce dernier peut donc être délicatement retiré, par dissolution dans un solvant, pour ne laisser *in fine* que le substrat recouvert de résonateurs.

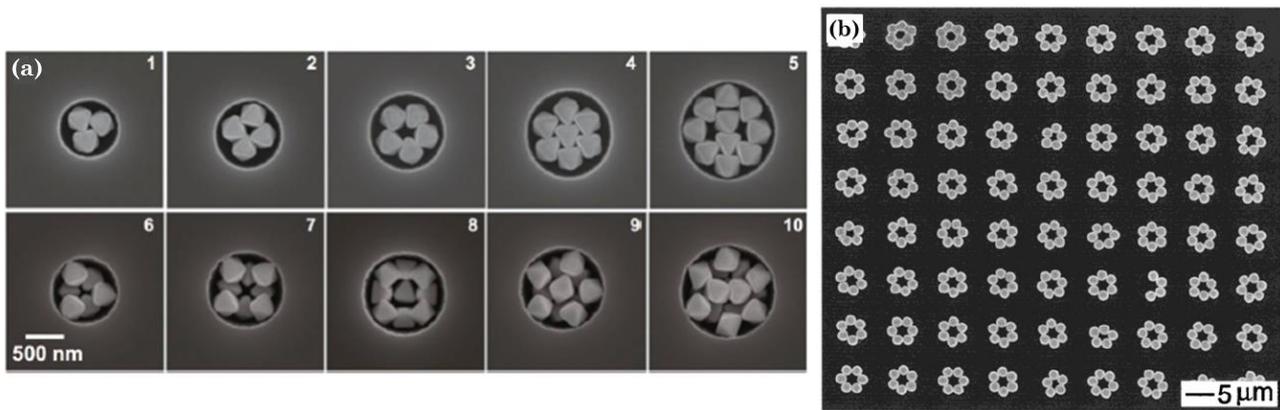


Figure 1.26 : Images MEB (a) d'agrégats de nanoparticules polyédriques de différentes architectures obtenus par le procédé d'auto-assemblage assisté par la capillarité [117] ; (b) d'agrégats en formes d'anneaux de nanoparticules sphériques, auto-assemblées par capillarité sur un substrat recouvert d'une matrice polymère. Après le retrait de ce dernier, par dissolution dans de l'éthanol, les agrégats sont toujours présents et organisés en un réseau régulier sur le substrat [129].

Enfin, l'auto-assemblage de nanoparticules sur des surfaces solides peut également être provoqué par un troisième type de méthode, connu sous le nom de « drop casting », qui permet de s'affranchir de l'emploi d'une matrice topologique. Les particules sont alors confinées dans une goutte de dispersion colloïdale directement déposée sur un substrat, dont l'évaporation dirige l'auto-assemblage des particules qui y sont contenues. En effet, elle provoque un rétrécissement du volume de la goutte, qui entraîne les particules en un point particulier de la surface où elles se concentrent et finissent par former un agrégat compact [119,131]. Ce procédé d'auto-assemblage par évaporation du solvant est guidé par trois flux principaux : un flux évaporatif radial qui dépend de l'écoulement et de la densité du fluide, un flux de Marangoni recirculant causé par des gradients de tension de surface et un flux causé par les forces d'interaction DLVO [118]. Plusieurs paramètres permettent de contrôler ces flux et donc de maîtriser l'auto-assemblage des colloïdes et la morphologie finale des résonateurs.

L'élément le plus important affectant les procédés de diffusion des particules et d'évaporation du solvant est le mouillage de la suspension colloïdale sur le substrat [120,132]. En effet, si le liquide mouille très fortement le substrat, un étalement quasiment complet de la dispersion y a lieu et un film fin se forme à l'issue de l'évaporation du solvant. En revanche, un mouillage plus faible peut mener à la création de différentes morphologies d'agrégats de particules. Par exemple, des particules de type « doughnut » peuvent être élaborées lorsque l'angle de contact entre la goutte et le substrat est faible mais non nul et que l'évaporation du solvant n'est pas homogène. Le flux radial de liquide enrichit alors en particules la périphérie de la goutte, où le liquide s'évapore plus vite, tout en appauvrissant son centre (c'est l'effet « tache de café ») [133-135]. Par ailleurs, lorsque l'angle de contact a une valeur supérieure à l'angle critique de transition « solvophile/solvophobe » du substrat, la dispersion colloïdale ne mouille plus que faiblement ce dernier et la ligne de contact solide-liquide-gaz peut y glisser librement. Ainsi, les particules présentes dans la goutte peuvent librement bouger vers son centre lors de

l'évaporation du solvant et des agrégats finaux de type dôme ou sphère peuvent être formés. Ces dernières, qui maintiennent la forme initiale des gouttes déposées, sont obtenues lorsque le mouillage de la goutte est quasiment inexistant et que l'évaporation du solvant est donc radialement symétrique. Cette condition peut être respectée grâce à l'utilisation d'un substrat « supersolvophobe », présentant une chimie de surface [120,136-138] ou une structuration rugueuse ou poreuse [139] adaptées à la répulsion du solvant, comme illustré en **Figure 1.27 (a)**.

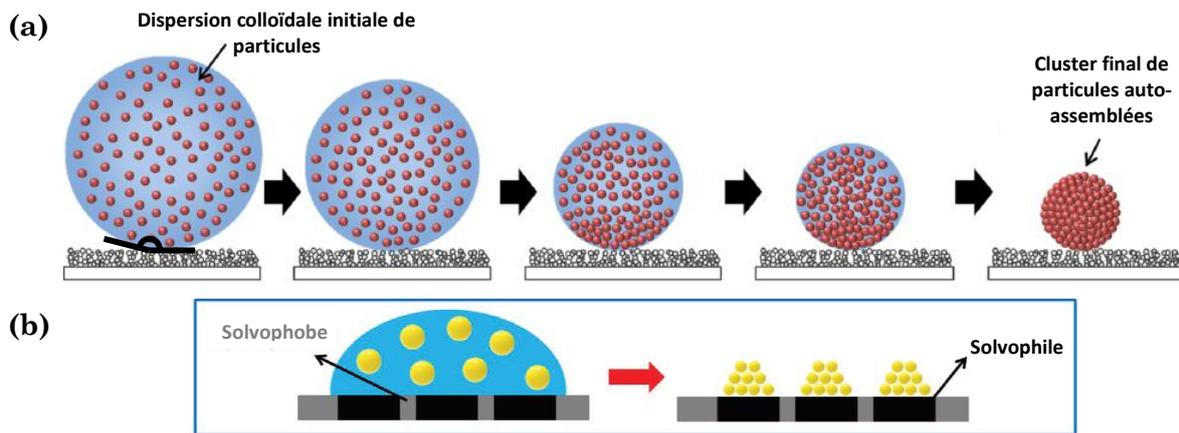


Figure 1.27 : Schémas du principe d'auto-assemblage de particules par évaporation d'une goutte de dispersion colloïdale déposée sur (a) un substrat entièrement « supersolvophobe » [137] et (b) un substrat solvophobe présentant des motifs solvophiles [120].

D'autres paramètres, comme la dynamique d'évaporation du solvant, doivent aussi être maîtrisés pour pouvoir manipuler l'arrangement géométrique des nanoparticules. En effet, la vitesse d'évaporation doit être la plus faible possible pour offrir aux particules la possibilité de se réarranger et obtenir des structures finales organisées [140,141]. Si l'évaporation est trop rapide, les objets finaux sont généralement non uniformes et présentent des défauts. Cependant, cet effet peut être annihilé, par exemple, en ajustant le pH d'une dispersion colloïdale en milieux aqueux [137]. Celui-ci agit en effet sur les forces DLVO et leur nature attractive ou répulsive, dont dépend fortement l'arrangement final des particules [118,132]. De même, la concentration et la composition initiales de la dispersion de nanoparticules jouent également un rôle important sur la morphologie des agrégats finaux. Par exemple, la force ionique de la suspension influence la forme finale des objets, qui s'allongent de plus en plus en présence d'une quantité croissante d'électrolyte dans le solvant. Ce phénomène s'explique par le lien existant entre l'augmentation de la force ionique et la diminution de la répulsion électrostatique des particules, qui mène à une plus forte agrégation de ces dernières. Au fur et à mesure de l'évaporation de la goutte, une couche dense et très rigide de particules se forme ainsi à sa surface, qui ne peut plus suivre la réduction isométrique du volume et se déforme sous l'effet du séchage [134].

Finalement, il est aussi possible de combiner cette méthode de « drop-casting » avec l'exploitation de substrats présentant de forts contrastes chimiques de surface, entraînant des

différences de mouillabilité des gouttes. La présence de ces dernières permet alors de séquestrer les zones de dépôt des colloïdes, en alternant de façon régulière des domaines « solvophiles » localisés où ils peuvent se déposer avec des zones « solvophobes » desquelles ils sont évacués. Les petites dimensions de ces domaines permettent initialement aux gouttes de dispersion de les englober puis de glisser sur eux lors de leur évaporation et de leur rétractation, où seuls les domaines « solvophiles » sont mouillés et capturent les colloïdes. Ainsi, à la fin du procédé, les particules sont sélectivement déposées, ce qui permet l'obtention d'une surface structurée de clusters isolés et régulièrement espacés, comme illustré en **Figure 1.27 (b)**. La morphologie de ces agrégats peut par ailleurs être ajustée en fonction de la forme du motif chimique « solvophile » utilisé ^[109,120].

L'ensemble des méthodes évoquées jusqu'ici, permettant la synthèse et le dépôt des résonateurs en une seule étape, présente de nombreux avantages et notamment la possibilité de recouvrir une surface avec des méta-atomes calibrés et régulièrement espacés. Cependant, ces procédés se fondent généralement sur l'utilisation d'outils ne permettant pas de réaliser facilement des résonateurs submicroniques, en raison par exemple de la limite de résolution des matrices lithographiées ou du volume minimal pouvant être prélevé par une micropipette. Ainsi, une nouvelle stratégie peut être développée pour fabriquer des métasurfaces, où l'élaboration des résonateurs précède leur dépôt et se fait en voie liquide, créant ainsi un métafluide ^[110]. Ceci permet d'obtenir facilement et en grande quantité des résonateurs de formes et structures variées mais surtout de dimensions pouvant être réduites jusqu'à quelques dizaines de nanomètres.

I.3.2.2. Fabrication d'un métafluide composé de résonateurs optiques structurés

I.3.2.2.1. Elaboration d'agrégats de nanoparticules en voie liquide

Parmi les différents types de résonateurs pouvant être fabriqués en voie liquide (méta-atomes de type « framboise », dodécapodes, etc.), les agrégats denses de nanoparticules métalliques sont très intéressants. En effet, ils présentent des propriétés optiques originales et notamment un magnétisme optique artificiel, qui se révèle indispensable pour l'élaboration de métasurfaces de Huygens. Par ailleurs, leur fabrication peut se révéler relativement simple et contrôlée grâce aux approches en voie liquide.

La synthèse de résonateurs dispersés dans un solvant liquide, correspondant à des assemblages de nanoparticules métalliques protégées par un ligand, peut se fonder sur différentes stratégies. En effet, plusieurs types d'interactions chimiques ou biologiques peuvent être instaurés entre les nanoparticules pour les agréger, comme celles reposant sur la

fonctionnalisation de ces dernières avec des molécules organiques réticulantes ^[142,143]. Celles-ci peuvent être de différentes natures et correspondre, par exemple, à des branches complémentaires de molécules d’ADN (acide désoxyribonucléique) greffées à la surface de nanoparticules et permettant de les assembler en se liant. Selon le nombre de branches et les séquences utilisées, il est possible de former différents types de structures discrètes, allant de l’assemblage de dimères à l’organisation de différents polyèdres, avec une précision nanométrique ^[118,144]. Ces objets en 3D peuvent également être obtenus grâce à l’utilisation d’origamis de molécules d’ADN, utilisés comme support pour assembler des nanoparticules de manière hélicoïdale et former un matériau chiral ^[63,110,144]. Par ailleurs, il est possible de contrôler l’orientation et l’alignement des brins d’ADN en maîtrisant les propriétés du solvant utilisé, ce qui permet d’ajuster les caractéristiques morphologiques du matériau final contenant les nanoparticules. L’utilisation de branches d’ADN est souvent prisee pour créer ces agrégats de nanoparticules, car leur synthèse est aujourd’hui bien maîtrisée et permet d’obtenir des molécules fonctionnalisées sur demande et dont les interactions sont bien contrôlées. Cependant, le vieillissement des méta-atomes créés par ce procédé entraîne souvent la contraction des molécules d’ADN, pouvant mener à des changements de la morphologie des clusters avec le temps ^[93]. D’autres types de biomolécules peuvent alors être utilisés pour permettre la réticulation et donc l’agrégation des nanoparticules métalliques, comme les protéines ^[145]. Il peut par exemple s’agir de mettre en contact, en suspension, des nanoparticules recouvertes d’un ligand fonctionnalisé avec une protéine A avec d’autres couvertes d’un ligand fonctionnalisé avec une protéine B, complémentaire de la première. Une reconnaissance chimique spécifique de ces deux protéines peut alors avoir lieu et permettre l’assemblage dense et organisé des nanoparticules ^[59]. Par ailleurs, des petites molécules organiques polymériques peuvent aussi être utilisées comme agent réticulant pour former des clusters compacts de nanoparticules de structures variées. Par exemple, des chaînes de polymère linéaires peuvent être greffées à la surface de nano-sphères d’or par un groupement -thiol pour diriger leur auto-assemblage en clusters colloïdaux relativement organisés ^[146,147] ou en agrégats de structure plus aléatoire ^[148]. De même, la façon dont s’empilent des nano-bâtonnets d’or (côte-à-côte ou bout-à-bout) peut être maîtrisée en attachant sélectivement des molécules de copolymère à blocs à leurs extrémités et en modifiant les conditions de polarité du solvant ^[144]. Enfin, des cristaux liquides peuvent également être utilisés comme agents directeurs de l’auto-assemblage de nanoparticules en agrégats compacts. Ces cristaux liquides recouvrent alors les nanoparticules et guident leur regroupement grâce à leur transition d’une phase isotrope à une phase organisée induite par l’action d’un stimulus externe, comme un changement de température ^[85]. L’avantage de ce procédé repose sur la réversibilité de l’agrégation, qui peut être provoquée par l’application d’un nouveau stimulus.

Dans la plupart des procédés d'auto-assemblage évoqués ci-dessus, l'apport d'un stimulus externe permet de déclencher l'agrégation des nanoparticules par l'apparition d'interactions entre leurs ligands. Ces stimuli peuvent être de natures variées, comme par exemple un changement de polarité du solvant entraînant un changement de solubilité des nanoparticules ^[142]. En effet, en donnant au fluide une nature « mauvais solvant », il est possible de déstabiliser le ligand des nanoparticules et de réduire leurs interactions stériques ou de créer des interactions hydrophobes qui permettent d'assembler les nanoparticules en structures très organisées. De même, un changement du pH du solvant peut induire l'agrégation de nanoparticules à travers la modulation des charges de surface portées par leur ligand et l'atténuation de leur répulsion électrostatique ^[145]. Des variations de température du milieu peuvent aussi induire une agrégation des nanoparticules par un changement de conformation de leur ligand ^[63,149], de même que des réactions d'oxydoréduction liées à l'ajout d'un agent réducteur dans le solvant. Enfin, des stimuli de type « champ externe » peuvent également être utilisés pour provoquer l'auto-assemblage des nanoparticules. Il s'agit alors d'appliquer un champ électrique, magnétique ou lumineux sur des nanoparticules sensibles à ces forces, qui peuvent par exemple former des interactions dipôle-dipôle entre les inclusions provoquant leur auto-assemblage ^[145].

I.3.2.2.2. Auto-assemblage de nano-sphères contrôlé par encapsulation

L'ensemble des stratégies d'élaboration d'agrégats de nanoparticules en voie liquide présentées jusqu'à présent sont efficaces pour la fabrication de grandes quantités de clusters relativement denses, mais souffrent d'un manque de maîtrise de leur structure finale. En effet, la plupart des méta-atomes obtenus grâce à ces procédés contiennent des défauts, qui perturbent l'arrangement ordonné des nanoparticules, notamment à grande échelle (plusieurs centaines de nanomètres) ^[59,147,150]. Or, pour obtenir les propriétés optiques désirées, il est crucial d'assurer un bon contrôle de l'architecture et de la monodispersité de taille et de forme des résonateurs formés. Pour y parvenir, il est possible de confiner leur auto-assemblage à l'intérieur d'une matrice colloïdale en 3D, correspondant généralement à des gouttes d'émulsion dont le volume est choisi et conditionne les dimensions finales des méta-atomes. Ceci permet d'obtenir *in fine* des clusters sphériques contenant un nombre fini de nanoparticules, qui s'organisent spontanément en une structure stable, hiérarchisée et dense ^[150-154]. Par ailleurs, cette méthode permet la production d'une grande quantité de résonateurs par émulsion, pouvant atteindre 10^9 clusters par synthèse ^[155,156], finalement dispersés dans un volume final de métafluide de l'ordre de la dizaine de mL. Ceci offre la possibilité de couvrir par la suite de larges surfaces avec les clusters élaborés.

Le confinement des nanoparticules à l'intérieur de gouttes d'émulsion implique un procédé de formulation colloïdale en deux étapes, comme schématisé dans la **Figure 1.28**.

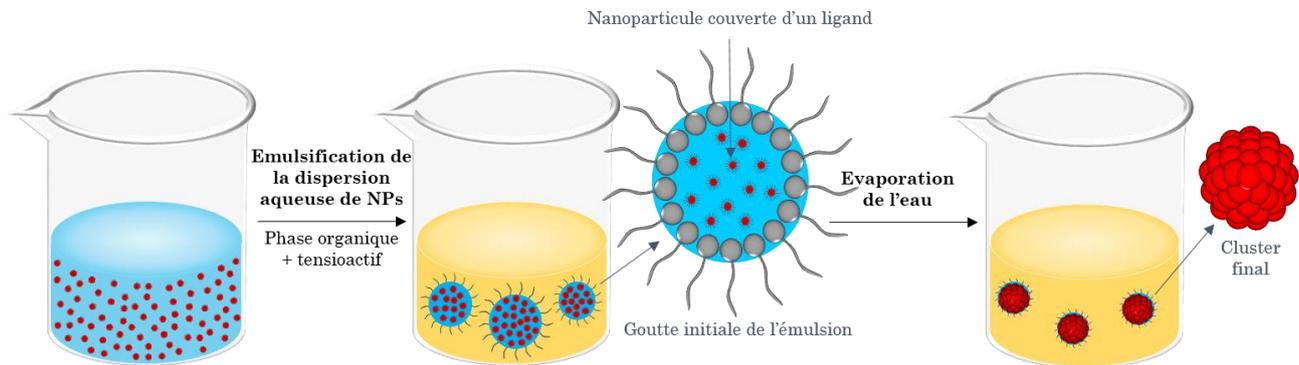


Figure 1.28 : Schéma illustrant le procédé d'auto-assemblage par encapsulation dans des gouttes d'émulsion.

Tout d'abord, il s'agit de disperser les nanoparticules stabilisées par un ligand dans une phase liquide A (eau ou liquide organique). Ensuite, il convient de mélanger cette dernière avec une phase liquide B (liquide organique ou eau), non miscible avec la première et contenant des molécules de tensioactif. Ce mélange est alors émulsifié, par agitation simple, sonication ou cisaillement avec un homogénéisateur, pour obtenir un ensemble de gouttes du liquide A, renfermant les nanoparticules et appelé « phase dispersée », suspendu dans la phase B, dite « phase dispersante » ou « phase continue ». Le choix de la technique d'émulsification repose essentiellement sur la viscosité des phases liquides à mélanger et la gamme de tailles de gouttes désirée. Par exemple, une émulsification par sonication donnera des gouttes de plus petites dimensions (quelques centaines de nm) que lorsqu'un homogénéisateur de type Ultra Turrax est utilisé (quelques μm). Les émulsions formulées peuvent être directes, et correspondre à des gouttes de liquide organique dispersées dans une phase continue aqueuse, ou inverses et contenir des gouttes d'eau suspendues dans un liquide organique. Les gouttes de ces émulsions sont stabilisées grâce à des molécules de tensioactif, qui sont des composés amphiphiles possédant, par exemple, une queue hydrophobe composée d'une longue chaîne organique, et une tête hydrophile correspondant à un groupement polaire. Ces molécules se placent donc à l'interface eau / huile des gouttes et permettent de réduire la tension de surface qui y est présente, ce qui permet de stabiliser les gouttes. L'auto-assemblage des nanoparticules contenues dans ces dernières est ensuite provoqué par la diminution progressive du volume des gouttes, comme montré dans la **Figure 1.29**. Celle-ci est rendu possible par l'évaporation du liquide qu'elles contiennent, par la diffusion de ce dernier à travers la phase continue lorsque l'émulsion est placée dans un réservoir à faible pression, ou par mûrissement d'Ostwald.

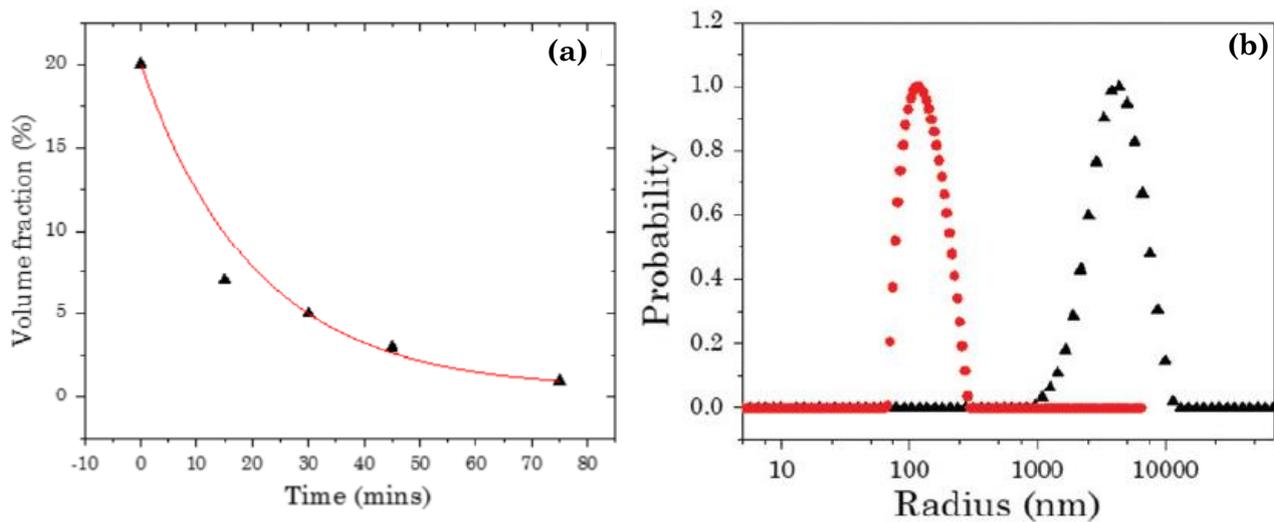


Figure 1.29 : (a) Graphique issu de mesures en spectroscopie infrarouge à réflexion totale atténuée, représentant l'évolution de la fraction volumique d'eau à l'intérieur de gouttes d'émulsion et sa quasi disparition en fonction du temps d'évaporation [162] ; (b) Distributions normalisées des rayons de gouttes initiales d'émulsion (triangles noirs) et des clusters fins de nanoparticules d'or obtenus après leur évaporation (points rouges), déterminées par mesures granulométriques et de diffusion dynamique de la lumière, respectivement [155].

Le rétrécissement de la taille des gouttes entraîne l'augmentation de la concentration des nanoparticules qui y sont contenues. Elles se rapprochent alors sous l'effet de forces capillaires compressives jusqu'à ce que leurs couches de ligand entrent en contact, se déforment quelque peu et interagissent. Ces interactions, non covalentes, mènent finalement à la consolidation et au « gel » des assemblages dans leur état final, résultant en la formation d'une suspension de clusters de nanoparticules stables, denses et structurés dans les trois dimensions de l'espace, comme illustré en **Figure 1.30** [152-162].

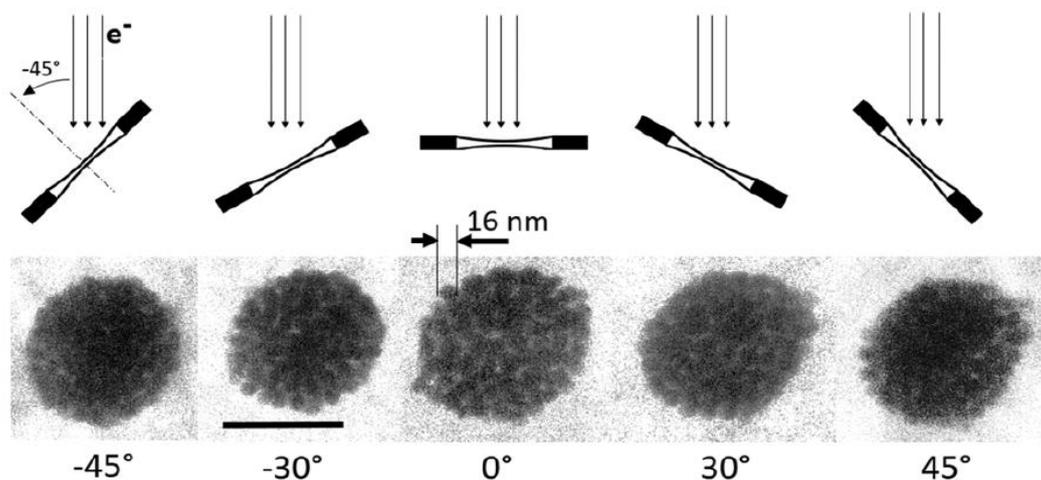


Figure 1.30 : Images obtenues en cryo-MET, à différents angles d'observation, de clusters ordonnés d'or élaborés par la voie de l'auto-assemblage à l'intérieur de gouttes d'émulsion qui s'évaporent. La barre d'échelle vaut 100 nm. Les schémas situés au-dessus représentent la façon dont le film de dispersion de clusters a été incliné pour les observations [155].

La fabrication de clusters de nanoparticules à partir de ce procédé en émulsion présente plusieurs contraintes dont il faut tenir compte. Tout d'abord, le choix du liquide de la phase A doit être effectué avec soin pour permettre la bonne dispersion des nanoparticules et l'efficacité du procédé d'évaporation ou de mûrissement de l'émulsion. En ce qui concerne ce dernier point, la formulation d'une émulsion directe présente un avantage intéressant puisque les liquides

organiques utilisés ont souvent une température d'évaporation plus faible que l'eau. Ils peuvent donc être aisément évaporés et conduire à la formation des agrégats finaux sans que l'eau de la phase continue ne soit affectée. Par exemple, l'hexane peut être facilement retiré des gouttes d'émulsion, par diffusion à travers la phase aqueuse jusqu'à l'air ambiant, sans qu'aucune action externe (diminution de la pression ou chauffe) ne soit nécessaire [163]. En revanche, la formulation d'une émulsion inverse permet quant à elle d'aisément disperser les nanoparticules métalliques, généralement hydrophiles, dans une phase aqueuse dans laquelle elles sont stables. Leur auto-assemblage repose alors sur la lente évaporation de l'eau contenue dans les gouttes, à une température supérieure à 100°C ou à température ambiante et faible pression. Il est dans ce cas important de s'assurer que les caractéristiques physiques de la phase organique utilisée l'empêchent d'être évaporée en même temps que l'eau [152,154,159,164,165]. Le temps de « séchage » de l'émulsion peut par ailleurs être drastiquement raccourci, en l'irradiant avec des micro-ondes qui surchauffent rapidement et sélectivement les molécules d'eau sans affecter les molécules non polaires comme les huiles [150].

Par ailleurs, l'utilisation de molécules de tensioactifs est indispensable pour assurer la création de gouttes d'émulsion, dont les dimensions dépendent en partie de la concentration en tensioactifs. Ces derniers permettent également de maintenir la stabilité des gouttes pendant le processus d'auto-assemblage et évitent notamment leur coalescence ou leur désagrégation. De plus, ils participent au contrôle de l'énergie de surface de l'interface goutte-phase continue et des propriétés de mouillage du liquide contenu dans les gouttes. La maîtrise de ces paramètres est cruciale pour assurer la bonne dispersion des nanoparticules dans tout le volume des gouttes et éviter leur adsorption aux interfaces entre les liquides A et B, ce qui permet l'obtention finale d'agrégats denses et organisés [160,163]. Les molécules de tensioactif, situées à l'interface des gouttes et donc à la surface des clusters à l'issue du séchage, permettent enfin d'empêcher l'agrégation et la précipitation de ces derniers une fois élaborés [152,156,158,159].

La présence d'un ligand autour des nanoparticules est également nécessaire pour assurer leur bonne dispersion dans le volume des gouttes, en les rendant davantage « solvophiles » du liquide qui y est contenu. Ceci leur permet d'être mobiles et de se réarranger en une structure régulière et stable pendant le procédé d'auto-assemblage [151]. Les ligands présents à la surface des nanoparticules les empêchent également de s'agréger de manière irréversible. Leur utilisation permet alors l'obtention de clusters denses où les nanoparticules sont très proches mais pas en contact, grâce aux interactions répulsives, généralement stériques, exercées par leur ligand [152,158,163,166]. Cette absence de contact est cruciale pour préserver les propriétés optiques originales des clusters. Finalement, la présence des ligands peut également, dans le cadre d'une autre technique, guider l'auto-assemblage des nanoparticules contenues dans les gouttes à travers leur réticulation, lorsqu'il est impossible d'évaporer préférentiellement la phase liquide dispersée [153,167].

I.3.2.2.3. Facteurs influençant la structure de clusters denses élaborés en émulsion

Le procédé d'auto-assemblage par encapsulation dans des gouttes d'émulsion se révèle efficace pour la fabrication de clusters dont la taille, la forme, le nombre de nanoparticules et la structure sont contrôlés. Ces propriétés finales peuvent être ajustées par la maîtrise de différents paramètres, liés à la formulation des émulsions ou au procédé d'évaporation choisi pour diriger l'auto-assemblage.

Le premier de ces paramètres est la fraction volumique de nanoparticules contenues dans la dispersion initiale, φ_0 , puis dans les gouttes de l'émulsion, φ , qui conditionne en partie la taille et la forme finale des résonateurs créés. En effet, l'augmentation de la valeur de φ au fur et à mesure de l'évaporation des gouttes influence la façon avec laquelle les nanoparticules qui y sont contenues s'assemblent. Ces dernières commencent à se rapprocher et à interagir lorsque φ atteint une valeur critique notée φ^* , à laquelle il y a coexistence de nanoparticules libres et agrégées à l'intérieur des gouttes. Si la fraction volumique augmente encore, de plus en plus de nanoparticules se trouvent au sein des agrégats créés dans les gouttes, jusqu'à former un cluster unique final [166]. Ce dernier est généralement dense mais amorphe, bien que les nanoparticules puissent dans certains cas particuliers subir une cristallisation complète, menant à la formation de clusters ordonnés, comme illustré dans la **Figure 1.31 (a)**. Il s'agit dans cet exemple de clusters obtenus par mûrissement d'Ostwald d'une émulsion contenant dans ses gouttes de très petites particules d'or ($R = 1$ nm), faiblement polydisperses et recouvertes d'une fine épaisseur de ligand (≈ 1 nm) [168]. Ces petites particules peuvent ainsi plus facilement s'organiser en un réseau périodique que les nanoparticules généralement utilisées pour obtenir des clusters ($R =$ dizaine de nanomètres).

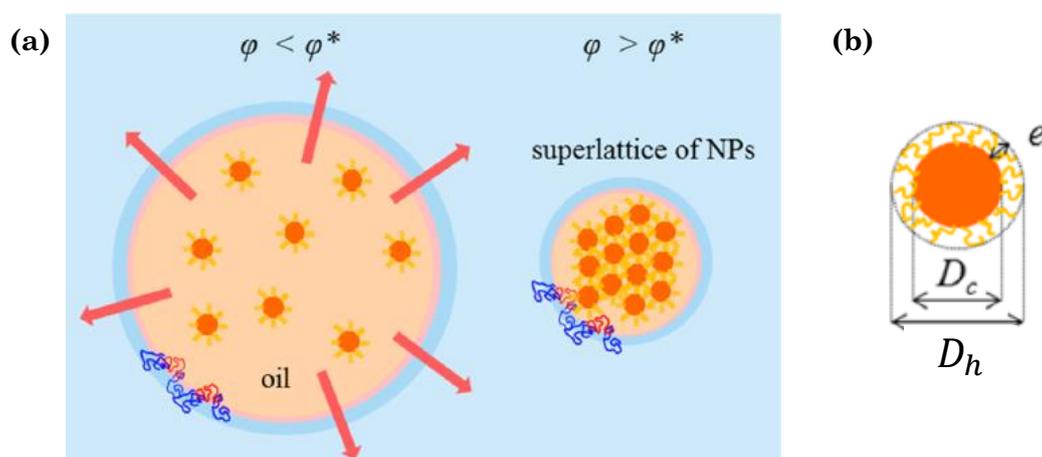


Figure 1.31 : (a) Evolution de l'arrangement des nanoparticules dans une goutte d'émulsion en fonction de leur fraction volumique ; (b) Représentation schématique d'une nanoparticule recouverte de molécules de ligand et de ses paramètres dimensionnels [168].

La valeur de la fraction volumique critique de nanoparticules φ^* dépend de leur concentration initiale φ_0 et de leur diamètre hydrodynamique, qui s'exprime comme suivant :

$$D_h = D_c + 2e \quad (1.12)$$

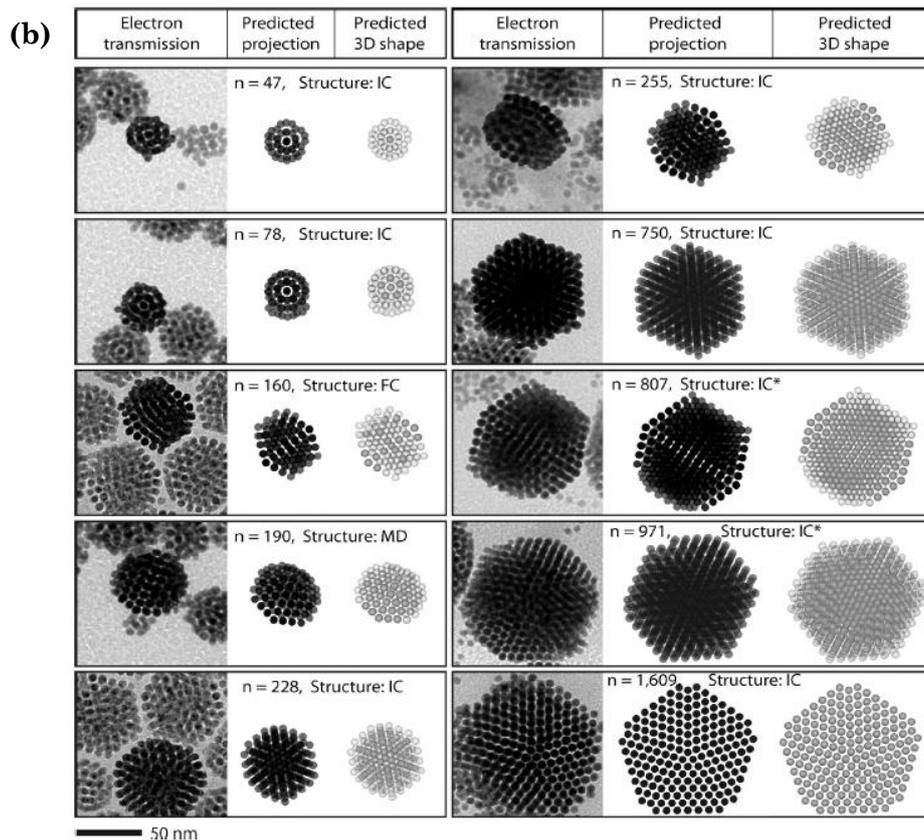
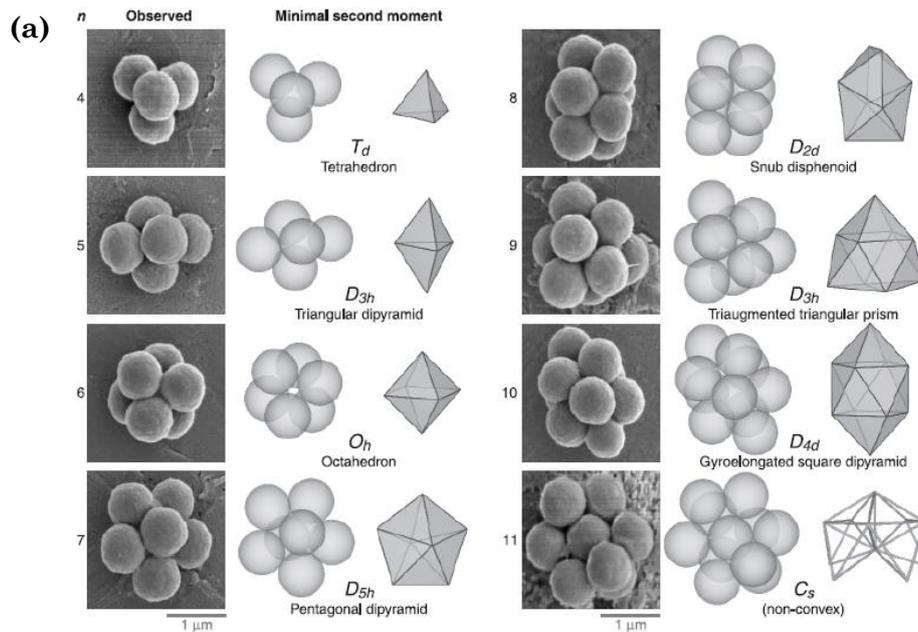
avec D_h le diamètre de l'ensemble nanoparticule-ligand, D_c celui du cœur des nanoparticules et e l'épaisseur de leur écorce de ligand, en suspension, comme schématisé en **Figure 1.31 (b)**.

La structure finale des clusters est également affectée par le nombre N de nanoparticules présentes dans chaque goutte et donc dans chaque cluster. Par exemple, il a été observé que des nanoparticules sphériques de polystyrène, de diamètre $D = 844$ nm, s'assemblent en un agrégat adoptant une configuration polyédrique régulière unique pour chaque valeur de N inférieure à 11 [168]. Ces configurations, illustrées en **Figure 1.32 (a)**, visent à minimiser le second moment de la distribution de masse et ne dépendent pas de la nature précise des forces contrôlant l'assemblage. Dans un autre exemple, étudiant la structure de clusters de nanoparticules d'or de diamètre égal à 6 nm, les agrégats adoptent une configuration optimale icosaédrique ou décaédrique quand N augmente, comme montré en **Figure 1.32 (b)** [169]. Lorsque le nombre de nanoparticules devient très important, elles peuvent, dans certains cas particuliers, s'assembler en un cristal colloïdal, comme visualisé dans la **Figure 1.32 (c)**. Dans cet exemple, la surface des supra-particules formées correspond à un empilement hexagonal compact de nano-sphères de polymère ($D = 200$ nm) et leur structure interne à un réseau cubique à faces centrées (fcc) [163]. Dans chaque exemple cité, les arrangements adoptés par les nanoparticules visent à maximiser leur densité et à minimiser le volume qu'elles occupent, leur ordre augmentant avec N [160,169]. Cependant, des défauts ponctuels sont présents à l'intérieur de ces colloïdes finaux, en raison de la courbure des gouttes qui les confinent [164,165]. En outre, quand N est très grand, les configurations adoptées visent toujours à diminuer l'énergie potentielle totale des clusters, en suivant les prédictions théoriques de la minimisation du potentiel de Lennard-Jones [142,165,170]. Ce potentiel exprime la somme des termes d'interactions attractives et de répulsion existant entre deux atomes ou molécules. Il s'exprime de la façon suivante, en fonction de la distance r qui sépare les atomes :

$$E_p(r) = 4E_0 \left[\left(\frac{d}{r}\right)^{12} - \left(\frac{d}{r}\right)^6 \right] \quad (1.13)$$

où E_0 est une constante, pour un type d'atomes donné, qui décrit la profondeur du puits d'énergie d'interaction à son minimum. Cette énergie est atteinte pour $r = 2^{1/6}d$. Le paramètre d est aussi une constante, représentant la distance à laquelle les forces attractives et répulsives entre deux

atomes donnés sont égales. Le terme à la puissance 6 correspond aux forces attractives dominant à grande distance et le terme à la puissance 12 aux forces répulsives dominant à courte distance. La valeur minimale du potentiel de Lennard-Jones, pour deux atomes donnés, correspond ainsi à leur position d'équilibre, *id est* à leur configuration la plus stable. Ce potentiel est généralement utilisé comme un point de départ pour modéliser les interactions intermoléculaires, bien qu'il ne soit pas complètement réaliste puisque, par exemple, le terme à la puissance 12 n'est pas une représentation fidèle du potentiel répulsif [171].



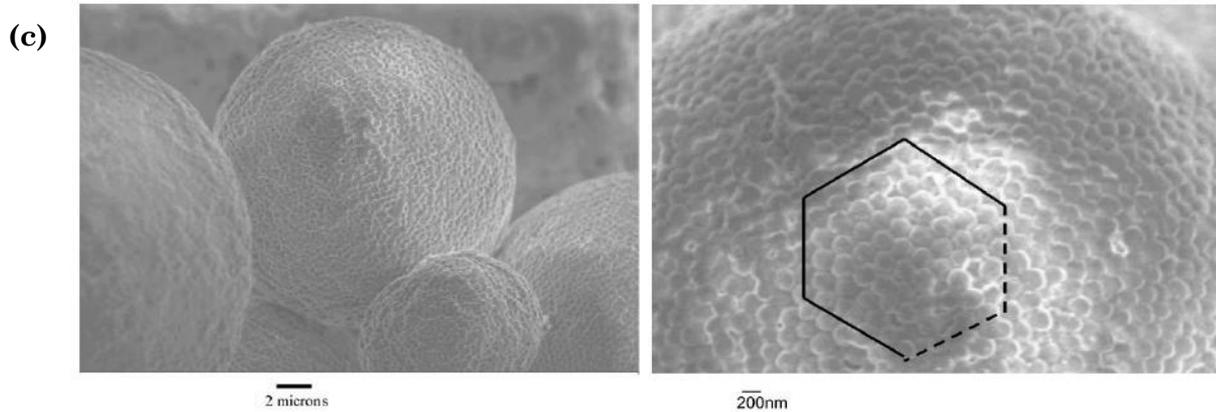


Figure 1.32 : (a-b) Configuration structurelle des clusters selon le nombre de nanoparticules qu’ils contiennent et comparaison d’images MEB ou MET avec un modèle théorique pour (a) $N < 15$ [169] et (b) $N > 40$ [170]. (c) Images MEB, à gauche, et agrandissement, à droite, de sphères de polymère auto-assemblées en émulsion avec $N \gg 1000$, montrant un empilement hexagonal des nano-sphères en surface [164].

Le nombre de nanoparticules contenues dans un cluster influence finalement la stabilité de la suspension colloïdale. En effet, son accroissement provoque l’augmentation de la taille et de la masse des clusters, qui peut atteindre une valeur critique au-delà de laquelle le mouvement brownien n’est plus suffisant pour les maintenir en suspension. Dans ce cas, les clusters sédimentent. Ce nombre de nanoparticules (NPs) par gouttes peut être ajusté en maîtrisant leur fraction volumique initiale φ_0 dans l’émulsion, de même que la taille initiale des gouttes, puisque $N = \varphi_0 \cdot (R_{goutte} / R_{NPs})^3$. Cette dernière est liée à plusieurs paramètres expérimentaux ajustables, tels que la technique utilisée pour créer l’émulsion et la vitesse d’agitation ou de cisaillement associée, permettant la fabrication des gouttes [160].

Un autre facteur influençant la structure finale des clusters correspond aux ligands utilisés pour recouvrir les nanoparticules. Ces ligands, qui sont des petites molécules ou des chaînes polymères, évitent premièrement l’agrégation irréversible des particules, en induisant des interactions répulsives entre elles. Ce sont ces interactions répulsives qui permettent, dans certains cas, l’obtention finale de structures cristallines denses et non d’agrégats aléatoires et relativement poreux pouvant être liés à la domination de forces attractives [133,157]. La présence d’interactions attractives à courte portée est néanmoins cruciale à la fin du procédé d’auto-assemblage pour geler le système et consolider les clusters formés. La présence d’une couche de ligand sur les nanoparticules module aussi la compatibilité de celles-ci avec la phase liquide dans laquelle elles se trouvent, ce qui influence la structure finale des clusters. En effet, si des nanoparticules en suspension dans une goutte de liquide conservent une nature partiellement « solvophobe », elles tendent à se placer à l’interface des gouttes d’émulsion et à former une écorce. Quand la taille de ces dernières diminue, les nanoparticules se rapprochent alors sous l’effet de forces capillaires compressives et forment finalement une écorce, comme schématisé en **Figure 1.33 (a)**. Lorsque la taille des gouttes diminue davantage, les particules se rapprochent encore, jusqu’à s’écrouler sur elles-mêmes et former des ensembles agrégés dont

l'ordre et la forme ne sont pas assurés. En revanche, si les ligands utilisés rendent les particules « solvophiles », celles-ci restent confinées à l'intérieur des gouttes et leur assemblage mène à la formation de clusters sphériques compacts, schématisés dans la **Figure 1.33 (b)** ^[157,160,165].

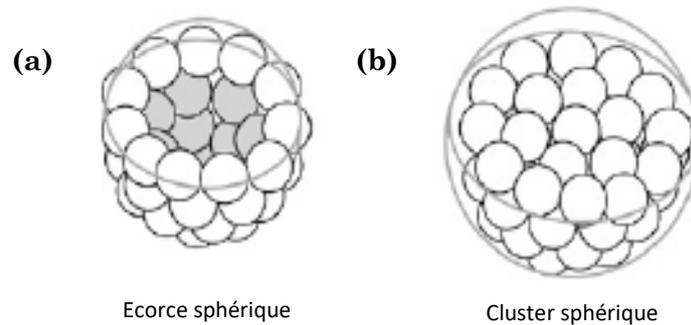


Figure 1.33 : Représentations schématiques des types de structures pouvant être obtenues à partir de nanoparticules confinées dans des gouttes d'émulsion en fonction de leur « solvophilicité » : (a) Structure de type capsule ou écorce et (b) Structure de type cluster dense [160].

La formation d'assemblages stables est également facilitée par le fait que les chaînes de ligand peuvent s'interpénétrer lorsque les nanoparticules se rapprochent, permettant notamment de les immobiliser une fois agrégées ^[170]. La stabilité des clusters dépend également de la couverture surfacique des ligands, plus ou moins dense, qui peut considérablement affecter les interactions existant entre les nanoparticules. Par exemple, une couverture dense de chaînes de ligand peut maintenir les nanoparticules suffisamment distantes pour éviter les attractions de van der Waals entre elles. Par ailleurs, la densité et la structure finale des clusters est aussi très influencée par la longueur e , dans un liquide, des chaînes de ligand, qui correspond approximativement à la distance séparant deux cœurs de nanoparticules ^[162]. Selon la valeur du rapport reliant e et le diamètre des cœurs, les nanoparticules peuvent avoir un comportement de « sphère dure » ou de « sphère molle », ce qui affecte la compacité et l'arrangement de la structure des clusters. Ainsi, il a par exemple été montré dans des simulations de systèmes modèles ^[172], correspondant à des clusters composés de nano-sphères d'or de diamètre $D = 20$ nm, 40 nm ou 60 nm, que la diminution de la longueur des chaînes de ligand mène systématiquement à une densification de la structure des clusters. En effet, lorsque e diminue, celle-ci évolue d'un arrangement relativement peu dense et de type « écorce » à une structure compacte et dense. Toutefois, même dans le cas d'assemblages très grands et très denses de nanoparticules, aucun empilement périodique n'a été observé, bien qu'un arrangement proche d'une symétrie sphérique soit présent. Cette observation précise donc le fait que, sauf cas particulier, les clusters finaux obtenus restent généralement amorphes, même s'ils sont composés d'un grand nombre de particules, très proches les unes des autres. En outre, la longueur des chaînes de ligand a une grande influence sur les propriétés optiques des clusters puisqu'elle permet de réguler la distance moyenne qui sépare les nanoparticules. Ainsi, plus les chaînes sont courtes, plus la distance entre les nanoparticules est réduite, sans toutefois que

celles-ci soient en contact direct. Ceci permet par exemple d'intensifier le couplage plasmonique de nano-sphères métalliques et donc l'existence de modes de résonance originaux.

Finalement, les conditions expérimentales permettant la création des émulsions et leur séchage jouent également un rôle important sur la structure finale des clusters. En premier lieu, le choix de la technique utilisée pour créer les gouttes de l'émulsion a une grande influence sur la taille moyenne et la distribution de tailles de ces-dernières. En effet, la calibration des gouttes est plus ou moins bien contrôlée selon que le mélange des phases liquides A et B se fait manuellement, par sonication ou encore à l'aide d'un homogénéiseur. Si l'objectif est d'obtenir *in fine* des clusters monodisperses en taille, les gouttes de l'émulsion initiales doivent également être les plus homogènes possible et l'utilisation d'un dispositif de type micro-fluidique est préférable pour la réalisation de l'émulsion [154,165]. Cependant, un tri des agrégats selon leurs dimensions peut également être effectué post-synthèse, grâce par exemple à la mise en place d'une centrifugation à gradient de densité linéaire. Cette technique permet ainsi de fractionner une dispersion de clusters polydispense en tailles en plusieurs suspensions contenant chacune une classe de diamètres particulière [160].

En second lieu, la vitesse d'évaporation de la phase dispersée et donc la vitesse à laquelle la taille des gouttes de l'émulsion diminue doit également être maîtrisée. En effet, pour que les nanoparticules trouvent un équilibre et s'arrangent de manière stable, il faut que l'évaporation du liquide contenu dans les gouttes (ou sa diffusion dans le cas d'un mûrissement d'Ostwald) soit lente. Si elle est trop rapide, comme lors d'une irradiation de l'émulsion par des micro-ondes dont l'intensité est trop élevée, les nanoparticules n'ont pas le temps de trouver leur position énergétiquement optimale [163]. Elles ne peuvent donc pas s'organiser de manière uniforme et des clusters peu denses, amorphes ou désordonnés sont obtenus. Un paramètre intéressant pour décrire l'effet de la vitesse d'évaporation sur une suspension de nanoparticules est le nombre de Péclet (Pe), qui caractérise les contributions relatives de l'advection et de la diffusion au mouvement des colloïdes. Lors de l'évaporation de gouttes sphériques, ce nombre de Péclet correspond à :

$$\text{Pe} = \frac{\tau_d}{\tau_{ev}} = \frac{R^2}{D\tau_{ev}} \quad (1.14)$$

où τ_d est le temps physique dont les particules dispersées ont besoin pour diffuser sur l'équivalent du rayon R d'une goutte, τ_{ev} est le temps requis par une goutte pour s'évaporer et D est le coefficient de diffusion des particules dans le liquide. Ainsi, par exemple, si $\text{Pe} \gg 1$, les particules ne peuvent pas diffuser dans le volume de la goutte et s'accumulent à sa surface [170]. Par ailleurs, le temps caractéristique d'évaporation τ_{ev} s'exprime également comme le rapport

entre le rayon initial de la goutte et la vitesse de récession de son interface, qui est limitée par la diffusion des molécules de liquide de la phase dispersée à travers la phase liquide continue de l'émulsion. Cette diffusion est elle-même limitée par la solubilité des molécules de la phase liquide dispersée A dans la phase liquide continue B, qui est liée à la nature chimique de ces deux phases. Plus la solubilité de A dans B est faible, plus la diffusion est lente et plus le temps nécessaire à l'évaporation augmente. Il est donc possible d'ajuster la cinétique d'évaporation des gouttes de l'émulsion et donc la structure finale des résonateurs en sélectionnant judicieusement les liquides A et B utilisés [133,168].

I.3.2.3. Dépôt de résonateurs optiques individuels issus d'un métafluide sur des surfaces

Les résonateurs optiques obtenus par des méthodes d'élaboration en voie liquide peuvent finalement être utilisés pour la réalisation de métamatériaux en trois dimensions ou de métasurfaces. Il s'agit dans ce cas de déposer ces derniers sur un substrat, en contrôlant notamment leur position et leur espacement dont peuvent dépendre les propriétés optiques effectives de la métasurface. Pour ce faire, certaines des techniques précédemment présentées peuvent être utilisées. Par exemple, les méthodes reposant sur le piégeage des résonateurs dans une matrice lithographiée assisté par l'action de forces capillaires sont utiles pour déposer ces derniers de manière bien isolée sur un substrat. Cependant, pour certaines applications, il peut être nécessaire d'obtenir une grande surface sur laquelle les méta-atomes sont assemblés régulièrement en un réseau dense, au sein duquel l'espace qui les sépare est à l'échelle de la dizaine de nanomètres. L'objectif est donc d'organiser les résonateurs en un film compact et homogène déposé sur le substrat sur des aires les plus étendues possibles [143]. L'obtention de telles surfaces à partir d'un métafluide peut alors se faire en une ou deux étapes, c'est-à-dire que l'organisation des résonateurs en un assemblage dense et organisé peut se faire directement sur le substrat à recouvrir ou indirectement. Dans ce dernier cas, la formation du réseau de méta-atomes prend place sur une surface intermédiaire et le dépôt créé est ensuite transféré sur le substrat final [173].

I.3.2.3.1. Dépôt direct du métafluide et des méta-atomes sur la surface

Parmi les méthodes directes de dépôt, le « spin-coating » présente de nombreux avantages, tels qu'un contrôle précis de la quantité de résonateurs déposés et donc de la densité du dépôt. Le procédé implique premièrement le dépôt de la suspension colloïdale sur un substrat puis la soumission de ce dernier à une forte accélération de rotation. Celle-ci soumet alors le

substrat revêtu de la dispersion colloïdale à de fortes forces centrifuges, qui permettent d'éjecter de façon uniforme la majorité de la suspension et d'affiner l'épaisseur du film liquide restant sur le substrat. L'ajustement précis des paramètres expérimentaux, tels que l'accélération et la vitesse de rotation du substrat, permettent alors de maîtriser l'épaisseur finale du dépôt. Celle-ci résulte d'un équilibre entre les forces adhésives permettant d'ancrer les nanoparticules sur le substrat et le cisaillement qui s'exerce sur la suspension ^[118]. Cependant, ce procédé ne permet pas d'avoir une maîtrise précise de la régularité du positionnement des méta-atomes sur le substrat ^[173].

Au contraire, la méthode de « dip-coating » permet, dans certains cas, d'obtenir un tel contrôle. Il s'agit ici d'introduire verticalement un substrat dans une solution contenant les nanostructures à déposer puis de le relever de manière contrôlée, à une vitesse constante. Pendant la phase de retrait, le mouvement vertical du substrat entraîne et étire le ménisque formé à l'interface liquide / substrat. Ceci mène à la création d'un film fin de suspension sur la surface, qui s'évapore au fur et à mesure du retrait du substrat. Les forces capillaires qui en résultent permettent de déposer les particules du ménisque sur le substrat et de faire glisser les suivantes vers le volume de la suspension. Le mouvement dirigé du front de séchage permet ainsi de déposer les méta-atomes de façon régulière et de former petit à petit une couche homogène de particules au-dessus de la ligne de séchage du solvant ^[174,175]. La densité de nanoparticules déposées et l'épaisseur du film créé dépendent de la concentration de la dispersion colloïdale utilisée, de la vitesse de retrait du substrat, de la température de dépôt, de la volatilité du solvant qui dirige sa vitesse d'évaporation et de l'angle de contact qui détermine la direction des forces capillaires. Par ailleurs, il est possible de fonctionnaliser la surface du substrat et des nanoparticules, afin de créer des interactions chimiques attractives entre eux et permettre une meilleure adhésion des colloïdes sur la surface ^[48,54,176]. La méthode de « dip-coating », malgré son efficacité à créer des monocouches densément remplies de nanoparticules, présente néanmoins une limite qui l'empêche d'être utilisée pour la réalisation de grandes surfaces. En effet, un phénomène de « stick-slip » peut avoir lieu, au cours duquel le ménisque peut être successivement épinglé et désépinglé de la surface, menant à la formation d'un dépôt irrégulier pouvant se présenter sous forme de bandes ^[173].

Une version très proche de ce procédé, reposant sur l'utilisation de flux convectifs, a également été développée pour réaliser des dépôts homogènes de nanoparticules et est schématisé dans la **Figure 1.34** ^[177]. Il s'agit ici de déposer un substrat légèrement incliné dans une cuve puis de remplir doucement celle-ci avec une dispersion de nanoparticules jusqu'à ce qu'elle recouvre quasiment entièrement le substrat. Ce bain colloïdal est ensuite lentement aspiré loin du substrat et le dépôt est finalement laissé à l'air libre pour sécher.

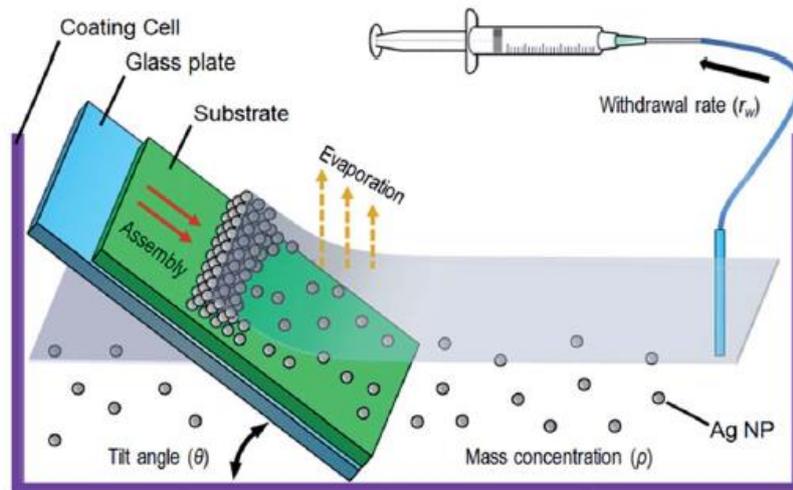


Figure 1.34 : Représentation schématique d'un dispositif d'assemblage convectif assisté par une pompe reliée à une seringue, utilisé pour l'obtention de couches de nanoparticules d'argent [177].

Dans ce procédé, l'assemblage des méta-atomes se fonde sur les flux convectifs présents au sein du solvant et provoqués par son évaporation. Ces flux dirigent les particules présentes dans le solvant vers le ménisque, où elles sont confinées verticalement dans un film fin de solution. Elles s'assemblent ensuite lorsque l'épaisseur de la couche de solvant devient égale à leur diamètre. Les effets combinés du flux convectif et des forces capillaires attractives mènent finalement à la formation d'un dépôt étendu, dense et ordonné, au fur et à mesure de la baisse du niveau du liquide. Le contrôle précis du débit de vidange du bain est un paramètre crucial pour la formation du dépôt. En effet, il doit être ajusté pour atteindre un état stationnaire, dans lequel la translation du front d'assemblage est aussi rapide que l'évaporation du solvant au niveau du ménisque. C'est seulement sous cette condition que la tension de surface locale et la concentration en nanoparticules le long du ménisque sont uniformes et qu'un dépôt homogène peut être formé [177]. Ce procédé d'assemblage convectif de nanoparticules sur un substrat peut aussi avoir lieu sur une surface horizontale fixe, sur laquelle une goutte de dispersion colloïdale est « traînée ». Le mécanisme d'assemblage se fonde également dans ce cas sur les flux convectifs du solvant, induits par son évaporation, qui entraînent les nanoparticules vers la ligne triple de contact. Elles y sont confinées puis s'y assemblent lorsque l'épaisseur du film liquide créé devient plus petite que leur diamètre et que les forces attractives capillaires apparaissent. Le contrôle de la vitesse d'évaporation du solvant est alors le paramètre critique permettant d'obtenir un assemblage régulier des particules [178].

Ces méthodes de dépôt direct sont finalement intéressantes pour l'obtention de réseaux larges et compacts de colloïdes mais souffrent toutes du même désavantage : elles impliquent une grande consommation de dispersions de résonateurs. De plus, certaines techniques comme le « spin-coating » impliquent la perte définitive d'une grande majorité de ces derniers. Il est

donc intéressant de rechercher des méthodes moins consommatrices en métafluide, permettant de recouvrir de relativement grandes surfaces à partir d’un petit volume initial de dispersion.

I.3.2.3.2. Méthodes indirectes de dépôts impliquant un substrat intermédiaire

Les méthodes d’assemblage indirectes permettent de régler cette question car elles ne nécessitent pas de grandes quantités de suspension pour élaborer les dépôts finaux. De plus, elles permettent aux particules colloïdales de garder une mobilité latérale pendant leur assemblage, malgré un fort piégeage vertical, ce qui leur permet de s’organiser en une configuration stable correspondant à la minimisation de leur énergie libre ^[112]. Cependant, le défi de ces techniques est de maintenir les propriétés structurales des assemblages formés tout au long du processus de dépôt. En effet, ces méthodes reposent sur l’organisation des résonateurs du métafluide en une monocouche dense et régulière à une interface liquide-air ou liquide-liquide, suivie de son transfert sur un substrat solide. La maîtrise de cette dernière étape est alors cruciale pour préserver les caractéristiques des dépôts préalablement élaborés.

L’une des méthodes de dépôt indirect les plus utilisées est le procédé Langmuir-Blodgett, où l’assemblage des colloïdes s’effectue à l’interface liquide-air, comme illustré dans la **Figure 1.35 (a)**. Il s’agit dans ce cas, premièrement, de déposer un film fin de colloïdes dispersés dans une phase liquide volatile A sur une surface liquide B non miscible avec la première. L’évaporation du solvant des colloïdes (la phase liquide A) mène ensuite à l’obtention d’une monocouche de particules flottant à la surface de la phase liquide B, en régime dilué. Cette couche est ensuite comprimée par une barrière mobile, qui réduit l’aire de surface disponible pour les particules et permet la densification de la couche qu’elles forment à la surface. Cette densification mène à la formation d’un film solide, correspondant à un réseau compact et généralement organisé de particules, grâce à la mobilité que la surface liquide leur offre pour s’arranger ^[114,173]. La récupération de ce film sur un substrat, qui est par exemple initialement immergé dans la phase liquide, peut finalement être effectuée pour obtenir un dépôt final dense et uniforme, dont un exemple est donné en **Figure 1.35 (b)**. Dans le cas d’un substrat immergé, ce transfert est réalisé soit par élévation du substrat soit par diminution du niveau de liquide par drainage, jusqu’à ce que le substrat traverse l’interface liquide-air. De manière générale, pour que ce transfert soit efficace, il faut que les propriétés chimiques du substrat permettent une forte adhésion des colloïdes. Celle-ci peut par exemple être créée en instaurant un potentiel électrostatique attractif entre les particules et la surface, qui sont fonctionnalisées pour être de charge opposée ^[112]. De même, les paramètres expérimentaux de cette étape doivent être ajustés avec soin pour que le mouvement du substrat ou de la phase liquide n’entraîne pas la création de turbulences pouvant affecter le dépôt. La limite de ce procédé repose par ailleurs sur la

présence de forces capillaires qui peuvent faire adhérer les particules aux parois du dispositif lorsque le substrat traverse l’interface. Cette adhésion provoque alors un stress dans le film de nanoparticules, qui entraîne généralement l’apparition de défauts [116,118].

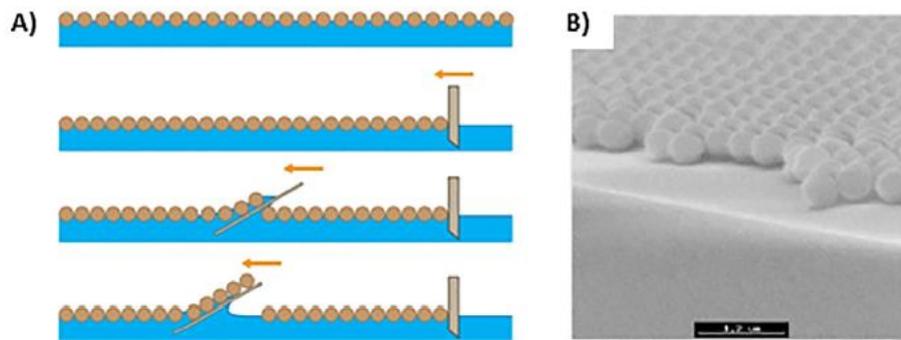


Figure 1.35 : (A) Représentation schématique du procédé Langmuir-Blodgett et (B) Image MEB d’une monocouche de colloïdes formée grâce à cette méthode de dépôt [116].

Pour remédier à cette situation problématique, une méthode légèrement différente a été mise au point par Lotito V. et Zambelli T., où la dispersion de nanoparticules est directement injectée sur un liquide dans un anneau fixe de Téflon, comme représenté dans la **Figure 1.36 (a)**, permettant de les confiner tout en limitant leur adhésion [179].

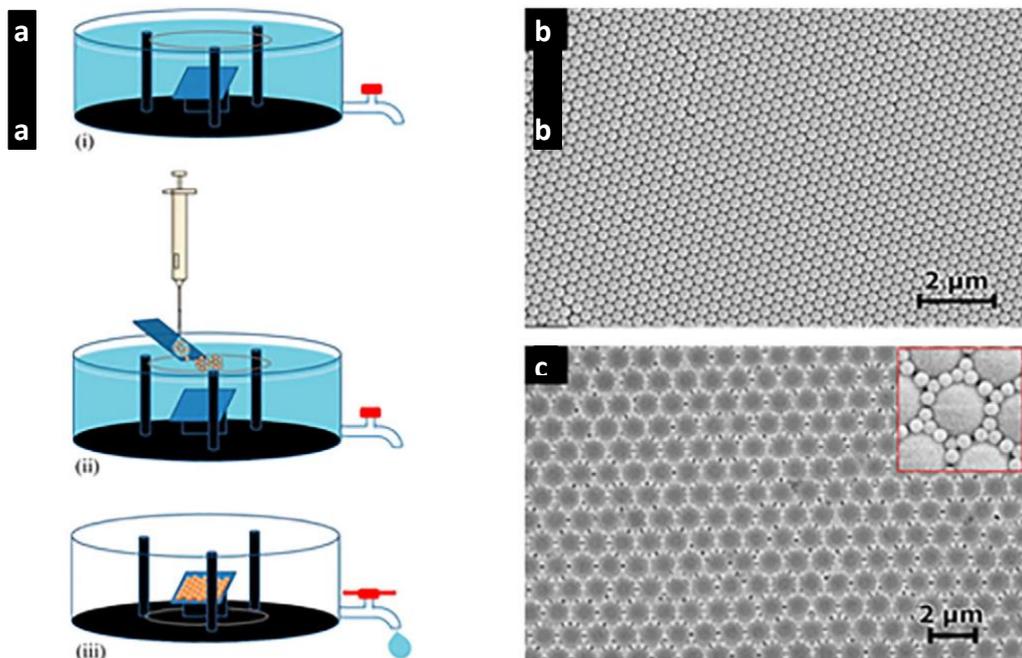


Figure 1.36 : (a) Représentation schématique du procédé d’assemblage de particules à l’interface air-liquide confiné dans un anneau en téflon : la suspension colloïdale est dispersée à l’interface air-liquide puis la cuve est vidée ; (b) Image MEB de particules de PS de diamètre $D = 300$ nm assemblées en un réseau hexagonal compact grâce à cette méthode ; (c) Image MEB d’un réseau binaire de particules de PS formé avec cette méthode à partir d’une suspension contenant deux distributions de tailles de particules : $D = 200$ nm et $1 \mu\text{m}$ [179].

Dans ce cas, l’assemblage des nanoparticules se fait grâce à la présence de forces capillaires attractives qui s’exercent entre elles lorsque leur concentration à l’interface est suffisante. Les facteurs limitant pour la formation d’un dépôt continu, uniforme en épaisseur et présentant peu

de défauts, comme illustrés en **Figures 1.36 (b) et (c)**, sont alors de deux origines distinctes. Il s'agit premièrement de la cinétique d'évaporation du solvant, qui doit être relativement rapide, mais aussi des propriétés de la phase liquide supportant le film, qui doit être chimiquement inerte et avoir une vitesse d'évaporation très lente [179-181].

Une autre méthode permettant de former un film ordonné et compact de nanoparticules de polystyrène ($D = 180 - 1150$ nm) à une interface liquide-air a été développée par Retsch M. *et al.* [173]. Elle consiste à premièrement recouvrir de façon désordonnée et clairsemée un premier substrat, dit parent, avec les colloïdes à déposer. Ensuite, celui-ci est lentement immergé, avec un petit d'angle d'inclinaison, dans une phase liquide au contact de laquelle les particules peuvent se détacher du substrat, à la ligne triple de contact substrat-eau-air. Les colloïdes peuvent alors s'assembler à la surface de la phase liquide en une monocouche dense. Le film flottant formé peut finalement être récupéré sur un second substrat dit « cible », qui est immergé dans la phase liquide puis doucement retiré avec un petit angle d'inclinaison et maintenu dans cette position le temps de l'évaporation du liquide. Dans ce procédé, l'attraction capillaire longue portée et la répulsion électrostatique courte portée agissent simultanément pendant l'assemblage des particules à l'interface liquide-air, menant à la formation de monocouches colloïdales très ordonnées.

Il est également possible d'assembler des nanoparticules à une interface liquide-liquide séparant deux fluides non miscibles. Par exemple, Isa L. *et al.* ont injecté une suspension colloïdale de particules de latex chargées ($D = 40 - 500$ nm) directement à une interface eau / hexane où elles se sont assemblées [112]. De même, Zarbin A. J. G. a utilisé un principe de coalescence et d'étalement de gouttes (permettant d'augmenter la surface d'interface liquide-liquide) non stabilisées de liquide A contenant des colloïdes à la surface d'une phase liquide B, non miscible avec la première, pour créer une interface couverte de particules, comme illustré dans la **Figure 1.37 (a)** [182]. La création de cette interface permet alors de piéger les nanoparticules, qui s'y déposent spontanément et de façon irréversible afin de minimiser la forte énergie de surface qui s'y exerce. La présence des particules à l'interface liquide-liquide rend alors possible leur assemblage en une structure stable, grâce à la mobilité qu'elle leur offre. Le dépôt formé peut ensuite être récupéré en retirant délicatement un substrat préalablement immergé dans la phase sous-nageante et fonctionnalisé pour que les particules y adhèrent fortement. Comme ce substrat est beaucoup plus petit que la surface de l'interface et qu'il est placé au centre de celle-ci, où le ménisque est quasiment plat, le transfert du dépôt ne souffre pas d'effets de courbures et permet de maintenir l'organisation régulière des particules, comme montré en **Figure 1.37 (b)**.

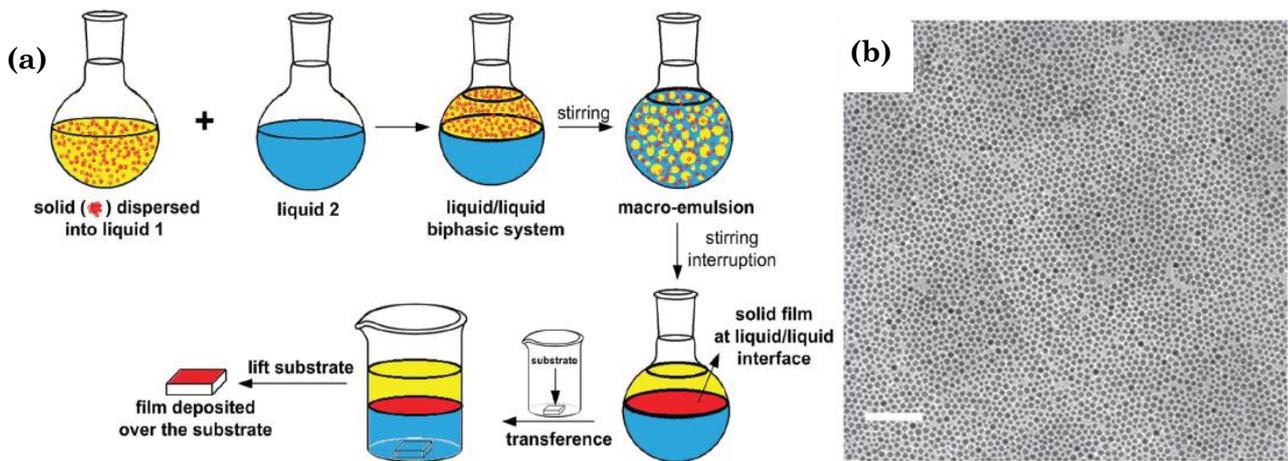


Figure 1.37 : (a) Représentation schématique de la méthode de dépôt de films colloïdaux assemblés à l'interface liquide-liquide et (b) Image MET d'un film de nanoparticules d'or élaboré par la méthode de l'assemblage à l'interface liquide-liquide. La barre d'échelle vaut 50 nm [182].

Ce procédé d'assemblage implique un équilibre dans les interactions ayant lieu entre les particules situées à l'interface et chacun des deux liquides (il ne doit pas y avoir d'affinité préférentielle des colloïdes avec l'un ou l'autre des fluides), mais aussi la présence d'interactions spécifiques entre les particules [112,183]. Ces dernières comportent notamment une répulsion électrostatique longue portée, qui agit comme la force directrice permettant d'obtenir *in fine* un réseau ordonné de colloïdes, généralement hexagonal compact, dont les distances interparticules peuvent être ajustées à l'échelle nanométrique. Cette distance peut également être maîtrisée par le contrôle de la concentration de nanoparticules injectées à l'interface entre les deux liquides. Par ailleurs, la régularité des arrangements élaborés peut également être ajustée, en faisant par exemple varier la longueur du ligand qui stabilise les nanoparticules ou la taille de ces dernières. En effet, l'utilisation de colloïdes dont les dimensions sont réduites entraîne une diminution de l'uniformité des assemblages. Celle-ci provient de leur polydispersité de taille, qui est généralement plus importante que pour de grandes particules [112], et du mouvement brownien plus fort qu'elles subissent. Celui-ci les rend en effet plus mobiles et peut les faire bouger hors de leur position d'énergie minimale [182,184]. De même, la structure des assemblages peut être modifiée par l'ajout d'un sel dans la phase liquide qui contient les nanoparticules. En effet, la présence contrôlée de celui-ci permet l'écrantage relatif de la répulsion électrostatique s'exerçant entre les colloïdes, ce qui leur permet de s'adsorber plus proche les uns des autres à l'interface et donc de former des films plus denses [184,185]. Par ailleurs, la nature des molécules de ligand utilisées pour stabiliser les nanoparticules doit être adaptée pour ajuster leur balance hydrophile/hydrophobe. L'objectif est alors de leur permettre de rester piégées à l'interface plutôt que d'être dispersées dans le volume de l'une des deux phases liquides ou de s'agréger [184]. Une attention particulière doit être apportée à ce point car une mauvaise maîtrise de l'adsorption des particules à l'interface peut aussi entraîner un

transfert spontané et non souhaité du dépôt sur les parois de la cuve contenant les liquides [186]. En effet, la désorption partielle des colloïdes de l'interface, ou leur positionnement inhomogène sur celle-ci, peuvent entraîner l'apparition de gradients spatiaux de la tension de surface à l'interface. Ces derniers, correspondant à l'effet Marangoni, peuvent alors provoquer une mise en mouvement et un écoulement de cette interface vers les parois latérales du récipient s'ils ne sont pas contrebalancés par un stress visqueux suffisant [187,188]. Dans certains cas, la présence d'un ligand peut néanmoins limiter ce phénomène et faciliter l'adsorption pérenne des colloïdes à l'interface entre les deux fluides. Il faut alors qu'il ne soit pas greffé aux particules et qu'il puisse facilement se désorber de ces dernières pour se placer à l'interface, participant ainsi à la diminution de sa tension de surface [186].

L'avantage principal de ces méthodes indirectes repose sur leur capacité à transférer les dépôts formés sur n'importe quel type de substrat, ouvrant un grand champ de possibilités pour la réalisation de dispositifs optiques originaux, comme des métamatériaux flexibles ou des métasurfaces non plates.

I.4. Caractérisation optique des résonateurs et des métasurfaces

I.4.1. Etude d'une suspension de nanoparticules uniques ou agrégées

I.4.1.1. Analyse des propriétés optiques générales des résonateurs

L'étude de la réponse optique de résonateurs soumis à l'irradiation d'une lumière incidente peut être effectuée grâce à de nombreuses méthodes, qui permettent notamment de déterminer les propriétés d'extinction de ces particules. Celle-ci peut être définie comme l'altération globale d'un rayonnement électromagnétique interagissant avec un objet, causée par des phénomènes d'absorption et/ou de diffusion de la lumière. L'analyse de ces phénomènes optiques peut être réalisée à l'aide de différentes techniques, selon que l'objet d'étude correspond à un ensemble de particules ou à une particule unique et isolée.

Les propriétés d'extinction d'une suspension de nano-résonateurs dispersés dans un solvant sont le plus couramment analysées grâce aux données enregistrées par spectroscopie d'absorption ou de transmission UV-vis-PIR (ultraviolets-visible-proche infrarouge). Cette méthode permet tout d'abord de caractériser la réponse optique de nanoparticules individuelles en dispersion. Par exemple, l'analyse d'une suspension de nano-sphères plasmoniques d'argent [63] par spectroscopie UV-vis-PIR révèle la présence d'une forte absorption et/ou diffusion de la lumière à la position spectrale de leur LSPR. Cette réponse correspond à la présence d'un pic dans leur spectre d'extinction, dont la position en longueur d'onde, la largeur et l'intensité

dépendent des paramètres morphologiques des particules (taille, forme, uniformité) [60,119] et de leur environnement [56]. Par exemple, le changement de solvant d'une dispersion de nanoparticules d'argent, de l'eau au toluène, ou leur couverture par une couche de ligand, entraîne un changement d'indice de réfraction du milieu environnant les particules, qui provoque le décalage vers le rouge de leur LSPR [122]. Cette technique peut aussi être utilisée pour l'étude des propriétés optiques de nanoparticules diélectriques. Par exemple, l'augmentation du diamètre de particules de silicium entraîne un décalage vers le rouge de leur bande d'extinction, comme l'illustre la **Figure 1.38** [189]. De même, il est possible d'estimer la finesse de la dispersion de taille et/ou de forme des résonateurs grâce à cette analyse spectroscopique. En effet, une distribution étroite de ces paramètres sera représentée par un pic fin sur le spectre d'extinction alors qu'une distribution plus inhomogène mènera à son élargissement, causé par la superposition des réponses optiques de l'ensemble des particules sondées [63].

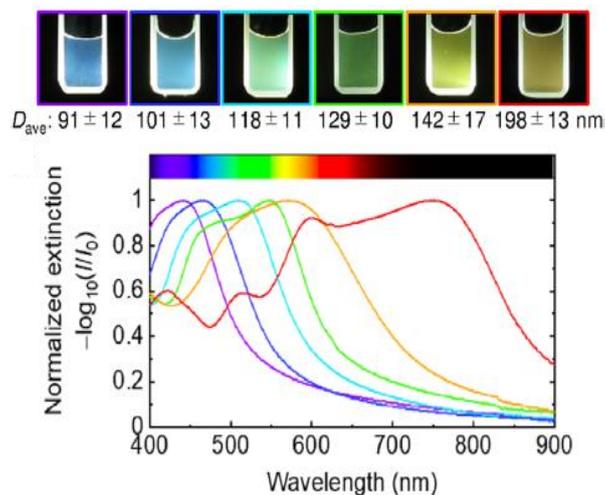


Figure 1.38 : En haut, images de dispersions de nano-sphères de silicium de différents diamètres dont la moyenne et l'écart-type sont indiqués en-dessous. En bas, spectres d'extinction des dispersions, obtenues en spectroscopie UV-visible [189].

Par ailleurs, cette technique de caractérisation se révèle très utile dans le suivi de la formation de structures correspondant à des assemblages de nanoparticules [147-149,190]. En effet, l'agrégation progressive de ces dernières, formant des résonateurs globaux de plus en plus grands, donne également lieu au décalage vers le rouge et à l'élargissement de leur pic d'extinction comparé à celui des nanoparticules individuelles initiales, comme montré dans la **Figure 1.39** [153]. Ces phénomènes décrivent alors l'excitation d'une résonance collective au sein des agrégats. De plus, l'analyse des structures résonantes finales, de type cluster de nano-sphères plasmoniques [146,147], avec cette technique montre également souvent l'apparition de pics d'extinction additionnels, confirmant la présence d'objets organisés et couplés et non pas de nanoparticules individuelles. L'intensité et la position spectrale de ces nouvelles bandes dépendent de la morphologie des assemblages [85,97] mais aussi du nombre [96,154] et de la distance séparant les nanoparticules qui les constituent [60,154].

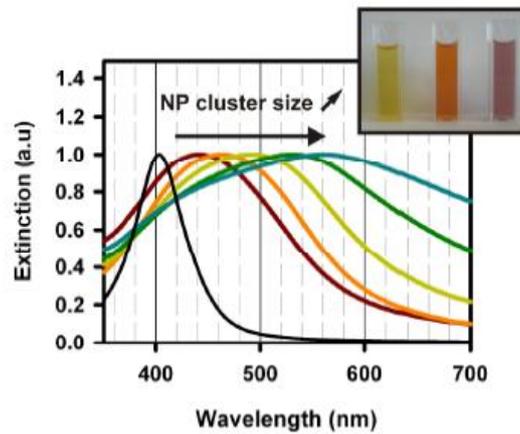


Figure 1.39 : Spectres expérimentaux de l'extinction de dispersions de cluster de nanoparticules d'argent dont le diamètre augmente et comparaison avec les nanoparticules d'argent isolées initiales dont l'extinction correspond à la courbe noire [153].

Lorsqu'il s'agit d'étudier les propriétés optiques de particules individuelles, une analyse spectroscopique couplée à une observation des objets par microscopie optique en champ sombre peut aussi être effectuée. L'avantage de cette technique repose sur le fait que l'information obtenue ne vient pas d'un ensemble de nanoparticules dont la réponse optique est moyennée sur différentes tailles, formes, défauts structuraux ou interactions possibles entre résonateurs. Ici, les particules sont déposées sur un substrat avec une distance entre elles suffisamment grande pour les étudier individuellement. Elles peuvent alors être localisées et imagées grâce au microscope optique, puis précisément irradiées par un faisceau lumineux focalisé grâce à un objectif. Ce faisceau a généralement un petit angle d'incidence, de l'ordre de 20° , afin de minimiser le bruit de fond généré par le substrat. Le rayonnement diffusé par les particules peut finalement être collecté en mode transmission ou réflexion par un objectif couplé à un spectromètre. Cette technique permet d'étudier les réponses optiques de résonateurs homogènes, à condition qu'ils soient suffisamment grands pour que leur absorption soit faible comparé à leur diffusion, ou bien d'assemblages structurés de résonateurs [63]. Par exemple, des particules individuelles de silicium de tailles variées obtenues par la technique de l'ablation laser peuvent être imagées et optiquement étudiées grâce à cette méthode [68,70]. Les images de microscopie optique en champ sombre obtenues montrent alors des particules brillant de toutes les couleurs du visible, en raison de leur forte dispersité de taille. L'analyse spectroscopique de la diffusion de chacune de ces particules permet quant à elle de déterminer les positions spectrales exactes des couleurs observées au microscope optique, comme montré dans la **Figure 1.40**. Des clusters individuels, correspondant à des assemblages de nanoparticules de type cœur de silice – écorce d'or, ont également été étudiés via cette technique. Leur spectre de diffusion a été enregistré à deux angles de polarisation incidente, ce qui a permis de montrer la présence d'une résonance de type Fano, liée à l'existence d'interférences entre deux modes plasmoniques des particules [191]. L'étude, grâce à cette technique, de clusters de type « framboise » [59] ou composés de nanoparticules métalliques homogènes met également en évidence la présence de

larges bandes de diffusion, qui peuvent par exemple permettre de suivre les étapes d'assemblage de ces agrégats. En effet, ces bandes de diffusion s'élargissent et se déplacent spectralement lorsque le nombre de particules constituant le résonateur augmente ^[93] ou que des particules de nature chimique différente y sont introduites ^[125].

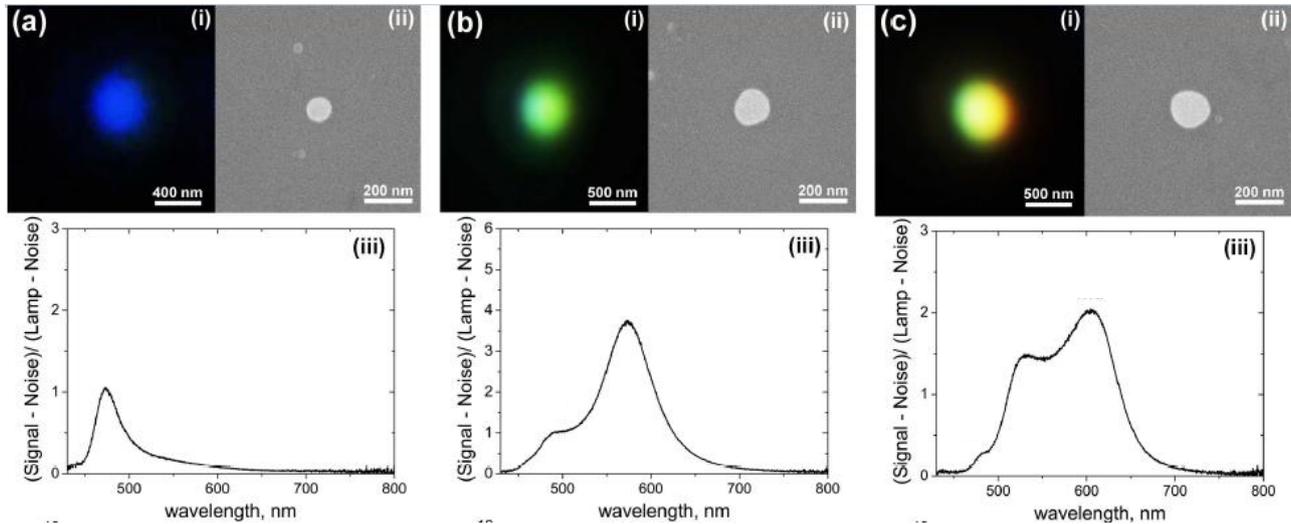


Figure 1.40 : (a-c) Vues rapprochées (i) en microscopie champ sombre et (ii) en MEB de nanoparticules uniques de silicium de différents diamètres. (iii) Spectres expérimentaux de diffusion en champ sombre des nanoparticules représentées en (i) et (ii) au-dessus [70].

Finalement, quelques techniques peuvent être utilisées pour visualiser directement les modes plasmoniques d'une nanoparticule métallique unique, par reconstruction imagée de ses données optiques. Par exemple, une étude par spectroscopie de perte d'énergie des électrons couplée à un microscope électronique en transmission (MET) à balayage a été menée sur un nano-prisme d'argent de 78 nm de côté, afin de cartographier la variation spatiale de sa résonance plasmonique, comme montré dans la **Figure 1.41** ^[192]. De même, une cartographie des modes plasmoniques d'une particule peut être réalisée grâce à l'utilisation d'un microscope en champ proche à balayage, dont la sonde optique permet de détecter les ondes évanescentes émises par la particule ^[63].

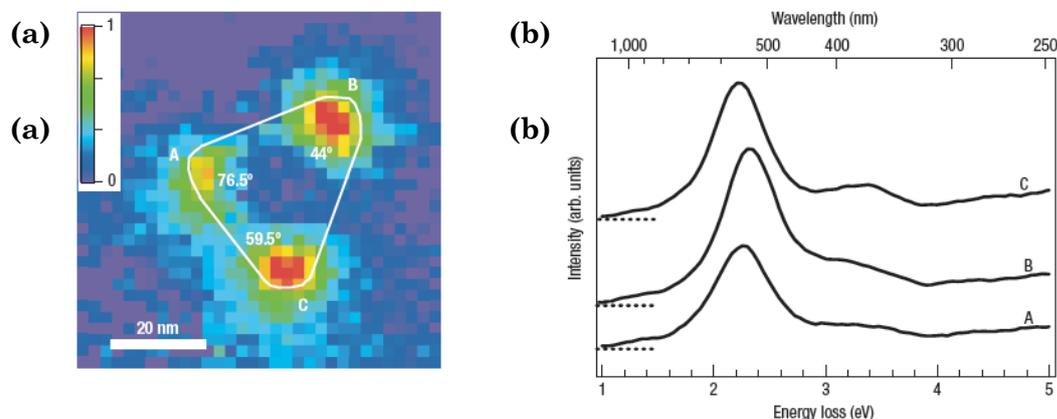


Figure 1.41 : Etude par spectroscopie à perte d'énergie des électrons d'un nano-prisme triangulaire d'argent asymétrique, de 78 nm de côté. (a) Cartographie en amplitude des modes plasmoniques dominant aux coins de la nanoparticule, dont le contour est représenté par la ligne blanche. L'échelle de couleur est en unités arbitraires. (b) Spectres acquis aux trois angles de la nanoparticule par spectroscopie à perte d'énergie des électrons [192].

I.4.1.2. Démonstration du magnétisme optique et d’une diffusion directionnelle

Lorsque l’objectif de la caractérisation optique de résonateurs est de montrer la présence d’un magnétisme optique, plusieurs possibilités s’offrent pour y parvenir. En effet, cette démonstration peut être effectuée indirectement, en comparant les données expérimentales obtenues grâce aux dispositifs d’analyse exposés plus haut avec des simulations théoriques, ou directement, par le biais d’analyses complémentaires de diffusion de la lumière.

Dans le cas d’une démonstration indirecte, il s’agit de comparer les données expérimentales de diffusion ou d’absorption de la lumière récupérées, par exemple, par spectroscopie UV-vis-PIR, avec des données simulées. Ces dernières sont en général issues de calculs basés sur la théorie de Mie (voir § 2.2.2.) et générées par différentes méthodes de calcul selon les particules étudiées. La comparaison des simulations avec les spectres expérimentaux peut permettre, plus particulièrement, d’expliquer l’origine des différentes bandes de résonance pouvant y être observées, pour différents types de résonateurs : cluster dense ^[144], « framboise » ^[73,97], particule cœur-écorce ^[191], etc. Ces bandes peuvent ainsi être décomposées en une somme de contributions multipolaires, permettant notamment de mettre en évidence la présence d’une résonance magnétique au sein du résonateur étudié. Il est donc par exemple possible de faire correspondre l’élargissement de la bande de résonance observée en spectroscopie UV-vis-PIR d’un cluster dense de nanoparticules d’or ^[193] ou d’argent ^[153] qui se forme avec l’apparition d’une résonance magnétique dipolaire artificiellement créée, ou d’une résonance quadripolaire électrique. C’est ce qu’illustre la **Figure 1.42**, reprenant l’étude présentée par la **Figure 1.39**.

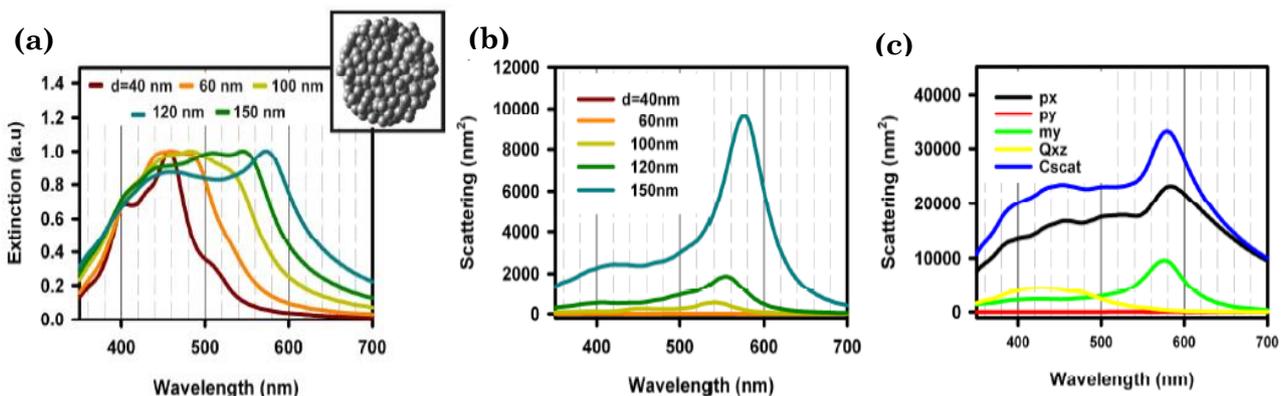


Figure 1.42 : (a) Spectre d’extinction simulé de clusters de nanoparticules d’argent sphériques de différents diamètres ; (b) Contribution du moment dipolaire magnétique à la section efficace de diffusion des clusters simulés en (a) ; (c) Contribution des moments multipolaires (p : dipôle électrique ; m : dipôle magnétique ; Q : quadripôle électrique) à la section efficace de diffusion totale d’un cluster de 75 nm de diamètre numériquement simulé ^[153].

De même, le spectre de diffusion d’une nanoparticule unique de silicium enregistré avec la même technique peut être comparé avec un spectre théorique simulé grâce à la théorie de Mie. Cette mise en correspondance peut alors montrer que les pics de diffusion expérimentaux

généralement obtenus sont issus des résonances dipolaires magnétique et électrique [68] de la particule, situées respectivement aux plus grandes et plus petites longueurs d'onde, voire d'une résonance quadripolaire magnétique, située à une longueur d'onde encore plus petite [70]. De légères différences sont toutefois souvent relevées entre les spectres théoriques simulés et les données expérimentales, notamment en ce qui concerne la finesse des bandes de résonance et leur position spectrale. Ces différences sont généralement dues à la présence d'imperfections structurales ou morphologiques des particules étudiées (une polydispersité de taille par exemple), qui ne sont souvent pas représentées dans les particules idéales considérées par les simulations [93,153].

Plusieurs méthodes directes permettent quant à elles de mettre en évidence la présence d'un mode dipolaire magnétique dans la diffusion des particules étudiées ainsi que d'un motif de diffusion directionnel de la lumière qui peut y être associé. Une analyse par spectroscopie couplée à de la microscopie en champ sombre en deux temps peut par exemple être mise en place pour montrer ce dernier point. Il s'agit alors de collecter le rayonnement diffusé par les particules à la fois en transmission et en réflexion afin d'obtenir, respectivement, leurs spectres de diffusion vers l'avant et vers l'arrière. Un exemple de dispositif permettant de mener à bien cette analyse est schématisé en **Figure 1.43**. La comparaison des spectres de diffusion vers l'avant et vers l'arrière permet alors d'estimer l'intensité lumineuse émise par les résonateurs dans ces deux directions et de montrer l'anisotropie de diffusion. Cette technique a été appliquée à des nanoparticules sphériques de silicium, présentant d'ores et déjà des couleurs différentes lorsqu'elles sont observées au microscope en champ sombre dans ces deux modes d'observation [67]. L'analyse spectroscopique de ces résonateurs dans les directions de diffusion avant et arrière confirme alors que ces variations de couleurs sont liées à une diffusion anisotrope de la lumière, causée par l'excitation simultanée de leur dipôle électrique et magnétique. Les résultats obtenus montrent en outre une plus forte intensité du rayonnement émis vers l'avant plutôt que vers l'arrière et montrent ainsi que les particules agissent comme des sources de Huygens idéales.

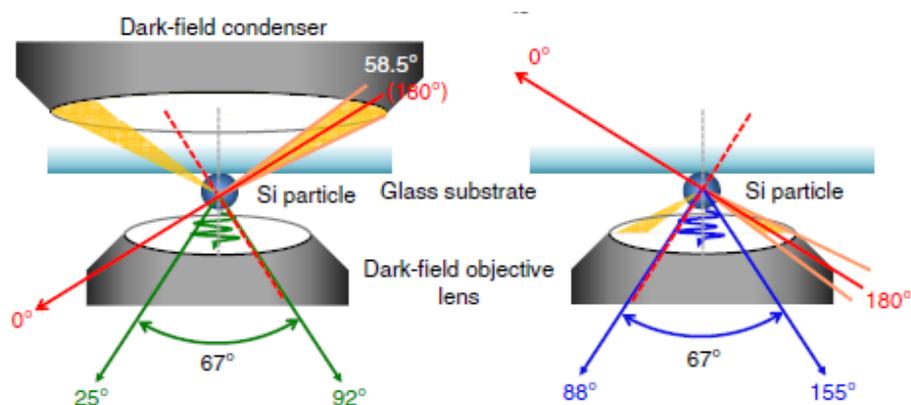


Figure 1.43 : Représentations schématiques détaillées des modes de mesure de diffusion de la lumière vers l'avant (à gauche) et vers l'arrière (à droite) à partir d'un dispositif de spectroscopie couplée à un microscope en champ sombre [67].

Une deuxième technique permet également de démontrer la présence de magnétisme optique au sein d’une suspension de résonateurs. Elle se fonde sur un dispositif de diffusion statique de la lumière, résolue en polarisation et en angle. Cet appareil permet de collecter les rayonnements transverses et axiaux émis par les particules à différents angles θ de diffusion, le long de polarisations perpendiculaire et parallèle au plan de diffusion. L’analyse s’effectue sur une gamme étendue de longueurs d’onde, dans le domaine du visible, et pour différents angles φ de polarisation de la lumière incidente. Lorsque la mesure est effectuée à un angle de diffusion $\theta = 90^\circ$, les données enregistrées permettent alors de discriminer en partie les composantes principales de la lumière émise par les particules étudiées. En effet, la réponse électromagnétique collectée en polarisation transverse correspond à celle du dipôle électrique et du quadripôle magnétique s’il existe (coefficients de Mie a_1 et b_2 , respectivement). L’intensité de cette réponse, tracée en fonction de l’angle de polarisation incidente φ , a alors une dépendance en $\sin^2(\varphi)$, comme montré en **Figure 1.44**. En revanche, la lumière émise dans la direction axiale exprime quant à elle les contributions du dipôle magnétique (b_1) et du quadripôle électrique (a_2), s’il existe, à la réponse optique totale des clusters. L’intensité de ce signal a une dépendance en $\cos^2(\varphi)$ lorsqu’elle est tracée en fonction de φ , comme montré dans la **Figure 1.44** [59].

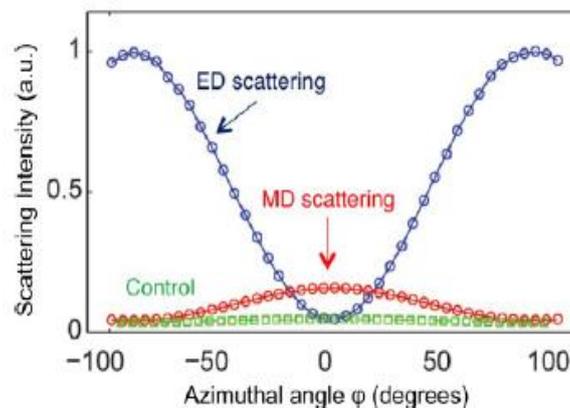


Figure 1.44 : Intensité de la lumière diffusée par une dispersion de clusters de type « framboise », composés de satellites d’argent assemblés autour d’un cœur diélectrique, en polarisation transverse et axiale, en fonction de l’angle de polarisation incidente φ [59].

Ainsi, si les résonateurs sont purement dipolaires, il est possible de déterminer le rapport b_1/a_1 en calculant le rapport entre les réponses optiques mesurées en polarisation axiale et en polarisation transverse, respectivement. Cette approximation est relativement réaliste dans la partie du spectre visible correspondant aux grandes longueurs d’onde. Cette étude permet alors de vérifier la présence d’un magnétisme optique au sein des particules mais aussi de le quantifier. Elle permet donc de savoir si ces dernières se situent dans les critères de la première condition de Kerker, où $a_1 = b_1$, donnant lieu à une diffusion de la lumière vers l’avant, ou de la seconde où $a_1 = -b_1$ et où la rétrodiffusion domine. De telles analyses peuvent être effectuées sur tout type de métafluides, tels que des dispersions de nano-sphères diélectriques homogènes

[193,194] ou de clusters de nanoparticules plasmoniques, comme montré dans la **Figure 1.45** [88]. Aux plus petites longueurs d’onde, cette approximation n’est cependant plus valable car des multipôles d’ordre $n > 1$ peuvent se manifester et se chevaucher.

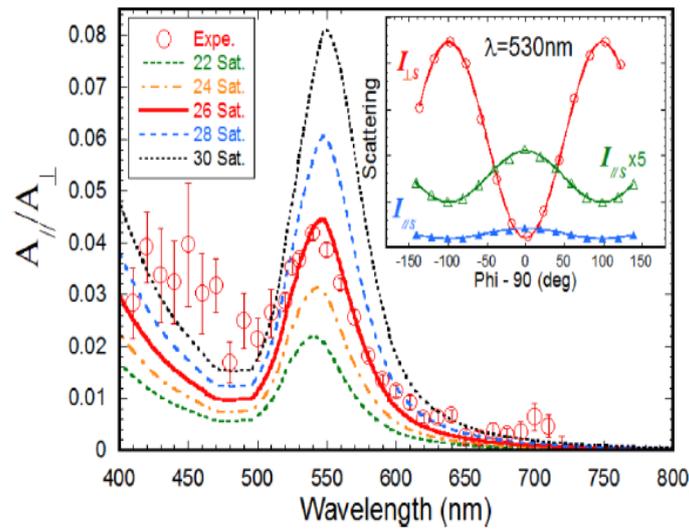


Figure 1.45 : Rapport de la diffusion axiale A_H sur la diffusion transverse A_V d’une dispersion de particules de type « framboise » en fonction de la longueur d’onde. Les lignes sont des simulations numériques effectuées pour différents nombres de satellites. Les cercles correspondent à la mesure expérimentale de la dispersion. L’encart représente la diffusion transverse (cercles rouges) et axiale (triangles bleus) mesurées à 530 nm et les lignes solides sont des fit de fonctions \sin^2 et \cos^2 , respectivement [88].

Il est également possible de vérifier la direction du rayonnement que des particules émettent grâce au même dispositif expérimental. En effet, des mesures de diffusion de lumière peuvent dans ce cas être effectuées à travers une large gamme d’angles de diffusion θ , située entre 20° et 140° . Il est alors possible d’étudier les variations d’intensité de diffusion de la lumière en fonction de l’angle θ pour les deux polarisations (transverse et axiale) et sur l’ensemble du spectre visible. Par ailleurs, une normalisation des données expérimentales obtenues avec celles issues de l’analyse d’une dispersion de référence (silice ou polystyrène colloïdal) peut être effectuée. Elle permet alors d’extraire quantitativement les sections efficaces de diffusion différentielle transverse $\sigma_\perp(\lambda, \theta)$ et parallèle $\sigma_\parallel(\lambda, \theta)$ des particules en fonction de la longueur d’onde et de l’angle de diffusion [101,155].

I.4.2. Etude d’une surface structurée de résonateurs

La caractérisation optique de métasurfaces peut être effectuée à l’aide de trois techniques d’analyse principales. Tout d’abord, lorsque le matériau considéré est un film de résonateurs suffisamment épais (plus épais que la longueur d’onde d’absorption du matériau), il est possible de récupérer les paramètres effectifs relatifs $\epsilon(\lambda)$ et $\mu(\lambda)$ du métamatériau formé par ellipsométrie spectroscopique à angle variable [62,73]. Cette technique permet de mesurer, à un angle d’incidence θ et une longueur d’onde λ fixés, la puissance I_d du champ électrique réfléchi par le matériau, en fonction de l’angle axial A de l’antenne de réception [195] :

$$I_d = f(A) = I [1 - \cos(2A) \cos(2\Psi_r) \pm \sin(2A) \sin(2\Psi_r) \cos(\Delta_r)] \quad (1.15)$$

où I est la puissance réfléchie moyenne et Ψ_r et Δ_r sont les angles ellipsométriques, représentant le changement relatif de l'état de polarisation du faisceau réfléchi par le matériau, en amplitude et en phase, respectivement. À partir du graphique $I_d = f(A)$, deux paramètres mesurables caractérisant l'ellipse de polarisation du faisceau réfléchi peuvent être extraits : le rapport I_{min} / I_{max} , permettant de calculer le paramètre $\tan(\chi) = \sqrt{I_{min}/I_{max}}$, et l'angle de rotation axiale α correspondant au premier maximum de la courbe. En connaissant les valeurs de χ et α , il est alors possible de déterminer Ψ_r et Δ_r à partir des deux relations fondamentales suivantes :

$$\tan 2\alpha = \tan 2\Psi_r \cos \Delta_r \quad (1.16.a)$$

$$\sin 2\chi = \sin 2\Psi_r \sin \Delta_r \quad (1.16.b)$$

La connaissance de ces deux paramètres permet de déterminer le rapport ellipsométrique complexe suivant :

$$\rho = r_p / r_s = \tan \Psi_r e^{-i\Delta_r} \quad (1.17)$$

où r_p et r_s sont les coefficients de réflexion pour les polarisations de la lumière parallèle (p) et perpendiculaire (s) au plan d'incidence. La connaissance de ce rapport permet, dans un premier temps, de déterminer la valeur de la permittivité diélectrique effective ε du métamatériau étudié [153], en fonction de l'angle d'incidence θ du faisceau et pour λ fixée, puisque :

$$r_p = \frac{\sqrt{\varepsilon - \sin^2 \theta} - \varepsilon \cos \theta}{\varepsilon \cos \theta + \sqrt{\varepsilon - \sin^2 \theta}} \quad (1.18.a)$$

$$r_s = \frac{\cos \theta - \sqrt{\varepsilon - \sin^2 \theta}}{\cos \theta + \sqrt{\varepsilon - \sin^2 \theta}} \quad (1.18.b)$$

De même, une relation simple permet de relier ce rapport ellipsométrique aux paramètres effectifs ε et μ du matériau, pour une longueur d'onde donnée :

$$\left(\frac{1-\rho}{1+\rho}\right)^2 \frac{\sin^4 \theta}{\cos^2 \theta} = -A \sin^2 \theta + B \quad \text{avec } A = \left(\frac{\mu - \varepsilon}{1 - \mu \varepsilon}\right)^2 \text{ et } B = \varepsilon \mu \left(\frac{\mu - \varepsilon}{1 - \mu \varepsilon}\right)^2 \quad (1.19)$$

Comme l'équation (1.19) a une forme linéaire de type $y = Ax + B$, elle permet l'extraction des coefficients inconnus A et B à partir d'une régression linéaire des quantités x et y expérimentales, mesurées à différents angles. En effectuant des mesures à plusieurs longueurs

d'onde, il est ensuite possible de déduire, par l'utilisation de modèles de calcul, les valeurs de $\varepsilon(\lambda)$ et $\mu(\lambda)$ qui correspondent au matériau [144]. Cette étude a par exemple permis de déterminer la présence d'une résonance magnétique dans une métasurface alternant plusieurs couches de composites SiO₂/Ag, TiO₂/Ag et Ge/Ag [89] ou empilant des particules de type « framboise » [62].

Lorsque la métasurface étudiée est plus fine, à l'échelle sub-longueur d'onde, ses résonances optiques peuvent être montrées à l'aide d'un microspectrophotomètre. Il s'agit ici de coupler un microscope optique à un spectrophotomètre, permettant d'obtenir des mesures en transmission (T) [42,181], comme illustré en **Figure 1.46 (a et b)**, ou en réflexion (R) [196] des surfaces. À partir de ces mesures, le spectre d'extinction (correspondant à $1 - R - T$) des surfaces peut être obtenu [197]. Il présente des pics ou des bandes, correspondant aux résonances portées par les résonateurs déposés, qui dépendent de leur morphologie et de leur arrangement spatial. Ces bandes d'extinction ont par exemple pu montrer la présence de résonances de réseau de surface, correspondant au couplage des résonances plasmoniques individuelles des particules avec la diffraction de Bragg associée à leur périodicité [115,116,121]. Ces spectres d'extinction peuvent également permettre de suivre l'évolution d'un processus de dépôt de méta-atomes [44,122,197]. En effet, l'augmentation de leur concentration et l'apparition d'un couplage électromagnétique entre eux peuvent être contrôlées en suivant le décalage vers le rouge et l'augmentation de l'intensité de la bande de résonance qui est associée à l'ensemble des méta-atomes composant la métasurface, comme montré en **Figure 1.46 (c)**.

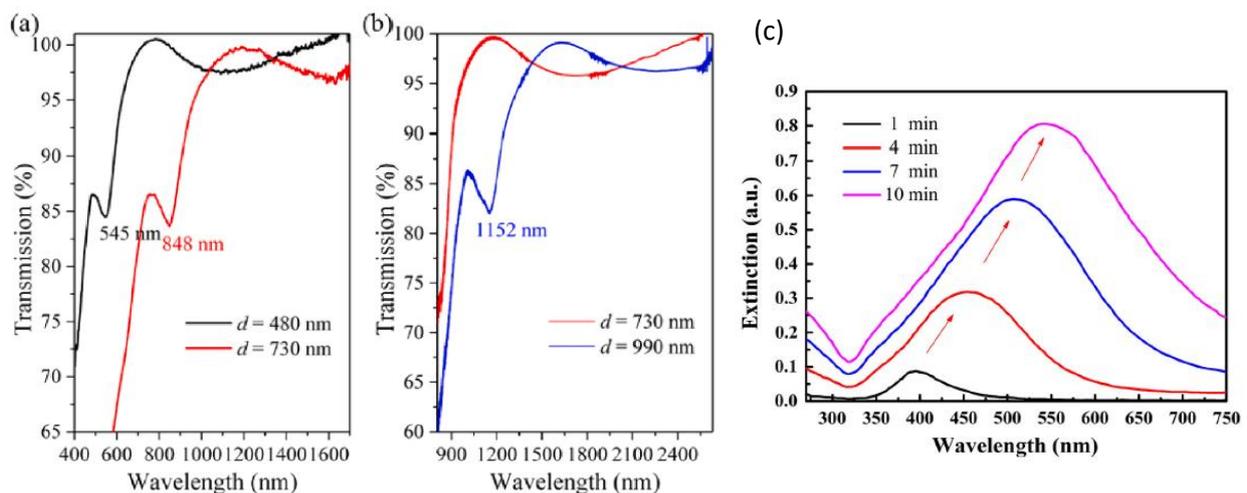


Figure 1.46 : (a) et (b) Spectres de transmission vis-PIR de monocouches de sphères de SiO₂ de différents diamètres (545 nm en noir, 730 nm en rouge et 990 nm en bleu) [181] ; (c) Spectres d'extinction de films de nanoparticules d'argent déposés sur un substrat de silice, d'épaisseurs variées puisque analysés à différents temps de déposition : 1 min, 4 min, 7 min et 10 min [197].

Enfin, la phase et l'amplitude de la lumière respectivement transmise ou réfléchiée par une surface peuvent également être mesurées par une technique d'interférométrie. Cependant, elle se révèle souvent difficile à utiliser car nécessite une mesure absolue de la phase émise par le matériau. Cette dernière doit donc être mesurée par rapport à une phase de référence, souvent complexe à déterminer [144].

I.5. Références bibliographiques

- [1] Smith D. R., Padilla W. J., Vier D. C., Nemat-Nasser S. C., Schultz S., « Composite Medium with Simultaneously Negative Permeability and Permittivity » *Phys. Rev. Lett.*, **2000**, *84* (18), 4184–4187
- [2] Smith D. R., Pendry J. B., Wiltshire M. C. K., « Metamaterials and Negative Refractive Index », *Science*, **2004**, *305* (5685), 788–792
- [3] Glybovski S. B., Tretyakov S. A., Belov P. A., Kivshar Y. S., Simovski C. R., « Metasurfaces: From Microwaves to Visible », *Physics Reports*, **2016**, *634*, 1–72
- [4] Paniagua-Domínguez R., López-Tejiera F., Marqués R., Sánchez-Gil J. A., « Metallo-Dielectric Core–Shell Nanospheres as Building Blocks for Optical Three-Dimensional Isotropic Negative-Index Metamaterials », *New J. Phys.*, **2011**, *13* (12), 123017.
- [5] Cai W., Shalaev V., *Optical Metamaterials*, Springer New York: New York, NY, **2010**
- [6] Liu B., Song K., Xiao J., « Two-Dimensional Optical Metasurfaces: From Plasmons to Dielectrics », *Advances in Condensed Matter Physics*, **2019**, *2019*, 1–15
- [7] Logeeswaran V. J., Stameroff A. N., Saif Islam M., Wu W., Bratkovsky A. M., Kuekes P. J., Wang S. Y., Williams R. S., « Switching between Positive and Negative Permeability by Photoconductive Coupling for Modulation of Electromagnetic Radiation », *Appl. Phys. A*, **2007**, *87* (2), 209–216
- [8] Slyusar V. I., *International Conference on Antenna Theory and Techniques*, 6-9 October, **2009**, Lviv, Ukraine, 19-24
- [9] Zouhdi S., Sihvola A., Vinogradov A. P., *Metamaterials and Plasmonics: Fundamentals, Modelling, Applications*, Eds. NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics, Springer Netherlands: Dordrecht, **2009**
- [10] Brun M., Guenneau S., Movchan A. B., « Achieving Control of In-Plane Elastic Waves », *Appl. Phys. Lett.*, **2009**, *94* (6), 061903
- [11] Rudykh S., Boyce M. C., « Transforming Wave Propagation in Layered Media via Instability-Induced Interfacial Wrinkling », *Phys. Rev. Lett.*, **2014**, *112* (3), 034301
- [12] Guenneau S., Movchan A., Pétursson G., Anantha Ramakrishna S., « Acoustic Metamaterials for Sound Focusing and Confinement », *New J. Phys.*, **2007**, *9* (11), 399
- [13] Wang N., Zhou C., Qiu S., Huang S., Jia B., Liu S., Cao J., Zhou Z., Ding H., Zhu J., Li Y., « Meta-Silencer with Designable Timbre », *Int. J. Extrem. Manuf.*, **2023**, *5* (2), 025501
- [14] Quinten M., *Optical Properties of Nanoparticle Systems: Mie and Beyond*, 1st ed., Wiley, **2011**
- [15] Maier S. A., *Plasmonics: Fundamentals and Applications*, Springer US: New York, NY, **2007**
- [16] Lannebère S., Morgado T. A., Silveirinha M. G., « First Principles Homogenization of Periodic Metamaterials and Application to Wire Media », *Comptes Rendus Physique*, **2020**, *21* (4–5), 367–388

- [17] Zangwill A., *Modern Electrodynamics*, 1st ed., Cambridge University Press, **2012**
- [18] Wooten F., *Optical Properties of Solids*, Academic Press, **1972**
- [19] Landau L. D., Lifshitz E. M., « The electromagnetic wave equations » in *Electrodynamics of Continuous Media*, Elsevier, **1984**, 257–289
- [20] Soukoulis C. M., Wegener M., « Past Achievements and Future Challenges in the Development of Three-Dimensional Photonic Metamaterials », *Nature Photon.*, **2011**, 5 (9), 523–530
- [21] Kshetrimayum R. S., « A brief intro to metamaterials », *IEEE Potentials*, **2005**, 23 (5), 44–46
- [22] Veselago V. G., « The electrodynamics of substances with simultaneously negative values of ϵ and μ », *Soviet Physics Uspekhi*, **1968**, 10 (4), 509–514
- [23] Pendry J. B., Holden A. J., Stewart W. J., Youngs I., « Extremely Low Frequency Plasmons in Metallic Mesostructures », *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, 76 (25), 4773–4776
- [24] Pendry J. B., Holden A. J., Robbins D. J., Stewart W. J., « Magnetism from Conductors and Enhanced Nonlinear Phenomena », *IEEE Trans. Microwave Theory Techn.*, **1999**, 47 (11), 2075–2084
- [25] Shelby R. A., Smith D. R., Schultz S., « Experimental Verification of a Negative Index of Refraction », *Science*, **2001**, 292 (5514), 77–79
- [26] Pendry J. B., « Negative Refraction Makes a Perfect Lens », *Phys. Rev. Lett.*, **2000**, 85 (18), 3966–3969
- [27] Fang N., Lee H., Sun C., Zhang X., « Sub-Diffraction-Limited Optical Imaging with a Silver Superlens », *Science*, **2005**, 308 (5721), 534–537
- [28] Shalin A. S., Ginzburg P., Orlov A. A., Iorsh I., Belov P. A., Kivshar Y. S., Zayats A. V., « Optical Cloaking with ENZ-Metamaterials » in *2015 9th International Congress on Advanced Electromagnetic Materials in Microwaves and Optics (METAMATERIALS)*, IEEE: Oxford, United Kingdom, **2015**, 487–489
- [29] Schurig D., Mock J. J., Justice B. J., Cummer S. A., Pendry J. B., Starr A. F., Smith D. R., « Metamaterial Electromagnetic Cloak at Microwave Frequencies », *Science*, **2006**, 314 (5801), 977–980
- [30] Alitalo P., Tretyakov S., « Electromagnetic Cloaking with Metamaterials », *Materials Today*, **2009**, 12 (3), 22–29
- [31] Shin D., Urzhumov Y., Jung Y., Kang G., Baek S., Choi M., Park H., Kim K., Smith D. R., « Broadband Electromagnetic Cloaking with Smart Metamaterials », *Nat. Commun.*, **2012**, 3 (1), 1213
- [32] Landy N. I., Sajuyigbe S., Mock J. J., Smith D. R., Padilla W. J., « Perfect Metamaterial Absorber », *Phys. Rev. Lett.*, **2008**, 100 (20), 207402
- [33] Alù A., Engheta N., « Plasmonic and Metamaterial Cloaking: Physical Mechanisms and Potentials », *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, **2008**, 10 (9), 093002

- [34] Bilotti F., Tricarico S., Vegni L., « Plasmonic Metamaterial Cloaking at Optical Frequencies », *IEEE Trans. Nanotechnology*, **2010**, 9 (1), 55–61
- [35] Gharghi M., Gladden C., Zentgraf T., Liu Y., Yin X., Valentine J., Zhang X. A., « Carpet Cloak for Visible Light », *Nano Lett.*, **2011**, 11 (7), 2825–2828
- [36] Ornes S., « Metamaterials », *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **2013**, 110 (21), 8319
- [37] Shen S., Liu W., Zeng Y., Wu Z., Yang Z., « Substrate-Mediated Plasmon Hybridization toward High-Performance Light Trapping », *Opt. Lett.*, **2023**, 48 (7), 1914
- [38] Gupta E., Bonner C., Muhammed F., McParland K., Mirotznik M., « Design and Fabrication of Multi-Material Broadband Electromagnetic Absorbers for Use in Cavity-Backed Antennas », *Heliyon*, **2023**, 9 (3), e14164
- [39] Enoch S., Tayeb G., Sabouroux P., Guérin N., Vincent P. A., « Metamaterial for Directive Emission », *Phys. Rev. Lett.*, **2002**, 89 (21), 213902
- [40] Cheng H., Zhu X., Cheng X., Cai P., Liu J., Yao H., Zhang L., Duan J., « Mechanical Metamaterials Made of Freestanding Quasi-BCC Nanolattices of Gold and Copper with Ultra-High Energy Absorption Capacity », *Nat. Commun.*, **2023**, 14 (1), 1243
- [41] Liao J., Ji C., Yuan L., Huang C., Wang Y., Peng J., Luo X., « Polarization-Insensitive Metasurface Cloak for Dynamic Illusions with an Electromagnetic Transparent Window », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2023**, acsami.2c21565
- [42] Bin-Alam M. S., Reshef O., Mamchur Y., Alam M. Z., Carlow G., Upham J., Sullivan B. T., Ménard J.-M., Huttunen M. J., Boyd R. W., Dolgaleva K., « Ultra-High-Q Resonances in Plasmonic Metasurfaces », *Nat. Commun.*, **2021**, 12 (1), 974
- [43] Hu J., Bandyopadhyay S., Liu Y., Shao L., « A Review on Metasurface: From Principle to Smart Metadevices », *Front. Phys.*, **2021**, 8, 586087
- [44] Tani T., Hakuta S., Kiyoto N., Naya M., « Transparent Near-Infrared Reflector Metasurface with Randomly Dispersed Silver Nanodisks », *Opt. Express*, **2014**, 22 (8), 9262
- [45] Genevet P., Chavel P., Bonod N., « Les métasurfaces, des composants optiques fonctionnels ultra-minces », *Photoniques*, **2017**, No. 87, 25–30
- [46] Dezert R., *Theoretical study of isotropic Huygens particles for metasurfaces*, Thèse de doctorat, Physique, Université de Bordeaux, **2019**
- [47] Chen H.-T., Taylor A. J., Yu N., « A Review of Metasurfaces: Physics and Applications », *Rep. Prog. Phys.*, **2016**, 79 (7), 076401
- [48] Lee D., Song G., Pang Y., « Composite Silver Nanosurfaces of Dipole and Quadrupole Surface Plasmon Resonances for Fluorescence Enhancements », *Bulletin Korean Chem. Soc.*, **2022**, 43 (1), 35–39
- [49] Qiu C.-W., Zhang T., Hu G., Kivshar Y., « Quo Vadis, Metasurfaces? », *Nano Lett.*, **2021**, 21 (13), 5461–5474
- [50] Zou X., Zheng G., Yuan Q., Zang W., Chen R., Li T., Li L., Wang S., Wang Z., Zhu S., « Imaging Based on Metalenses », *Photonix*, **2020**, 1 (1), 2

- [51] Yu N., Capasso F., « Flat Optics with Designer Metasurfaces », *Nature Mater.*, **2014**, *13* (2), 139–150
- [52] Ross M. B., Mirkin C. A., Schatz G. C., « Optical Properties of One-, Two-, and Three-Dimensional Arrays of Plasmonic Nanostructures », *J. Phys. Chem. C*, **2016**, *120* (2), 816–830
- [53] Lahmani M., Dupas C., Houdy P., *Les nanosciences – 1. Nanotechnologie et nanophysique*, Belin, **2006**, Paris
- [54] Lee D., Song J., Song G., Pang Y., « Metal-Enhanced Fluorescence of Dyes with Quadrupole Surface Plasmon Resonance of Silver Nanoparticles », *Nanoscale Adv.*, **2022**, *4* (13), 2794–2805
- [55] Kolwas K., Derkachova A., « Plasmonic Abilities of Gold and Silver Spherical Nanoantennas in Terms of Size Dependent Multipolar Resonance Frequencies and Plasmon Damping Rates », *Opto-Electronics Review*, **2010**, *18* (4)
- [56] Zeng S., Baillargeat D., Ho H.-P., Yong K.-T., « Nanomaterials Enhanced Surface Plasmon Resonance for Biological and Chemical Sensing Applications », *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43* (10), 3426
- [57] Gu S., Yuan X., Liu L., Sun M., Zhang Y., Xu Q., Han J., « Terahertz Spoof Surface Plasmon Polariton Gradient Index Lens », *Results in Physics*, **2023**, *47*, 106332
- [58] Trügler A., *Optical Properties of Metallic Nanoparticles*, Springer Series in Materials Science, Springer International Publishing: Cham, **2016**, Vol. 232
- [59] Sheikholeslami S. N., Alaeian H., Koh A. L., Dionne J. A., « A Metafluid Exhibiting Strong Optical Magnetism », *Nano Lett.*, **2013**, *13* (9), 4137–4141
- [60] Sepúlveda B., Angelomé P. C., Lechuga L. M., Liz-Marzán L. M., « LSPR-Based Nanobiosensors », *Nano Today*, **2009**, *4* (3), 244–251
- [61] Baryshnikova K. V., Petrov M. I., Babicheva V. E., Belov P. A., « Plasmonic and Silicon Spherical Nanoparticle Antireflective Coatings », *Sci. Rep.*, **2016**, *6* (1), 22136
- [62] Gomez-Graña S., Le Beulze A., Treguer-Delapierre M., Mornet S., Duguet E., Grana E., Cloutet E., Hadziioannou G., Leng J., Salmon J.-B., Kravets V. G., Grigorenko A. N., Peyyety N. A., Ponsinet V., Richetti P., Baron A., Torrent D., Barois P., « Hierarchical Self-Assembly of a Bulk Metamaterial Enables Isotropic Magnetic Permeability at Optical Frequencies », *Mater. Horiz.*, **2016**, *3* (6), 596–601
- [63] Rycenga M., Cobley C. M., Zeng J., Li W., Moran C. H., Zhang Q., Qin D., Xia Y., « Controlling the Synthesis and Assembly of Silver Nanostructures for Plasmonic Applications », *Chem. Rev.*, **2011**, *111* (6), 3669–3712
- [64] Bohren C. F., Huffman D. R., *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, John Wiley & Sons, **1998**
- [65] Murray W. A., Barnes W. L., « Plasmonic Materials », *Adv. Mater.*, **2007**, *19* (22), 3771–3782
- [66] Zeng J., Roberts S., Xia Y., « Nanocrystal-Based Time–Temperature Indicators », *Chemistry – A European Journal*, **2010**, *16* (42), 12559–12563

- [67] Fu Y. H., Kuznetsov A. I., Miroshnichenko A. E., Yu Y. F., Luk'yanchuk B., « Directional Visible Light Scattering by Silicon Nanoparticles », *Nat. Commun.*, **2013**, 4 (1), 1527
- [68] Zywiets U., Evlyukhin A. B., Reinhardt C., Chichkov B. N., « Laser Printing of Silicon Nanoparticles with Resonant Optical Electric and Magnetic Responses », *Nat. Commun.*, **2014**, 5 (1), 3402
- [69] Geffrin J. M., García-Cámara B., Gómez-Medina R., Albella P., Froufe-Pérez L. S., Eyraud C., Litman A., Vaillon R., González F., Nieto-Vesperinas M., Sáenz J. J., Moreno F., « Magnetic and Electric Coherence in Forward- and Back-Scattered Electromagnetic Waves by a Single Dielectric Subwavelength Sphere », *Nat. Commun.*, **2012**, 3 (1), 1171
- [70] Kuznetsov A. I., Miroshnichenko A. E., Fu Y. H., Zhang J., Luk'yanchuk B., « Magnetic Light », *Sci. Rep.*, **2012**, 2 (1), 492
- [71] Miroshnichenko A. E., Liu W., Neshev D., Kivshar Y. S., Kuznetsov A. I., Fu, Y. H., Luk'yanchuk B., « Magnetic Light: Optical Magnetism of Dielectric Nanoparticles », *Optics & Photonics News*, **2012**, 23 (12), 35
- [72] Ginn J. C., Brener I., Peters D. W., Wendt J. R., Stevens J. O., Hines P. F., Basilio L. I., Warne L. K., Ihlefeld J. F., Clem P. G., Sinclair M. B., « Realizing Optical Magnetism from Dielectric Metamaterials », *Phys. Rev. Lett.*, **2012**, 108 (9), 097402
- [73] Aradian A., Barois P., Mondain-Monval O., Ponsinet V., Baron A., « The Bottom-Up Approach toward Artificial Optical Magnetism in Metastructures » in *Hybrid Flatland Metastructures*, Caputo R., Lio G. E., Eds. AIP Publishing LLC, **2021**
- [74] Arbabi E., Arbabi A., Kamali S. M., Horie Y., Faraon A., « Multiwavelength Metasurfaces through Spatial Multiplexing », *Sci. Rep.*, **2016**, 6 (1), 32803
- [75] Pahlevaninezhad H., Khorasaninejad M., Huang Y.-W., Shi Z., Hariri L. P., Adams D. C., Ding V., Zhu A., Qiu C.-W., Capasso F., Suter M. J., « Nano-Optic Endoscope for High-Resolution Optical Coherence Tomography in Vivo », *Nature Photon.*, **2018**, 12 (9), 540–547
- [76] Arbabi A., Horie Y., Ball A. J., Bagheri M., Faraon A., « Subwavelength-Thick Lenses with High Numerical Apertures and Large Efficiency Based on High-Contrast Transmitarrays », *Nat. Commun.*, **2015**, 6 (1), 7069
- [77] Arbabi E., Arbabi A., Kamali S. M., Horie Y., Faraji-Dana M., Faraon A., « MEMS-Tunable Dielectric Metasurface Lens », *Nat. Commun.*, **2018**, 9 (1), 812
- [78] Li T., « New Opportunities for Metalenses in Imaging Applications », *Sci. China Phys. Mech. Astron.*, **2020**, 63 (8), 284231, s11433-020-1561–0
- [79] Ni X., Kildishev A. V., Shalaev V. M., « Metasurface Holograms for Visible Light », *Nat. Commun.*, **2013**, 4 (1), 2807
- [80] Zheng G., Mühlender H., Kenney M., Li G., Zentgraf T., Zhang S., « Metasurface Holograms Reaching 80% Efficiency », *Nature Nanotech.*, **2015**, 10 (4), 308–312
- [81] Huang Y.-W., Chen W. T., Tsai W.-Y., Wu P. C., Wang C.-M., Sun G., Tsai D. P., « Aluminum Plasmonic Multicolor Meta-Hologram », *Nano Lett.*, **2015**, 15 (5), 3122–3127

- [82] Le-Van Q., Zoethout E., Geluk E., Ramezani M., Berghuis M., Gómez Rivas J., « Enhanced Quality Factors of Surface Lattice Resonances in Plasmonic Arrays of Nanoparticles », *Advanced Optical Materials*, **2019**, 7 (6), 1801451
- [83] Keshavarz Hedayati M., Elbahri M., « Antireflective Coatings: Conventional Stacking Layers and Ultrathin Plasmonic Metasurfaces, A Mini-Review », *Materials*, **2016**, 9 (6), 497
- [84] Cheng Y., Chen F., Luo H., « Triple-Band Perfect Light Absorber Based on Hybrid Metasurface for Sensing Application », *Nanoscale Res. Lett.*, **2020**, 15 (1), 103
- [85] Lewandowski W., Fruhnert M., Mieczkowski J., Rockstuhl C., Górecka E., « Dynamically Self-Assembled Silver Nanoparticles as a Thermally Tunable Metamaterial », *Nat. Commun.*, **2015**, 6 (1), 6590
- [86] Ma Q., Bai G. D., Jing H. B., Yang C., Li L., Cui T. J., « Smart Metasurface with Self-Adaptively Reprogrammable Functions », *Light Sci. Appl.*, **2019**, 8 (1), 98
- [87] Alù A., Engheta N., « Dynamical Theory of Artificial Optical Magnetism Produced by Rings of Plasmonic Nanoparticles », *Phys. Rev. B*, **2008**, 78 (8), 085112
- [88] Ponsinet V., Barois P., Gali S. M., Richetti P., Salmon J. B., Vallecchi A., Albani M., Le Beulze A., Gomez-Grana S., Duguet E., Mornet S., Treguer-Delapierre M., « Resonant Isotropic Optical Magnetism of Plasmonic Nanoclusters in Visible Light », *Phys. Rev. B*, **2015**, 92 (22), 220414
- [89] Papadakis G. T., Fleischman D., Davoyan A., Yeh P., Atwater H. A., « Optical Magnetism in Planar Metamaterial Heterostructures », *Nat. Commun.*, **2018**, 9 (1), 296
- [90] Many V., Dézert R., Duguet E., Baron A., Jangid V., Ponsinet V., Ravaine S., Richetti P., Barois P., Tréguer-Delapierre M., « High Optical Magnetism of Dodecahedral Plasmonic Meta-Atoms », *Nanophotonics*, **2018**, 8 (4), 549–558
- [91] Dezert R., Richetti P., Baron A., « Isotropic Huygens Sources Made of Clusters of Nanoparticles for Metasurfaces Applications », *J. Phys.: Conf. Ser.*, **2018**, 1092, 012022
- [92] Dezert R., Richetti P., Baron, A., « Isotropic Huygens Dipoles and Multipoles with Colloidal Particles », *Phys. Rev. B*, **2017**, 96 (18), 180201
- [93] Urban A. S., Shen X., Wang Y., Large N., Wang H., Knight M. W., Nordlander P., Chen H., Halas N. J., « Three-Dimensional Plasmonic Nanoclusters », *Nano Lett.*, **2013**, 13 (9), 4399–4403
- [94] Campione S., Guclu C., Ragan R., Capolino F., « Enhanced Magnetic and Electric Fields via Fano Resonances in Metasurfaces of Circular Clusters of Plasmonic Nanoparticles », *ACS Photonics*, **2014**, 1 (3), 254–260
- [95] Dwivedi R., Aradian A., Ponsinet V., Vynck K., Baron A., « Electromagnetic Homogenization of Dense Clusters of Metallic Nanoparticles : Numerical Evidence of Nonlocal Contributions », arXiv December 5, **2022**
- [96] Lee S., Woods C. N., Ibrahim O., Kim S. W., Pyun S. B., Cho E. C., Fakhraei Z., Park S.-J., « Distinct Optical Magnetism in Gold and Silver Probed by Dynamic Metamolecules », *J. Phys. Chem. C*, **2020**, 124 (37), 20436–20444

- [97] Qian Z., Hastings S. P., Li C., Edward B., McGinn C. K., Engheta N., Fakhraai Z., Park S.-J., « Raspberry-like Metamolecules Exhibiting Strong Magnetic Resonances », *ACS Nano*, **2015**, *9* (2), 1263–1270
- [98] Simovski C. R., Tretyakov S. A., « Model of Isotropic Resonant Magnetism in the Visible Range Based on Core-Shell Clusters », *Phys. Rev. B*, **2009**, *79* (4), 045111
- [99] Vallecchi A., Albani M., Capolino F., « Collective Electric and Magnetic Plasmonic Resonances in Spherical Nanoclusters », *Opt. Express*, **2011**, *19* (3), 2754
- [100] Lermusiaux L., Many V., Barois P., Ponsinet V., Ravaine S., Duguet E., Tréguer-Delapierre M., Baron A., « Toward Huygens' Sources with Dodecahedral Plasmonic Clusters », *Nano Lett.*, **2021**, *21* (5), 2046–2052
- [101] Decker M., Staude I., « Resonant Dielectric Nanostructures: A Low-Loss Platform for Functional Nanophotonics », *J. Opt.*, **2016**, *18* (10), 103001
- [102] Liu W., Miroshnichenko A. E., Neshev D. N., Kivshar Y. S., « Broadband Unidirectional Scattering by Magneto-Electric Core-Shell Nanoparticles », *ACS Nano*, **2012**, *6* (6), 5489–5497
- [103] Ballantine K. E., Ruostekoski J., « Optical Magnetism and Huygens' Surfaces in Arrays of Atoms Induced by Cooperative Responses », *Phys. Rev. Lett.*, **2020**, *125* (14), 143604
- [104] Ballantine K. E., Wilkowski D., Ruostekoski J., « Optical Magnetism and Wavefront Control by Arrays of Strontium Atoms », *Phys. Rev. Research*, **2022**, *4* (3), 033242
- [105] Mao P., Liu C., Li X., Liu M., Chen Q., Han M., Maier S. A., Sargent E. H., Zhang S., « Single-Step-Fabricated Disordered Metasurfaces for Enhanced Light Extraction from LEDs », *Light Sci. Appl.*, **2021**, *10* (1), 180
- [106] Upender G., Sathyavathi R., Raju B., Bansal C., Narayana Rao D., « SERS Study of Molecules on Ag Nanocluster Films Deposited on Glass and Silicon Substrates by Cluster Deposition Method », *Journal of Molecular Structure*, **2012**, *1012*, 56–61
- [107] Binns C., « Nanoclusters Deposited on Surfaces », *Surface Science Reports*, **2001**, *44* (1–2), 1–49
- [108] Portale G., Sciortino L., Albonetti C., Giannici F., Martorana A., Bras W., Biscarini F., Longo A., « Influence of Metal-Support Interaction on the Surface Structure of Gold Nanoclusters Deposited on Native SiO₂/Si Substrates », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, *16* (14), 6649
- [109] Miele E., Malerba M., Dipalo M., Rondanina E., Toma A., Angelis F. D., « Controlling Wetting and Self-Assembly Dynamics by Tailored Hydrophobic and Oleophobic Surfaces », *Adv. Mater.*, **2014**, *26* (24), 4179–4183
- [110] Chen Y., Ai B., Wong Z. J., « Soft Optical Metamaterials », *Nano Convergence*, **2020**, *7* (1), 18
- [111] Cummins C., Flamant Q., Dwivedi R., Alvarez-Fernandez A., Demazy N., Bentaleb A., Pound-Lana G., Zelsmann M., Barois P., Hadziioannou G., Baron A., Fleury G., Ponsinet V., « An Ultra-Thin Near-Perfect Absorber via Block Copolymer Engineered Metasurfaces », *Journal of Colloid and Interface Science*, **2022**, *609*, 375–383
- [112] Isa L., Kumar K., Müller M., Grolig J., Textor M., Reimhult E., « Particle Lithography from Colloidal Self-Assembly at Liquid-Liquid Interfaces », *ACS Nano*, **2010**, *4* (10), 5665–5670

- [113] Haynes C. L., Van Duyne R. P., « Nanosphere Lithography: A Versatile Nanofabrication Tool for Studies of Size-Dependent Nanoparticle Optics », *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105* (24), 5599–5611
- [114] Fernández-Rodríguez M. Á., Elnathan R., Ditcovski R., Grillo F., Conley G. M., Timpu F., Rauh A., Geisel K., Ellenbogen T., Grange R., Scheffold F., Karg M., Richter W., Voelcker N. H., Isa L., « Tunable 2D Binary Colloidal Alloys for Soft Nanotemplating », *Nanoscale*, **2018**, *10* (47), 22189–22195
- [115] Scarabelli L., Vila-Liarte D., Mihi A., Liz-Marzán L. M., « Templated Colloidal Self-Assembly for Lattice Plasmon Engineering », *Acc. Mater. Res.*, **2021**, *2* (9), 816–827
- [116] Mayer M., Schnepf M. J., König T. A. F., Fery A., « Colloidal Self-Assembly Concepts for Plasmonic Metasurfaces », *Advanced Optical Materials*, **2019**, *7* (1), 1800564
- [117] Ni S., Isa L., Wolf H., « Capillary Assembly as a Tool for the Heterogeneous Integration of Micro- and Nanoscale Objects », *Soft Matter*, **2018**, *14* (16), 2978–2995
- [118] van Dommelen R., Fanzio P., Sasso L., « Surface Self-Assembly of Colloidal Crystals for Micro- and Nano-Patterning », *Advances in Colloid and Interface Science*, **2018**, *251*, 97–114
- [119] Deng K., Luo Z., Tan L., Quan Z., « Self-Assembly of Anisotropic Nanoparticles into Functional Superstructures », *Chem. Soc. Rev.*, **2020**, *49* (16), 6002–6038
- [120] Cui L., Zhang X., Wang J., Jiang L., « Functional Colloidal Assemblies Based on Superwetable Substrates », *Part & Part Syst Charact.*, **2022**, *39* (1), 2100196
- [121] Matricardi C., Hanske C., Garcia-Pomar J. L., Langer J., Mihi A., Liz-Marzán L. M., « Gold Nanoparticle Plasmonic Superlattices as Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Substrates », *ACS Nano*, **2018**, *12* (8), 8531–8539
- [122] Saponjic Z. V., Csencsits R., Rajh T., Dimitrijevic N. M., « Self-Assembly of TOPO-Derivatized Silver Nanoparticles into Multilayered Film », *Chem. Mater.*, **2003**, *15* (23), 4521–4526
- [123] Hamon C., Novikov S., Scarabelli L., Basabe-Desmonts L., Liz-Marzán L. M., « Hierarchical Self-Assembly of Gold Nanoparticles into Patterned Plasmonic Nanostructures », *ACS Nano*, **2014**, *8* (10), 10694–10703
- [124] Hanske C., Hill E. H., Vila-Liarte D., González-Rubio G., Matricardi C., Mihi A., Liz-Marzán L. M., « Solvent-Assisted Self-Assembly of Gold Nanorods into Hierarchically Organized Plasmonic Mesostructures », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, *11* (12), 11763–11771
- [125] Ni S., Wolf H., Isa L., « Programmable Assembly of Hybrid Nanoclusters », *Langmuir*, **2018**, *34* (7), 2481–2488
- [126] Cui Y., Björk M. T., Liddle J. A., Sönnichsen C., Boussert B., Alivisatos A. P., « Integration of Colloidal Nanocrystals into Lithographically Patterned Devices », *Nano Lett.*, **2004**, *4* (6), 1093–1098
- [127] Shillingford C., Kim B. M., Weck M., « Top-Down Heterogeneous Colloidal Engineering Using Capillary Assembly of Liquid Particles », *ACS Nano*, **2021**, *15* (1), 1640–1651
- [128] Ni S., Leemann J., Wolf H., Isa L., « Insights into Mechanisms of Capillary Assembly », *Faraday Discuss.*, **2015**, *181*, 225–242

- [129] Yin Y., Lu Y., Gates B., Xia Y., « Template-Assisted Self-Assembly: A Practical Route to Complex Aggregates of Monodispersed Colloids with Well-Defined Sizes, Shapes, and Structures », *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123* (36), 8718–8729
- [130] Ni S., Leemann J., Buttinoni I., Isa L., Wolf H., « Programmable Colloidal Molecules from Sequential Capillarity-Assisted Particle Assembly », *Sci. Adv.*, **2016**, *2* (4), e1501779
- [131] Hu M., Butt H.-J., Landfester K., Bannwarth M. B., Wooh S., Thérien-Aubin H., « Shaping the Assembly of Superparamagnetic Nanoparticles », *ACS Nano*, **2019**, *13* (3), 3015–3022
- [132] Katiyar P., Singh J. K., « Evaporation Induced Self-Assembly of Different Shapes and Sizes of Nanoparticles: A Molecular Dynamics Study », *J. Chem. Phys.*, **2019**, *150* (4), 044708
- [133] Liu W., Midya J., Kappl M., Butt H.-J., Nikoubashman A., « Segregation in Drying Binary Colloidal Droplets », *ACS Nano*, **2019**, *13* (5), 4972–4979
- [134] Sperling M., Velev O. D., Gradzielski M., « Controlling the Shape of Evaporating Droplets by Ionic Strength: Formation of Highly Anisometric Silica Supraparticles », *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53* (2), 586–590
- [135] Han W., Lin Z., « Learning from “Coffee Rings”: Ordered Structures Enabled by Controlled Evaporative Self-Assembly », *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51* (7), 1534–1546
- [136] Rastogi V., Melle S., Calderón O. G., García A. A., Marquez M., Velev O. D., « Synthesis of Light-Diffracting Assemblies from Microspheres and Nanoparticles in Droplets on a Superhydrophobic Surface », *Adv. Mater.*, **2008**, *20*, 4263-4268
- [137] Sekido T., Wooh S., Fuchs R., Kappl M., Nakamura Y., Butt H.-J., Fujii S., « Controlling the Structure of Supraballs by PH-Responsive Particle Assembly », *Langmuir*, **2017**, *33* (8), 1995–2002
- [138] Marín Á. G., Gelderblom H., Susarrey-Arce A., van Houselt A., Lefferts L., Gardeniers J. G. E., Lohse D., Snoeijer J. H., « Building Microscopic Soccer Balls with Evaporating Colloidal Fakir Drops », *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **2012**, *109* (41), 16455–16458
- [139] Josten E., Wetterskog E., Glavic A., Boesecke P., Feoktystov A., Brauweiler-Reuters E., Rücker U., Salazar-Alvarez G., Brückel T., Bergström L., « Superlattice Growth and Rearrangement during Evaporation-Induced Nanoparticle Self-Assembly », *Sci Rep.*, **2017**, *7* (1), 2802
- [140] Bigioni T. P., Lin X.-M., Nguyen T. T., Corwin E. I., Witten T. A., Jaeger H. M., « Kinetically Driven Self Assembly of Highly Ordered Nanoparticle Monolayers », *Nature Mater.*, **2006**, *5* (4), 265–270
- [141] Liu S., Zhu T., Hu R., Liu Z., « Evaporation-Induced Self-Assembly of Gold Nanoparticles into a Highly Organized Two-Dimensional Array », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, *4* (24), 6059–6062
- [142] Grzelczak M., Vermant J., Furst E. M., Liz-Marzán L. M., « Directed Self-Assembly of Nanoparticles », *ACS Nano*, **2010**, *4* (7), 3591–3605
- [143] Ponsinet V., Baron A., Pouget E., Okazaki Y., Oda R., Barois P., « Self-Assembled Nanostructured Metamaterials », *EPL*, **2017**, *119* (1), 14004

- [144] Mühlig S., Cunningham A., Dintinger J., Scharf T., Bürgi T., Lederer F., Rockstuhl C., « Self-Assembled Plasmonic Metamaterials », *Nanophotonics*, **2013**, *2* (3), 211–240
- [145] Grzelczak M., Liz-Marzán L. M., Klajn R., « Stimuli-Responsive Self-Assembly of Nanoparticles », *Chem. Soc. Rev.*, **2019**, *48* (5), 1342–1361
- [146] Mühlig S., Rockstuhl C., Yannopoulos V., Bürgi T., Shalkevich N., Lederer F., « Optical Properties of a Fabricated Self-Assembled Bottom-up Bulk Metamaterial », *Opt. Express*, **2011**, *19* (10), 9607
- [147] Bourgeois M. R., Liu A. T., Ross M. B., Berlin J. M., Schatz G. C., « Self-Assembled Plasmonic Metamolecules Exhibiting Tunable Magnetic Response at Optical Frequencies », *J. Phys. Chem. C*, **2017**, *121* (29), 15915–15921
- [148] Luan Z., Salk T., Abelson A., Jean S., Law M., « Reversible Aggregation of Covalently Cross-Linked Gold Nanocrystals by Linker Oxidation », *J. Phys. Chem. C*, **2019**, *123* (38), 23643–23654
- [149] Panigrahi S., Praharaj S., Basu S., Ghosh S. K., Jana S., Pande S., Vo-Dinh T., Jiang H., Pal T., « Self-Assembly of Silver Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Optical Properties, and Application in Surface-Enhanced Raman Scattering », *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110* (27), 13436–13444
- [150] Kim S.-H., Lee S. Y., Yi G.-R., Pine D. J., Yang S.-M., « Microwave-Assisted Self-Organization of Colloidal Particles in Confining Aqueous Droplets », *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128* (33), 10897–10904
- [151] Velev O. D., Lenhoff A. M., Kaler E. W., « A Class of Microstructured Particles Through Colloidal Crystallization », *Science*, **2000**, *287* (5461), 2240–2243
- [152] Wei W., Bai F., Fan H., « Surfactant-Assisted Cooperative Self-Assembly of Nanoparticles into Active Nanostructures », *iScience*, **2019**, *11*, 272–293
- [153] Dintinger J., Mühlig S., Rockstuhl C., Scharf T., « A Bottom-up Approach to Fabricate Optical Metamaterials by Self-Assembled Metallic Nanoparticles », *Opt. Mater. Express*, **2012**, *2* (3), 269
- [154] Turek V. A., Francescato Y., Cadinu P., Crick C. R., Elliott L., Chen Y., Urland V., Ivanov A. P., Velleman L., Hong M., Vilar R., Maier S. A., Giannini V., Edel J. B., « Self-Assembled Spherical Supercluster Metamaterials from Nanoscale Building Blocks », *ACS Photonics*, **2016**, *3* (1), 35–42
- [155] Elancheliyan R., Dezert R., Castano S., Bentaleb A., Nativ-Roth E., Regev O., Barois P., Baron A., Mondain-Monval O., Ponsinet V., « Tailored Self-Assembled Nanocolloidal Huygens Scatterers in the Visible », *Nanoscale*, **2020**, *12* (47), 24177–24187
- [156] Yi G.-R., Manoharan V. N., Michel E., Elsesser M. T., Yang S.-M., Pine D. J., « Colloidal Clusters of Silica or Polymer Microspheres », *Adv. Mater.*, **2004**, *16* (14), 1204–1208
- [157] Manoharan V. N., Pine D. J., « Building Materials by Packing Spheres », *MRS Bull.*, **2004**, *29* (2), 91–95
- [158] Qiu P., Jensen C., Charity N., Towner R., Mao C., « Oil Phase Evaporation-Induced Self-Assembly of Hydrophobic Nanoparticles into Spherical Clusters with Controlled Surface

- Chemistry in an Oil-in-Water Dispersion and Comparison of Behaviors of Individual and Clustered Iron Oxide Nanoparticles », *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132* (50), 17724–17732
- [159] Bai F., Bian K., Li B., Karler C., Bowman A., Fan H., « Self-Assembly of Functional Nanoscale Materials », *MRS Bull.*, **2020**, *45* (2), 135–141
- [160] Manoharan V. N., « Colloidal Spheres Confined by Liquid Droplets: Geometry, Physics, and Physical Chemistry », *Solid State Communications*, **2006**, *139* (11–12), 557–561
- [161] Li Q., Jonas U., Zhao X. S., Kappl M., « The forces at work in colloidal self-assembly: A review on fundamental interactions between colloidal particles », *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, **2008**, *3*, 255 – 268
- [162] Elancheliyan R., *Directed assembly of hybrid colloids for Optics*, Thèse de doctorat, Physico-chimie de la matière condensée, Université de Bordeaux, **2020**
- [163] Klein S. M., Manoharan V. N., Pine D. J., Lange F. F., « Synthesis of Spherical Polymer and Titania Photonic Crystallites », *Langmuir*, **2005**, *21* (15), 6669–6674
- [164] Mouaziz H., Lacki K., Larsson A., Sherrington D. C., « Synthesis of Porous Microspheres via Self-Assembly of Monodisperse Polymer Nanospheres », *J. Mater. Chem.*, **2004**, *14* (15), 2421
- [165] Cho Y.-S., Yi G.-R., Kim S.-H., Pine D. J., Yang S.-M., « Colloidal Clusters of Microspheres from Water-in-Oil Emulsions », *Chem. Mater.*, **2005**, *17* (20), 5006–5013
- [166] Godfrin P. D., Valadez-Pérez N. E., Castañeda-Priego R., Wagner N. J., Liu Y., « Generalized Phase Behavior of Cluster Formation in Colloidal Dispersions with Competing Interactions », *Soft Matter*, **2014**, *10* (28), 5061–5071
- [167] Hussain I., Zhang H., Brust M., Barauskas J., Cooper A. I., « Emulsions-Directed Assembly of Gold Nanoparticles to Molecularly-Linked and Size-Controlled Spherical Aggregates », *Journal of Colloid and Interface Science*, **2010**, *350* (1), 368–372
- [168] Schmitt J., Hajiw S., Lecchi A., Degrouard J., Salonen A., Impérator-Clerc M., Pansu B., « Formation of Superlattices of Gold Nanoparticles Using Ostwald Ripening in Emulsions: Transition from Fcc to Bcc Structure », *J. Phys. Chem. B*, **2016**, *120* (25), 5759–5766
- [169] Manoharan V. N., Elsesser M. T., Pine D. J., « Dense Packing and Symmetry in Small Clusters of Microspheres », *Science*, **2003**, *301* (5632), 483–487
- [170] Lacava J., Born P., Kraus T., « Nanoparticle Clusters with Lennard-Jones Geometries », *Nano Lett.*, **2012**, *12* (6), 3279–3282
- [171] Hamley I. W., *Introduction to Soft Matter– Revised Edition*, John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, **2007**
- [172] Galván-Moya J. E., Altantzis T., Nelissen K., Peeters F. M., Grzelczak M., Liz-Marzán L. M., Bals S., Van Tendeloo G., « Self-Organization of Highly Symmetric Nanoassemblies: A Matter of Competition », *ACS Nano*, **2014**, *8* (4), 3869–3875
- [173] Retsch M., Zhou Z., Rivera S., Kappl M., Zhao X. S., Jonas U., Li Q., « Fabrication of Large-Area, Transferable Colloidal Monolayers Utilizing Self-Assembly at the Air/Water Interface: Fabrication of Large-Area, Transferable Colloidal Monolayer Using Self-Assembly », *Macromol. Chem. Phys.*, **2009**, *210* (3–4), 230–241

- [174] Faustini M., Drisko G. L., Boissiere C., Grosso D., « Liquid Deposition Approaches to Self-Assembled Periodic Nanomasks », *Scripta Materialia*, **2014**, *74*, 13–18
- [175] Faustini M., Louis B., Albouy P. A., Kuemmel M., Grosso D., « Preparation of Sol–Gel Films by Dip-Coating in Extreme Conditions », *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114* (17), 7637–7645
- [176] Lee D., Lee J., Song J., Jen M., Pang Y., « Homogeneous Silver Colloidal Substrates Optimal for Metal-Enhanced Fluorescence », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2019**, *21* (22), 11599–11607
- [177] Jiang C., Li L., Pong P. W. T., « Controlled Convective Self-Assembly of Silver Nanoparticles in Volatile Organic Solvent and Its Application in Electronics », *RSC Adv.*, **2015**, *5* (120), 98747–98756
- [178] Malaquin L., Kraus T., Schmid H., Delamarche E., Wolf H., « Controlled Particle Placement through Convective and Capillary Assembly », *Langmuir*, **2007**, *23* (23), 11513–11521
- [179] Lotito V., Zambelli T., « Self-Assembly of Single-Sized and Binary Colloidal Particles at Air/Water Interface by Surface Confinement and Water Discharge », *Langmuir*, **2016**, *32* (37), 9582–9590
- [180] Dong A., Chen J., Vora P. M., Kikkawa J. M., Murray C. B., « Binary Nanocrystal Superlattice Membranes Self-Assembled at the Liquid–Air Interface », *Nature*, **2010**, *466* (7305), 474–477
- [181] Gu P., Cai X., Chen S., Zhang Z., Chen J., Du W., Tang C., Yan Z., Chen Z., « Rapid Fabrication of High-Quality Bare Silica Monolayer and Multilayers at the Water/Air Interface », *Results in Physics*, **2020**, *19*, 103404
- [182] Zarbin A. J. G., « Liquid–Liquid Interfaces: A Unique and Advantageous Environment to Prepare and Process Thin Films of Complex Materials », *Mater. Horiz.*, **2021**, *8* (5), 1409–1432
- [183] Lee Y. H., Shi W., Lee H. K., Jiang R., Phang I. Y., Cui Y., Isa L., Yang Y., Wang J., Li S., Ling X. Y., « Nanoscale Surface Chemistry Directs the Tunable Assembly of Silver Octahedra into Three Two-Dimensional Plasmonic Superlattices », *Nat. Commun.*, **2015**, *6* (1), 6990
- [184] Hanarp P., Sutherland D. S., Gold J., Kasemo B., « Control of Nanoparticle Film Structure for Colloidal Lithography », *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2003**, *214* (1–3), 23–36
- [185] Reimhult E., Kumar K., Knoll W., « Fabrication of Nanoporous Silicon Nitride and Silicon Oxide Films of Controlled Size and Porosity for Combined Electrochemical and Waveguide Measurements », *Nanotechnology*, **2007**, *18* (27), 275303
- [186] Sakata J. K., Dwoskin A. D., Vigorita J. L., Spain E. M., « Film Formation of Ag Nanoparticles at the Organic-Aqueous Liquid Interface », *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109* (1), 138–141
- [187] Domínguez A., Popescu M. N., « Phase Coexistence in a Monolayer of Active Particles Induced by Marangoni Flows », *Soft Matter*, **2018**, *14* (39), 8017–8029
- [188] Johnson Jr. D. D., Kang B., Vigorita J. L., Amram A., Spain E. M., « Marangoni Flow of Ag Nanoparticles from the Fluid-Fluid Interface », *J. Phys. Chem. A*, **2008**, *112* (39), 9318–9323

- [189] Hinamoto T., Hotta S., Sugimoto H., Fujii M., « Colloidal Solutions of Silicon Nanospheres toward All-Dielectric Optical Metafluid », *Nano Lett.*, **2020**, *20* (10), 7737-7743
- [190] Clark B. D., Molina A. R., Martin G. G., Wang J. W., Spain E. M., « Au Nanoparticle Clusters from Deposition of a Coalescing Emulsion », *Journal of Colloid and Interface Science*, **2015**, *450*, 417–423
- [191] Fan J. A., Bao K., Sun L., Bao J., Manoharan V. N., Nordlander P., Capasso F., « Plasmonic Mode Engineering with Templated Self-Assembled Nanoclusters », *Nano Lett.*, **2012**, *12* (10), 5318–5324
- [192] Nelayah J., Kociak M., Stéphan O., García de Abajo F. J., Tencé M., Henrard L., Taverna D., Pastoriza-Santos I., Liz-Marzán L. M., Colliex C., « Mapping Surface Plasmons on a Single Metallic Nanoparticle », *Nature Phys.*, **2007**, *3* (5), 348–353
- [193] Kretschmer F., Fruhnert M., Geiss R., Mansfeld U., Höppener C., Hoepfener S., Rockstuhl C., Pertsch T., Schubert U. S., « Plasmonic nanoparticle clusters with tunable plasmonic resonances in the visible spectral region », *J. Mater. Chem. C*, **2014**, *2*, 6415-6422
- [194] Sharma N. L., « Nondipole Optical Scattering from Liquids and Nanoparticles », *Phys. Rev. Lett.*, **2007**, *98* (21), 217402
- [195] Sagnard F., Bentabet F., Vignat C., « Theoretical Study of Method Based on Ellipsometry for Measurement of Complex Permittivity of Materials », *Electron. Lett.*, **2000**, *36* (22), 1843
- [196] Lee J. H., Wu Q., Park W., « Metal Nanocluster Metamaterial Fabricated by the Colloidal Self-Assembly », *Opt. Lett.*, **2009**, *34* (4), 443
- [197] Caillosse E., Zaier M., Mezghani M., Hajjar-Garreau S., Vidal L., Lougnot D., Balan L., « Photo-Induced Self-Assembly of Silver Nanoparticles for Rapid Generation of First and Second Surface Mirrors », *ACS Appl. Nano Mater.*, **2020**, *3* (7), 6531–6540
- [198] Mao P., Chen J., Xu R., Xie G., Liu Y., Gao G., Wu S., « Self-Assembled Silver Nanoparticles: Correlation between Structural and Surface Plasmon Resonance Properties », *Appl. Phys. A*, **2014**, *117* (3), 1067–1073

Chapitre II : Outils d’élaboration et de caractérisation des clusters et des surfaces

| | |
|---|------------|
| II.1. OUTILS D’ÉLABORATION DES CLUSTERS ET DES DÉPÔTS | 114 |
| II.1.1. PRÉPARATION DES DISPERSIONS INITIALES DE NANOPARTICULES | 114 |
| II.1.2. PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION DE SUBSTRATS | 114 |
| II.1.2.1. <i>Silanisation</i> | 114 |
| II.1.2.2. <i>Mesures d’angles de contact</i> | 116 |
| II.1.2.3. <i>Procédé de lithographie – gravure</i> | 118 |
| II.2. CARACTÉRISATIONS DES ÉMULSIONS ET DES DISPERSIONS DE COLLOÏDES..... | 119 |
| II.2.1. TECHNIQUES DE DIFFUSION DE LA LUMIÈRE..... | 119 |
| II.2.1.1. <i>Granulométrie laser</i> | 119 |
| II.2.1.2. <i>Diffusion dynamique de la lumière (DLS)</i> | 121 |
| II.2.1.3. <i>Diffusion statique de la lumière résolue en angle et en polarisation (SLS)</i> | 125 |
| II.2.2. TECHNIQUES SPECTROSCOPIQUES | 134 |
| II.2.2.1. <i>Spectroscopie d’absorbance UV-visible</i> | 134 |
| II.2.2.2. <i>Spectroscopie Raman</i> | 136 |
| II.2.2.3. <i>Spectroscopie d’émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES)</i> | 137 |
| II.2.3. DIFFUSION DES RAYONS X AUX PETITS ANGLES (SAXS) | 139 |
| II.2.4. MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE EN TRANSMISSION (MET) | 143 |
| II.3. CARACTÉRISATION DES DÉPÔTS DE RÉSONATEURS OPTIQUES..... | 145 |
| II.3.1. TECHNIQUES DE MICROSCOPIE | 145 |
| II.3.1.1. <i>Microscopie optique</i> | 145 |
| II.3.1.2. <i>Microscopie électronique à balayage (MEB)</i> | 145 |
| II.3.1.3. <i>Microscopie à force atomique (AFM)</i> | 148 |
| II.3.2. MICROSPECTROPHOTOMÉTRIE | 149 |
| II.4. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES | 151 |

II.1. Outils d'élaboration des clusters et des dépôts

II.1.1. Préparation des dispersions initiales de nanoparticules

Des nanoparticules d'argent ont été utilisées pour formuler les dispersions de clusters ainsi que les dépôts de clusters étudiés optiquement. Le choix de ce matériau s'est fait sur la base de ses propriétés d'interaction avec la lumière et notamment de son efficacité de diffusion dans le domaine du visible ^[1]. De plus, par rapport à l'or, il possède un pic de plasmon de surface localisé relativement étroit et pouvant plus facilement être ajusté en longueur d'onde ^[2]. En revanche, des nanoparticules d'or ont été utilisées pour les nombreux essais préliminaires de dépôt, en raison de la relative simplicité de leur synthèse et de leur meilleure stabilité dans le temps, notamment face à l'oxydation.

Les nanoparticules d'argent ont été fournies par la société *Nanocomposix*. Deux lots de poudre de nano-sphères d'argent (R annoncé = 12 nm ou 14 nm), stabilisées par de la polyvinylpyrrolidone de masse molaire 40 000 g.mol⁻¹, ont été utilisés. Les nanoparticules y représentent 13% et 17% de la masse de poudre totale. Les dispersions initiales sont réalisées en introduisant une fraction de cette poudre dans de l'eau ultra pure, puis en effectuant un lavage par centrifugation des suspensions obtenues. En dehors de leur période d'utilisation, elles sont stockées dans un réfrigérateur ($T = 4^{\circ}\text{C}$) et à l'abri de la lumière.

Les nanoparticules d'or ont été synthétisées au laboratoire par Rajam Elancheliam, grâce à la méthode de Turkevitch, selon le protocole décrit dans sa thèse de doctorat ^[3]. Il s'agit de nano-sphères, de rayon moyen $R = 6-7$ nm, stabilisées par des molécules de polyéthylène glycol de masse molaire 800 g.mol⁻¹. Elles sont dispersées dans de l'eau ultra pure, à une fraction volumique d'environ 2.5×10^{-6} . Avant d'être utilisées, chaque dispersion de nanoparticules a fait l'objet d'une étude complète de caractérisation visant à vérifier leur stabilité. En dehors de leur période d'utilisation, elles sont également stockées à l'abri de la lumière dans un réfrigérateur.

II.1.2. Préparation et caractérisation de substrats

II.1.2.1. Silanisation

L'ensemble des substrats utilisés pour réaliser les essais de dépôts de résonateurs optiques (boîtes de Pétri et lamelles en verre) mais aussi des ballons ayant servi à contenir les émulsions pendant leur séchage à l'évaporateur rotatif ont été traités avec du silane afin de les rendre plus hydrophobes. Au préalable, chacun d'eux a été rigoureusement nettoyé et dégraissé avec une solution aqueuse d'acide nitrique (30%) suivi d'une exposition à un plasma d'oxygène (2 min à la puissance $P = 100$ W).

Plusieurs types de silanes ont ensuite été utilisés pour traiter les surfaces, selon leur disponibilité : l'octyltrichlorosilane ($C_8H_{17}Cl_3Si$), l'octadécyltrichlorosilane ($C_{18}H_{37}Cl_3Si$) et l'octadécyltriéthoxysilane ($C_{24}H_{52}O_3Si$). Différentes méthodes de dépôt de ces molécules sur les substrats ont également été mises en place selon la nature de ces derniers. Pour les ballons à fond rond, il s'agit tout d'abord de les remplir de toluène ultra pur (≈ 80 mL) puis d'y introduire 2% massique de silane. Ils sont ensuite laissés au repos pendant environ 2h, puis vidés et rincés plusieurs fois avec du toluène avant d'être mis à sécher dans une étuve, à la température $T = 90^\circ C$ et à la pression $P = 80$ mbar ou 550 mbar selon l'étuve utilisée, pendant 30 minutes. Cette étape permet de retirer les dernières traces de toluène et de fixer plus fortement les molécules de silane sur le verre (par la création de liaisons covalentes). Un procédé identique a généralement été utilisé pour silaniser les boîtes de Pétri contenant des lamelles de verre, où seuls le temps de repos (de 2h à 23h) et la proportion de silane ajouté (4% à 5% massique ^[4] du toluène introduit dans la boîte (6 mL)) diffèrent. Cependant, une seconde technique a également été testée pour silaniser des lamelles de verre servant de substrat : le *spin-coating*. Une solution de toluène contenant 0.6% de silane a alors été déposée puis répandue de façon homogène sur une lamelle de verre mise en rotation, à la vitesse de 3 000 tours/min et pendant 120 s. Le substrat a ensuite été placé à l'étuve dans les mêmes conditions que celles exposées plus haut.

Un schéma illustrant les différentes étapes permettant au silane de se fixer sur les surfaces en verre au cours des traitements réalisés est présenté en **Figure 2.1**.

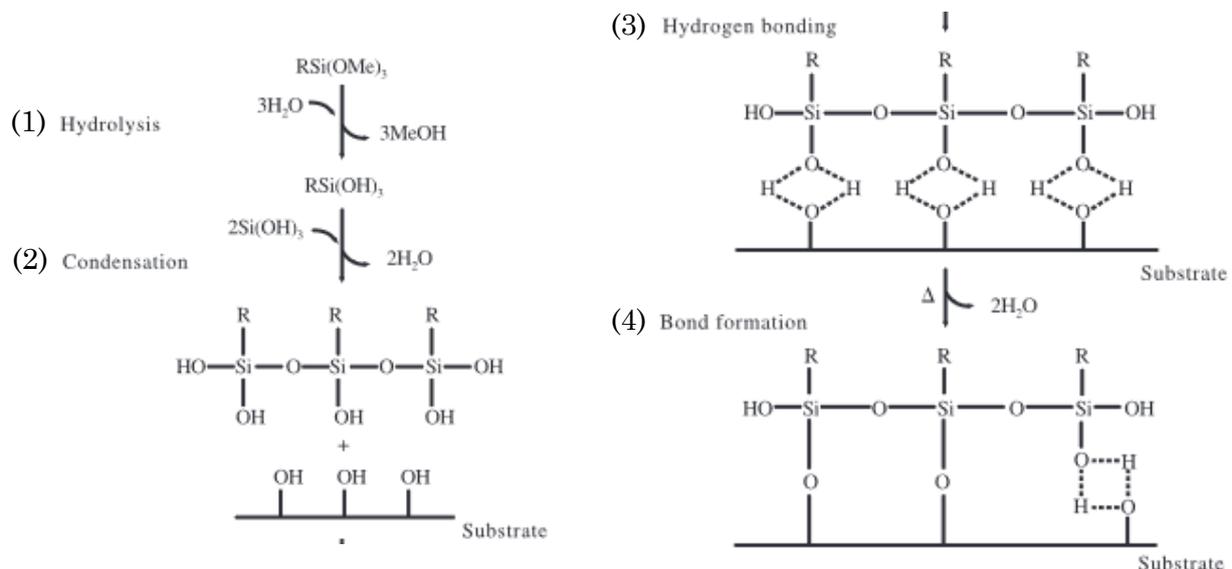


Figure 2.1 : Schéma présentant le procédé de dépôt hydrolytique de molécules de silane sur un substrat [4].

Il s'agit d'un procédé de dépôt hydrolytique, dont les premières étapes sont l'hydrolyse et la condensation des molécules de silane. Dans notre cas, l'eau nécessaire à la première de ces réactions provient de l'atmosphère environnant les substrats et de traces présentes sur ces

derniers. Ensuite, une étape de création de liaisons hydrogènes entre les molécules de silane et le verre se produit, ces dernières évoluant finalement en liaisons covalentes lors de la mise à l'étuve du substrat.

II.1.2.2. Mesures d'angles de contact

Les lamelles de verre revêtues de silane, par différentes méthodes et avec différents composés chimiques, ont chacune fait l'objet d'une étude visant à déterminer leurs propriétés de mouillage. Notamment, il s'agissait de vérifier l'augmentation de leur hydrophobicité après l'application de cette couche de silane par rapport à une référence n'ayant subi aucun traitement particulier. Pour cela, des mesures d'angle de contact ont été réalisées, tout d'abord en mode statique. Il s'agit de déposer sur le substrat étudié, à l'aide d'une seringue reliée à un système d'injection automatique, une goutte d'eau de volume $V = 4 \mu\text{L}$. Cette goutte, immobile sur la surface, est ensuite filmée en continu pendant 2 minutes à l'aide d'une caméra, préalablement calibrée pour que sa mise au point tienne compte de la distance, de la position et de la hauteur de la goutte. Le film enregistré est analysé en direct à l'aide du logiciel Windrop 2013, qui permet de déterminer en temps réel l'angle de contact formé entre la goutte et le substrat, comme montré par la **Figure 2.2**.

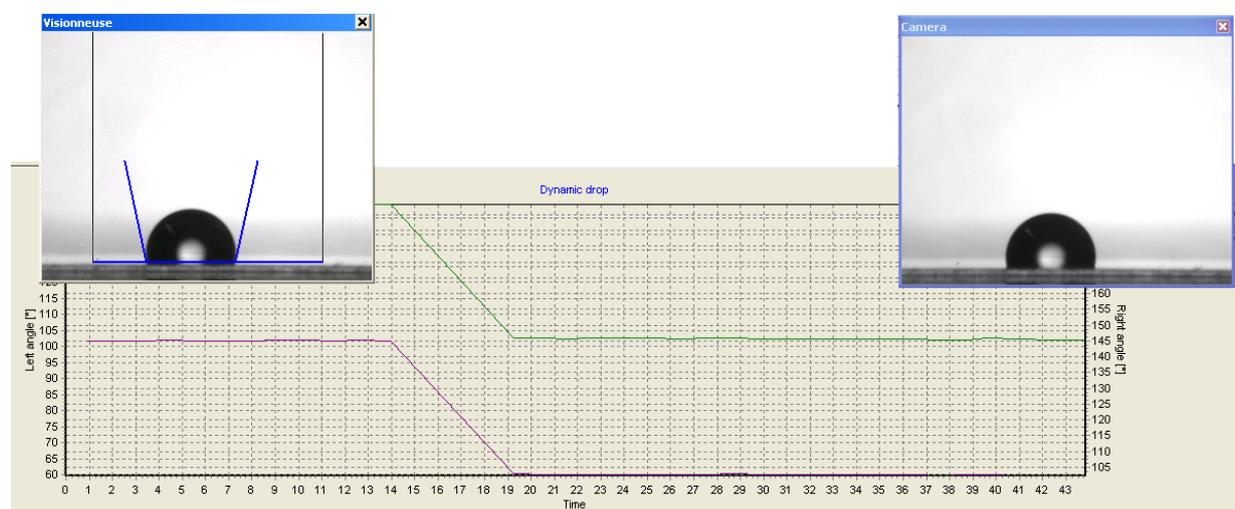


Figure 2.2 : Capture d'écran du logiciel Windrop 2013 utilisé pendant une mesure d'angle de contact statique dans l'air d'une goutte d'eau sur un substrat silanisé. La photographie de gauche présente deux barres verticales et une barre horizontale bleues représentant les angles de contact formés entre le substrat et la goutte, à sa gauche et à sa droite. La valeur de ces angles est tracée en temps réel sur le graphique présenté sous les photographies, où la courbe verte représente la valeur de l'angle gauche (108.5°) et la courbe violette celle de l'angle droit (104°).

Ces mesures statiques ont premièrement été réalisées dans l'air, puis au sein d'une cuve remplie d'un mélange d'octane et de tensioactif permettant de simuler, à plus grande échelle, le dépôt d'une goutte d'émulsion sur un substrat. Chaque surface étudiée a fait l'objet d'une série de six mesures pour chaque type de test (dans l'air et dans la cuve), afin d'obtenir *in fine* un angle de contact moyen statistiquement fiable.

En outre, une analyse en mode dynamique a aussi été menée, pour laquelle il s’agit d’observer la variation de l’angle de contact d’une goutte à qui des mouvements successifs d’avancée et de recul sont imposés. L’objectif est d’estimer l’état d’homogénéité ou de rugosité de surface des substrats. Une goutte de diamètre $D = 3$ mm est initialement déposée sur le substrat d’intérêt, dans l’air. Plusieurs cycles d’augmentation / diminution de ce volume initial sont ensuite effectués, respectivement causés par une injection de liquide dans la goutte / une aspiration du liquide qui y est contenu. Chacune de ces étapes se produit à une vitesse constante de $0.4 \text{ mm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ et se termine lorsqu’un seuil égal à 6% du volume de la goutte est atteint. La mesure, durant au total 1h30, permet de suivre l’évolution de l’angle de contact de la ligne triple lorsque celle-ci avance (injection de liquide) ou recule (aspiration de liquide). Dans le premier cas, l’angle de contact qu’elle forme avec le substrat augmente et dans le second, il diminue. Si la différence entre les angles maximum d’avancée et minimum de recul est faible et que ces derniers ont une valeur stable après quelques secondes d’injection / d’aspiration, c’est que la surface est homogène et que la goutte peut y glisser de façon uniforme. C’est ce qu’illustre la **Figure 2.3 (a)**. En revanche, si les angles de contact mesurés pour les phases d’avancée et de recul évoluent sans cesse dans le temps, sans atteindre de valeur stable, et que leur hystérèse est grande, comme montré par la **Figure 2.3 (b)**, c’est que le substrat étudié est inhomogène. En effet, ces phénomènes s’expliquent par un glissement non uniforme voire inexistant de la goutte, qui reste épinglée à des défauts de surface au fur et à mesure que son volume augmente ou diminue.

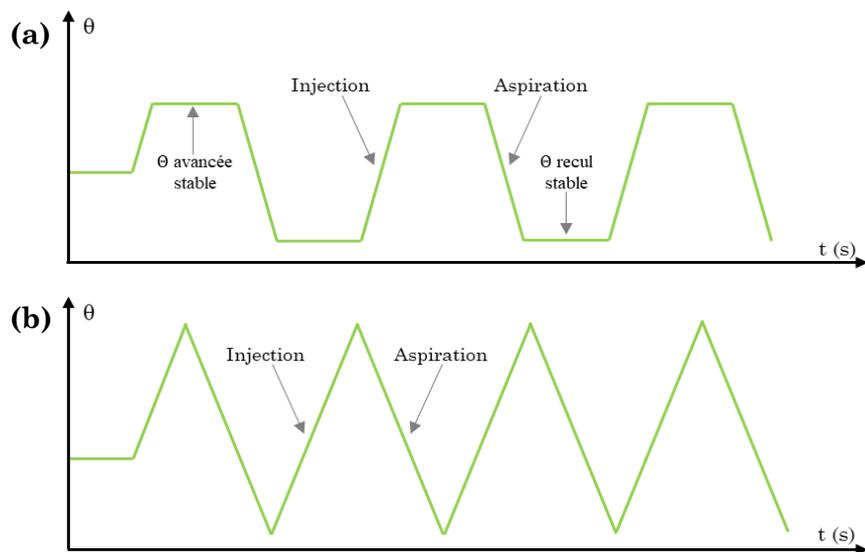


Figure 2.3 : Schémas illustrant l’allure de résultats de mesures dynamiques de l’angle de contact formé entre une goutte et un substrat. (a) cas d’un substrat homogène idéal, sans défaut de surface. (b) Cas d’un substrat inhomogène, présentant des défauts de surface sur lesquels la goutte reste épinglée au fur et à mesure de son avancée ou de son recul.

II.1.2.3. Procédé de lithographie – gravure

Certains essais de dépôt réalisés au cours de ces travaux de thèse ont nécessité la fabrication de substrats texturés, présentant de façon régulière un motif de cavité sur les surfaces. Pour obtenir ces substrats, une méthode reposant sur la lithographie par gravure d’une couche de résine déposée sur une lamelle de verre a été utilisée.

Il s’agit donc tout d’abord de déposer une fine couche de résine photosensible positive sur une lamelle de verre, préalablement nettoyée et revêtue de silane. Cette résine est composée de 10 g de Novolac, un mélange polymérisé de formaldéhyde et de phénol (AZ® 10XT de *Merck*), dilué avec 2.3 g d’acétate d’éther méthylique de propylène glycol (PGMEA). La méthode de *spin-coating* est ici utilisée afin de maîtriser le mieux possible l’épaisseur de la couche déposée et son homogénéité. Une vitesse de rotation de 3500 tours/min a été appliquée pendant 1 minute afin d’obtenir une épaisseur moyenne théorique d’environ 5 μm . La lamelle de verre recouverte de résine est ensuite chauffée pendant 4 minutes à 95°C afin d’optimiser son adhésion sur le verre ainsi que la stabilité du processus lithographique à venir. Le substrat recouvert de résine est ensuite inséré dans un aligneur de masque (MJB4, *Suss microTec*) où il est exposé à une lumière ultraviolette pendant 25 secondes de manière localisée, à travers des motifs prédéfinis. Les zones éclairées, qui deviendront solubles lors de l’étape de développement, correspondent à des carrés de 10 μm de côté, régulièrement espacés par des zones non éclairées de 5 μm de large, qui resteront insolubles lors du développement. Ainsi, étant donné que l’épaisseur de la couche de résine appliquée sur le verre par *spin-coating* est estimée être d’environ 5 μm , la surface texturée finale qui est théoriquement obtenue correspond à celle présentée dans la **Figure 2.4**.

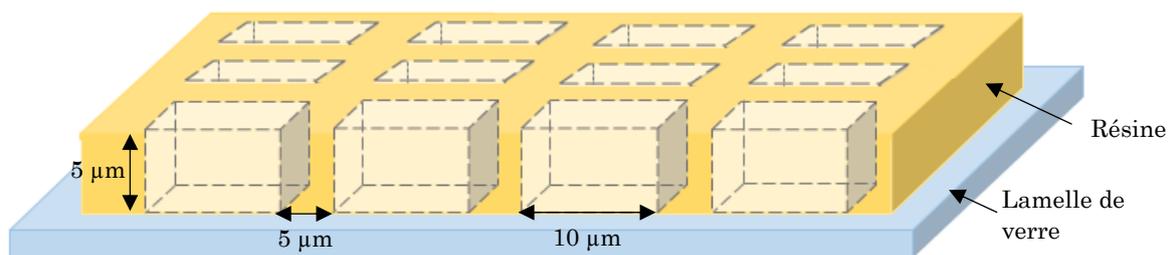


Figure 2.4 : Représentation schématique de la surface texturée obtenue après le procédé de lithographie – gravure appliqué sur une couche de résine positive d’ $\approx 5 \mu\text{m}$ d’épaisseur, déposée sur une lamelle de verre servant de substrat. Le motif formé est composé de cavités carrées de 10 μm de côté et de 5 μm d’épaisseur, séparées les unes des autres par 5 μm de résine.

L’étape de développement est ensuite immédiatement mise en place, à l’abri de la lumière. Elle consiste à plonger les substrats, recouverts de résine partiellement exposée aux UV, dans un bain d’hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAH, 2.38% dans l’eau) pendant 3min30s. Cette étape vise à solubiliser les parties de la résine précédemment exposées aux rayons ultraviolets, afin de les retirer du substrat et d’y créer ainsi un motif en 3D. En effet, la résine utilisée lors

de ce procédé est une résine dite « positive », constituée de deux parties : une matrice insensible au rayonnement UV, qui assure les propriétés mécaniques de la résine, et un composant actif sensible au rayonnement UV, qui permet d'accélérer la dissolution de la résine dans le solvant utilisé lors du développement ^[5] (ici le TMAH). Les zones exposées au rayonnement UV sont donc celles où ce composant actif est efficace et permet la dissolution de la résine pendant le développement. Ce dernier implique l'immersion du substrat dans le solvant, où il est régulièrement agité et recouvert de TMAH pour s'assurer de l'efficacité et de l'homogénéité de la solubilisation de la résine exposée aux UV. Finalement, les substrats sont retirés de ce bain, rincés avec de l'eau et séchés avec un pistolet à air comprimé, ce qui permet d'obtenir les surfaces texturées définitives montrées en **Figure 2.5** pouvant être utilisées pour des essais de dépôt.

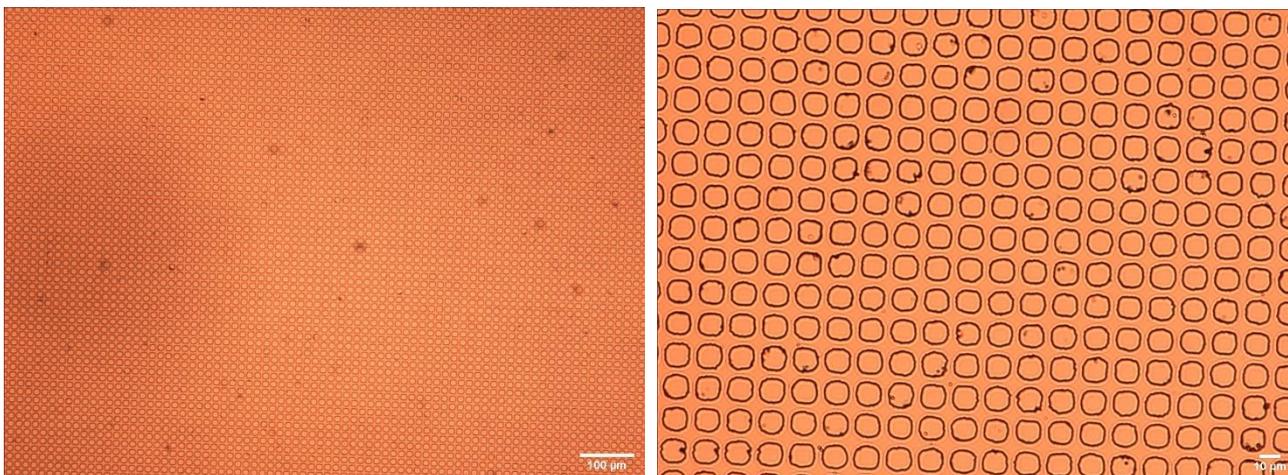


Figure 2.5 : Images de microscopie optique d'un substrat texturé, correspondant à une lamelle de verre recouverte d'une couche de résine ayant subi un procédé de lithographie – gravure. Le motif obtenu correspond à un ensemble de cavités carrées de 10 µm de côté et de 5 µm de profondeur, régulièrement espacées par des parois de 5 µm de large.

II.2. Caractérisations des émulsions et des dispersions de colloïdes

II.2.1. Techniques de diffusion de la lumière

II.2.1.1. Granulométrie laser

La technique de la granulométrie laser est utilisée pour analyser la distribution de tailles des gouttes des émulsions formulées pour élaborer les clusters en dispersion et les dépôts de clusters. L'instrument employé est un granulomètre Malvern Mastersizer 2000, qui mesure la variation angulaire de l'intensité de la lumière diffusée par une dispersion de particules traversée par un faisceau laser. Les données recueillies sont ensuite analysées par le logiciel Mastersizer 2000, qui utilise la théorie de la diffusion de Mie pour calculer la distribution de tailles des particules, en prenant en compte les indices de réfraction de la phase dispersante et des particules.

La mesure s’effectue en introduisant quelques gouttes d’émulsion dans un réservoir contenant du dodécane (phase dispersante) qui est relié à une cellule de mesure par un circuit fermé. Le système forme alors une boucle où la phase liquide circule en permanence, ce qui permet d’analyser de nombreuses gouttes en une mesure. Trois analyses sont effectuées au total pour chaque échantillon et rend donc leur étude statistiquement fiable. Au centre de la cellule de mesure, une fenêtre transparente permet à un faisceau laser (lumière bleue) de traverser la dispersion. Il interagit avec les particules qui y circulent, qui émettent un rayonnement lumineux collecté par un détecteur, dont l’angle de diffusion dépend de leur taille. Ainsi, les petites particules diffusent la lumière à de grands angles par rapport au faisceau laser alors que les plus grandes diffusent la lumière à de petits angles, comme illustré par la **Figure 2.6**.

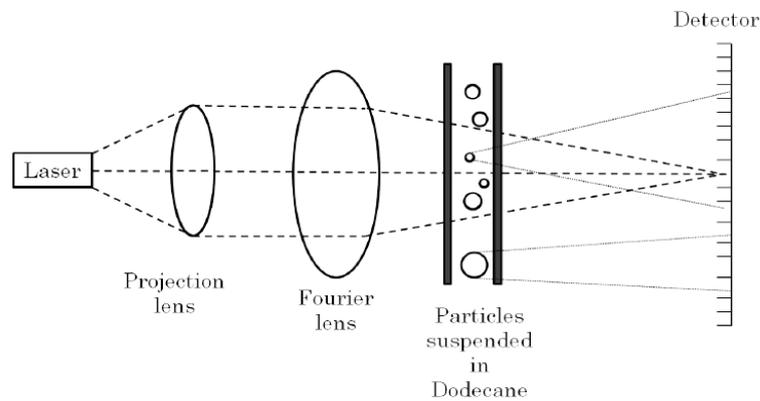


Figure 2.6 : Représentation schématique d’un dispositif de granulométrie laser [3].

La taille moyenne d’une particule déterminée grâce à cette méthode correspond au diamètre d’une sphère équivalente ayant le même volume que la particule. Les résultats obtenus permettent de définir la distribution de tailles de l’ensemble des particules analysées, qui associe à chaque diamètre mesuré le pourcentage volumique de gouttes qui le possèdent. Le mode de cette distribution de tailles, correspondant au diamètre pour lequel elle atteint son maximum en terme de pourcentage volumique, est également précisé et a été pris comme valeur de diamètre moyen au cours de ces travaux. De même, une valeur d’uniformité U de la distribution de tailles des gouttes est fournie par le logiciel d’analyse, correspondant à l’équation suivante :

$$U = \frac{1}{D(0,5)} \frac{\sum_{i=1}^N D_i^3 |D_i - D(0,5)|}{\sum_{i=1}^N D_i^3} \quad (2.1)$$

L’uniformité décrit la largeur de la distribution de tailles présentée et correspond à la moyenne normalisée des écarts par rapport au diamètre médian $D(0,5)$. Plus sa valeur est petite, plus la distribution de tailles des gouttes est étroite. Ce paramètre a ainsi été choisi pour définir la polydispersité de tailles des gouttes d’émulsion formulées.

II.2.1.2. Diffusion dynamique de la lumière (DLS)

La diffusion dynamique de la lumière (DLS pour *Dynamic Light Scattering*) est une technique optique de caractérisation permettant de déterminer la taille moyenne et la distribution de tailles de particules colloïdales dispersées dans un solvant. Elle est ici utilisée pour déterminer les dimensions moyennes des nanoparticules individuelles et des clusters en suspension. À la différence des résultats obtenus par microscopie ou diffraction des rayons X aux petits angles, la taille ici mesurée correspond au rayon hydrodynamique des particules. Dans le cas de nanoparticules chargées ou stabilisées par un ligand, cela signifie qu’il tient non seulement compte du cœur solide de ces dernières mais aussi de l’épaisseur de la couche ionique (dite d’hydratation) ou polymérique qui le recouvre, comme le montre la **Figure 2.7**.

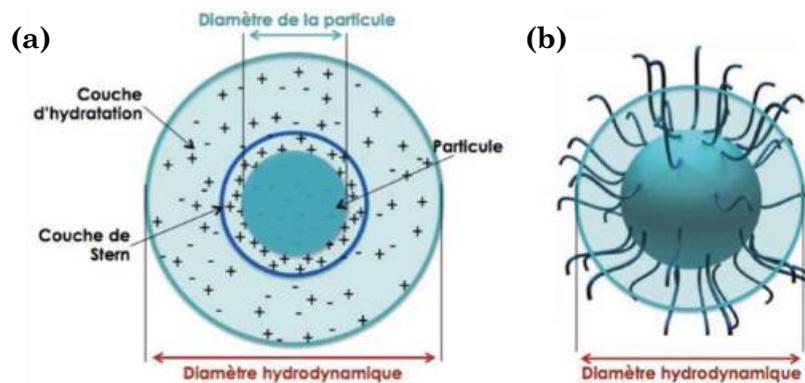


Figure 2.7 : Représentations schématiques du rayon hydrodynamique moyen de particules, prenant en compte (a) la couche d’hydratation d’une particule chargée et (b) l’écorce polymérique d’une particule stabilisée par un ligand [6].

Dans un solvant, les colloïdes en suspension subissent de façon continue des chocs avec les molécules du liquide qui les entoure. Ces collisions provoquent un mouvement désordonné et aléatoire des particules, nommé mouvement Brownien, qui provoque leur diffusion. La technique de DLS permet de mesurer le temps caractéristique de ce déplacement et de déterminer le coefficient de diffusion D des particules soumises au mouvement brownien, qui est lié à leur rayon hydrodynamique selon la relation de Stokes-Einstein :

$$D = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot R_h} \quad (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}) \quad (2.2)$$

où k_B est la constante de Boltzmann ($1.38 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$), T est la température (K), η est la viscosité du milieu liquide (Pa.s) et R_h est le rayon hydrodynamique moyen (m).

Les mesures de diffusion dynamique de la lumière ont été effectuées sur des suspensions aqueuses diluées de nanoparticules individuelles et sur des suspensions de clusters dispersés dans du dodécane, dilués 10x dans une huile silicone de viscosité $\eta = 350 \text{ mPa} \cdot \text{s}$. La technique

d’analyse implique d’illuminer ces suspensions avec une source laser monochromatique linéairement polarisée, de longueur d’onde $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ (HeNe). L’interaction de ce rayonnement avec les particules provoque alors une polarisation oscillante des électrons situés dans leur couche externe, qui émettent à leur tour un rayonnement électromagnétique dans toutes les directions de l’espace. Dans une suspension colloïdale, les ondes diffusées par l’ensemble des particules interfèrent, ce qui forme un motif d’interférence contenant des informations quantitatives sur la position spatiale des sources de diffusion. Les colloïdes étant soumis au mouvement brownien, leur position et donc le motif d’interférence de leur diffusion de lumière évolue en fonction du temps. C’est cette évolution qui est mesurée avec la technique de DLS, sous la forme de variations de fluctuations d’intensité de la lumière diffusée par les particules dans le temps. Ces fluctuations d’intensité de diffusion peuvent ensuite être directement reliées à la taille des particules, qui conditionne la vitesse avec laquelle elle peuvent se déplacer dans le liquide : les petites particules diffusent plus vite dans une suspension donnée que les grandes, donc leur intensité de diffusion fluctue plus rapidement dans le temps, comme montré par la **Figure 2.8**.

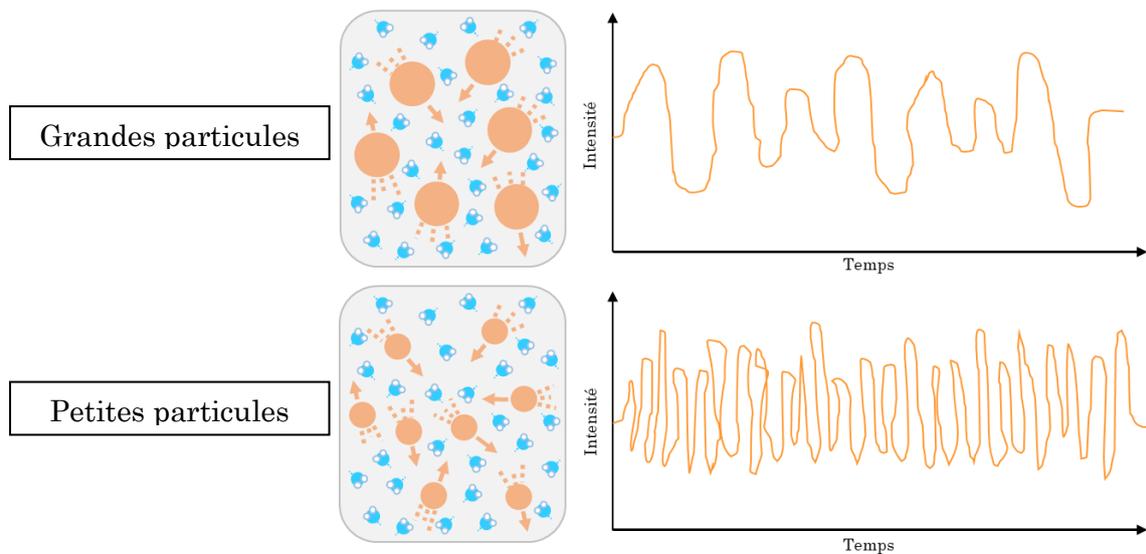


Figure 2.8 : Schéma illustrant les différences de fluctuations d’intensité de la lumière diffusée dans le temps entre des grandes particules et des petites particules dispersées dans un liquide.

Les fluctuations d’intensité de la lumière diffusée par les particules colloïdales dans le temps sont enregistrées à 25°C, l’aide d’un détecteur ALV monté sur un goniomètre permettant de le situer à différents angles θ par rapport au faisceau incident. Des mesures à $\theta = 90^\circ$ et 150° ont été effectuées pour les suspensions de nanoparticules individuelles, et à θ compris entre 30° et 150° , par pas de 20° , pour les suspensions de clusters. Trois mesures de 100 s sont réalisées pour chaque angle lorsque les nanoparticules isolées sont étudiées, et cinq mesures de 180 s sont effectuées pour chaque angle lors de l’étude des clusters. Les données récoltées sont ensuite analysées grâce à un corrélateur digital de tau multiple ALV 5000/EPP, qui permet d’analyser les fluctuations d’intensité de la lumière diffusée dans le temps en comparant celles détectées à

un temps t et à un temps légèrement ultérieur $t+\delta t$. Ceci permet l’obtention d’une courbe d’autocorrélation, comme montré par la **Figure 2.9**, qui représente l’évolution de cette corrélation sur tous les écarts δt . Cette dernière devient de moins en moins forte avec le temps, car les particules s’éloignent de plus en plus de leur position d’origine, et finit par disparaître à partir d’un intervalle de temps caractéristique τ_c .

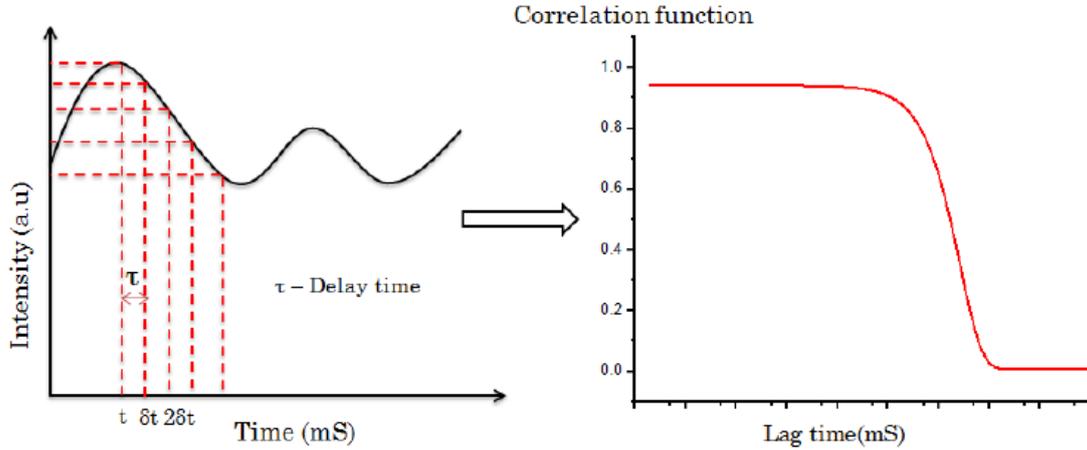


Figure 2.9 : A gauche, graphique représentant la fluctuation de l’intensité de la lumière diffusée par une particule en fonction du temps, dont le traitement des données permet d’obtenir, à droite, une courbe d’autocorrélation. Une corrélation parfaite correspond à $\gamma = 1$ et l’absence de corrélation à $\gamma = 0$ [3].

La courbe moyenne d’auto-corrélation obtenue à l’issue des 3 ou 5 mesures effectuées sur les dispersions colloïdales est décrite par une fonction exponentielle décroissante. Pour une suspension monodisperse de particules, son équation est :

$$G(\tau) = A + \beta \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_c}\right) = A + \beta \exp(-2q^2 D\tau) \quad (2.3)$$

où A est la ligne de base, β est un facteur instrumental, τ est l’intervalle de temps, τ_c est le temps de diffusion caractéristique des particules, D est le coefficient de diffusion des particules et q est le vecteur d’onde, qui est défini par l’équation suivante :

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (2.4)$$

où n est l’indice de réfraction du solvant, λ est la longueur d’onde de la source laser et θ est l’angle de diffusion.

Les nanoparticules individuelles et les clusters étudiés dans ces travaux étant polydisperses en taille, la détermination de leur rayon hydrodynamique moyen et de leur distribution de taille à partir de l’équation 2.3 n’est pas satisfaisante. L’utilisation de fonctions d’analyse permettant de décrire l’évolution de la courbe d’autocorrélation de ces divers colloïdes en tenant compte de leur polydispersité de tailles est donc nécessaire.

Les courbes d'autocorrélation des nanoparticules individuelles, obtenues à 90° et 150°, ont chacune fait l'objet d'un ajustement avec une fonction bi-exponentielle, dont l'équation est :

$$y = A + \beta_1 \exp(-2xt_1) + \beta_2 \exp(-2xt_2) \quad \text{avec } t_i = D_i q^2 \quad (2.5)$$

Cette fonction permet d'obtenir deux temps de diffusion caractéristiques t_i , donc deux valeurs de coefficient de diffusion D_i décrivant chacune une population de tailles de particules. La première, majoritaire, correspond aux nanoparticules individuelles et la seconde à de petits agrégats de dimensions plus élevées. Pour déterminer le rayon hydrodynamique moyen des nanoparticules isolées, un graphique représentant la valeur de t_i correspondant à cette population majoritaire en fonction de q^2 a été tracée puis ajustée avec une fonction linéaire. Comme $t_i = D_i q^2$, selon la loi (relation de dispersion) caractéristique du mouvement brownien en régime dilué, la pente de cette fonction correspond à une valeur moyenne du coefficient de diffusion de cette population de particules, qui, injectée dans la relation de Stokes-Einstein, permet d'estimer leur rayon hydrodynamique moyen.

Les courbes d'autocorrélation des dispersions de clusters, obtenues à 30°, 50°, 70°, 90°, 110°, 130° et 150° pour mieux tenir compte de leur polydispersité de tailles, ont quant à elles été ajustées avec une expansion de cumulants de second ordre [7] dont l'équation est la suivante :

$$I_2(t) = I_1^2(0) + I_1^2(0) \exp[-2K_1 t + K_2 t^2] \quad (2.6)$$

où $I_1^2(0)$ est le carré de la fonction de corrélation du champ électrique \mathbf{E} au temps $t = 0$, K_1 est le premier cumulant, correspondant à une fréquence de relaxation caractéristique, et K_2 est le second cumulant, représentant la déviation par rapport à une décroissance mono-exponentielle [8]. Après avoir traité chaque courbe d'autocorrélation avec cette fonction, il est possible de tracer les valeurs de K_1 obtenues en fonction de q^2 et d'ajuster les données avec une fonction linéaire dont la pente correspond au coefficient de diffusion D . Pour un système polydisperse, le coefficient de diffusion moyen $\langle D \rangle$ est rigoureusement défini par l'équation suivante :

$$\langle D \rangle = \frac{k_B T \langle R^5 \rangle}{6\pi\eta \langle R^6 \rangle} \quad (2.7)$$

où $\langle R^n \rangle$ est le moment d'ordre n de la distribution de tailles. Le second cumulant K_2 peut quant à lui être tracé en fonction de q^4 . Les données peuvent également être ajustées avec une fonction linéaire dont la pente est donnée par les expressions suivantes :

$$\frac{K_2}{q^4} = (\langle D^2 \rangle - \langle D \rangle^2) \quad (2.8.a)$$

$$\frac{K_2}{q^4} = \left(\frac{k_B T}{6\pi\eta} \right)^2 \frac{\langle R^4 \rangle \langle R^6 \rangle - \langle R^5 \rangle^2}{\langle R^6 \rangle^2} \quad (2.8.b)$$

Les clusters de nanoparticules élaborés ont une polydispersité de tailles qui est présumée suivre une fonction de distribution log-normale, dont la fonction de densité de probabilité $P(R)$ s'exprime selon l'équation suivante :

$$P(R) = \frac{1}{R\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\ln\left(\frac{R}{R_0}\right)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (2.9)$$

où R_0 est le rayon moyen des cluster et σ est l'écart-type de la distribution, dont les valeurs peuvent être déterminées en résolvant les équations 2.7 et 2.8 avec les moments de la distribution log-normale $\langle R^n \rangle$, qui s'expriment sous la forme :

$$\langle R^n \rangle = R_0^n \exp\left(\frac{n^2 \sigma^2}{2}\right) \quad (2.10)$$

Ainsi, en injectant 2.10 dans 2.7 et 2.8, les équations suivantes sont finalement obtenues et permettent de déterminer R_0 et σ à l'aide des pentes α et β des courbes $K_1 = \alpha \cdot q^2$ et $K_2 = \beta \cdot q^4$ préalablement tracées :

$$\frac{K_1}{q^2} = \langle D \rangle = \left(\frac{k_B T}{6\pi\eta} \right) \cdot \left(\frac{1}{R_0} \exp\left(\frac{-11}{2} \sigma^2\right) \right) \quad (2.11.a)$$

$$\frac{K_2}{q^4} = \left(\frac{k_B T}{6\pi\eta} \right)^2 \cdot (\exp(\sigma^2) - 1) \cdot \left(\frac{1}{R_0} \exp\left(\frac{-11}{2} \sigma^2\right) \right)^2 \quad (2.11.b)$$

Connaissant R_0 et σ , il est finalement possible de tracer la distribution de tailles des clusters, à l'aide de la fonction de densité de probabilité log-normale dont l'équation est donnée en 2.9.

II.2.1.3. Diffusion statique de la lumière résolue en angle et en polarisation (SLS)

La technique de diffusion statique de la lumière spectroscopique résolue en angle et en polarisation est utilisée afin de déterminer les variations spectrales des propriétés de diffusion de la lumière des clusters de nanoparticules plasmoniques dispersés dans du dodécane, et ainsi identifier leurs modes résonants. Par rapport à la technique de DLS, qui évalue les fluctuations temporelles de l'intensité de la lumière diffusée par les particules, la SLS mesure l'intensité de

diffusion absolue moyennée dans le temps. Deux types d’analyses ont été effectuées grâce à ce dispositif de mesure. La première vise à collecter la lumière diffusée par des clusters à un angle de diffusion $\theta = 90^\circ$ par rapport au faisceau incident et avec deux états de polarisation différents : un perpendiculaire (V) et un parallèle (H) au plan de diffusion. Ceci permet de distinguer les composantes dipolaires électriques / quadripolaire magnétique (V) et les composantes dipolaire magnétique / quadripolaire électrique (H) de la lumière diffusée par les colloïdes. Le second type d’analyse effectué sur ces particules consiste à collecter la lumière qu’elles diffusent à travers une plus large gamme d’angles de diffusion : $20^\circ < \theta < 160^\circ$. L’objectif est ici d’étudier l’aspect directionnel de cette diffusion de lumière.

La **Figure 2.10** donne une représentation schématique du dispositif expérimental utilisé pour l’étude par SLS des clusters. Il comporte tout d’abord une source laser blanche super continuum (SuperK EXB-6, doté d’un filtre UV-visible SuperK Split de *NKT Photonics*), qui délivre un faisceau lumineux couvrant la gamme de longueurs d’onde 400 – 850 nm. Le faisceau est polarisé linéairement par un premier polariseur (P1) puis le plan de polarisation linéaire de cette lumière incidente est modifié grâce à une lame demi-onde superachromatique, montée sur un support de rotation. L’angle de cette polarisation incidente est noté φ . La polarisation de la lumière diffusée par les particules est sélectionnée par un polariseur (P2) Glan-Taylor (*Thorlabs* GL10-A) perpendiculairement ou parallèlement au plan de diffusion. Ce dernier étant défini par le faisceau incident et le faisceau diffusé, il s’agit donc d’un plan parallèle à la table. La lumière diffusée est collectée à travers une fibre équipée d’un collimateur (NA = 0.25), montée sur un goniomètre qui permet de faire varier l’angle de détection de 20° à 160° , puis analysée par un spectrophotomètre (*Hamamatsu* C10083CA). Les mesures sont effectuées sur des suspensions diluées de clusters ($\approx 10^9 - 10^{10}$ particules.L⁻¹).

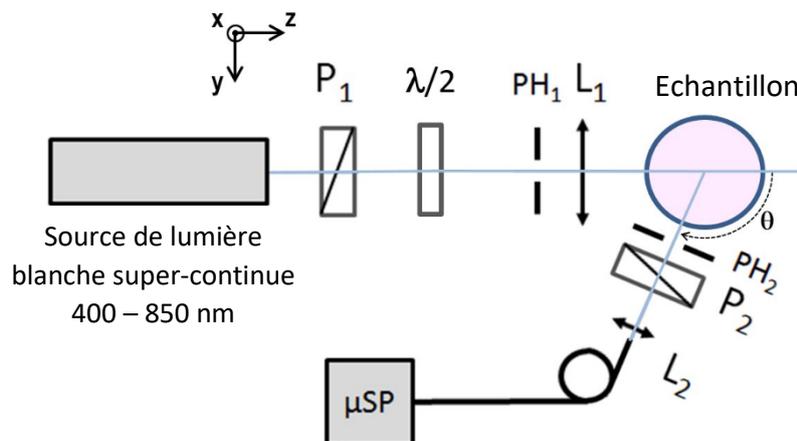


Figure 2.10 : Représentation schématique du dispositif de diffusion statique de la lumière résolue en angle et en polarisation. P1 et P2 sont les polariseurs large bande ; PH1 et PH2 sont des pinholes ; L1 et L2 sont des lentilles ; θ est l’angle de diffusion, variant de 20° à 160° ; μ SP est le spectrophotomètre.

Les premières études visant à analyser les propriétés de diffusion de la lumière des clusters, à travers tout le spectre visible, ont été effectuées à un angle de diffusion $\theta = 90^\circ$. Le

champ incident E_i qui se propage le long de l'axe z est alors linéairement polarisé dans le plan (x,y) , à un angle $\frac{\pi}{2} - \varphi$ par rapport au plan de diffusion (y,z) . La lumière diffusée par les clusters est collectée dans deux polarisations différentes, l'une parallèle ($E_{//d}$) et l'autre perpendiculaire ($E_{\perp d}$) au plan de diffusion. La relation entre le champ incident et le champ diffusé dans ces deux états de polarisation peut être exprimée avec le formalisme d'une matrice de l'amplitude de diffusion ^[9] :

$$\begin{pmatrix} E_{//d} \\ E_{\perp d} \end{pmatrix} = \frac{e^{ikr}}{-ikr} \begin{pmatrix} S_2(\theta, \varphi) & S_4(\theta, \varphi) \\ S_3(\theta, \varphi) & S_1(\theta, \varphi) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_i \cos \varphi \\ E_i \sin \varphi \end{pmatrix} \quad (2.12)$$

où les S_j sont les coefficients de la matrice de diffusion, qui sont fonction de θ et φ , k représente le vecteur d'onde et r est la distance séparant le point où les valeurs des composantes $E_{//d}$ et $E_{\perp d}$ sont déterminées et le diffuseur. Dans le cas de diffuseurs isotropes, ce que nous supposons correspondre aux clusters étudiés, les S_j ne dépendent pas de φ et les termes non diagonaux S_3 et S_4 sont nuls ^[10].

Le champ diffusé correspond à la superposition de modes normaux d'ordre n , caractérisés par les coefficients de Mie a_n et b_n . De ce fait, les coefficients de diffusion des clusters S_1 et S_2 peuvent s'exprimer sous la forme suivante :

$$S_1 = \sum_n \frac{2n+1}{n(n-1)} (a_n \pi_n + b_n \tau_n) \quad (2.13.a)$$

$$S_2 = \sum_n \frac{2n+1}{n(n-1)} (a_n \tau_n + b_n \pi_n) \quad (2.13.b)$$

où π_n et τ_n sont des fonctions de $\cos \theta$ permettant de décrire la variation des coefficients S_j avec l'angle de diffusion. Elles s'expriment de la façon suivante, où $\mu = \cos \theta$:

$$\pi_n = \frac{2n-n}{n-1} \mu \pi_{n-1} - \frac{n}{n-1} \pi_{n-2} \quad (2.14.a)$$

$$\tau_n = n \mu \pi_n - (n+1) \pi_{n-1} \quad (2.14.b)$$

Les premières solutions de l'équation **2.14.a**, correspondant aux valeurs 0 et 1 de n et permettant de résoudre les équations **2.14** d'ordres n supérieurs, sont $\pi_0 = 0$ et $\pi_1 = 1$ ^[9].

Si les particules étudiées ne sont pas trop grandes devant la longueur d'onde, leur diffusion peut être décrite uniquement par le rayonnement de leurs dipôles électrique (a_1) et magnétique (b_1) et de leurs quadripôles électrique (a_2) et magnétique (b_2). Cette approximation

semble valable dans le cas des clusters étudiés puisque, notamment, la contribution des multipôles d'ordres plus élevés est de faible intensité voire absente de leurs spectres d'absorption UV-visible expérimentaux et des simulations réalisées pour des clusters de taille et de fraction volumique similaires. Ainsi, en fixant la limite $n \leq 2$ et en résolvant les équations **2.14.a** et **2.14.b**, il est possible de réduire les coefficients S_1 et S_2 aux expressions suivantes :

$$S_1(90^\circ) \approx \frac{3}{2} a_1 - \frac{5}{2} b_2 \quad (2.15.a)$$

$$S_2(90^\circ) \approx \frac{3}{2} b_1 - \frac{5}{2} a_2 \quad (2.15.b)$$

Ces deux coefficients contribuent finalement à l'expression des intensités mesurées à $\theta = 90^\circ$, pour des diffuseurs isotropes, le long des polarisations perpendiculaire et parallèle, de la façon suivante ^[11,12] :

$$I_{\perp d}(\lambda) = I_0(\lambda) n_c \frac{|S_1(90^\circ)|^2}{k^2} \delta\Omega T_c(\lambda) g(\lambda, \delta\Omega) \sin^2\varphi = A_{VV \text{ clusters}}(\lambda) \sin^2\varphi \quad (2.16.a)$$

$$I_{//d}(\lambda) = I_0(\lambda) n_c \frac{|S_2(90^\circ)|^2}{k^2} \delta\Omega T_c(\lambda) g(\lambda, \delta\Omega) \cos^2\varphi = A_{VH \text{ clusters}}(\lambda) \cos^2\varphi \quad (2.16.b)$$

où $I_0(\lambda)$ est l'irradiance spectrale de la source, n_c est le nombre de clusters présents dans le volume diffusant (particules.L⁻¹), $\delta\Omega$ est l'angle solide de la fenêtre de détection, $T_c(\lambda)$ est la transmission spectrale de la suspension de clusters et $g(\lambda, \delta\Omega)$ est une fonction d'appareil inconnue qui caractérise la sensibilité spectrale du détecteur et la transmission ou la réflexion spectrale de tous les éléments optiques du montage.

La mesure expérimentale de ces deux intensités, collectées dans les polarisations verticale et horizontale, s'effectue à un angle de diffusion de 90° en faisant varier l'angle de polarisation incident φ par pas de 10° pour chaque longueur d'onde comprise entre 400 et 850 nm. Un exemple de graphique représentant les résultats de ce type d'analyse est présenté en **Figure 2.11 (a)**. Il s'agit des intensités de diffusion collectées en polarisation parallèle (en rouge) et perpendiculaire (en noir) à $\lambda = 550$ nm d'une suspension de clusters de nanoparticules d'argent, en fonction de φ . Un léger décalage des données y est observé en abscisse, puisque les positions des valeurs maximales et minimales d'intensité se situent à $\varphi - 20^\circ$ par rapport à la théorie. Ceci s'explique par le fait que la position du support de la lame demi-onde permettant de définir la valeur de φ se situe bien à 0° au début de l'expérience mais pas la lame elle-même, qui est légèrement décalée par rapport à l'axe du support. Les données d'intensité enregistrées sont ajustées, pour chaque longueur d'onde, avec les fonctions suivantes :

$$I_{\perp d}^{exp} = B_{VV} + A_{VV} \sin^2 \varphi \quad (2.17.a)$$

$$I_{//d}^{exp} = B_{VH} + A_{VH} \cos^2 \varphi \quad (2.17.b)$$

afin d'extraire, tout d'abord, un bruit de fond B , identique pour les deux fonctions et qui n'excède pas quelques pourcents de l'intensité A_{VV} ($\approx 6\%$ au maximum sur la gamme de longueurs d'onde étudiée). Ceci valide l'hypothèse selon laquelle les clusters sont des diffuseurs isotropes [11,12]. Les valeurs de A_{VV} et A_{VH} aussi extraites de cet ajustement et déterminées pour chaque λ sont ensuite normalisées à l'aide d'une référence, qui est ici une dispersion aqueuse de nano-sphères de polystyrène de rayon $R = 52$ nm. Cette normalisation s'effectue en divisant les intensités de diffusion mesurées pour les dispersions de clusters, dans les deux polarisations, par l'intensité de diffusion mesurée pour la référence dans la polarisation verticale, $I_{\perp d,ref}(\lambda)$. En effet, à l'angle de diffusion $\theta = 90^\circ$, le polystyrène ne présente aucun mode de résonance dipolaire magnétique (selon la théorie de Mie). Une équation similaire à celle donnée en **2.16.a** exprime $I_{\perp d,ref}(\lambda)$:

$$I_{\perp d,ref}(\lambda) = I_0(\lambda) n_{ref} \sigma_{VV ref}(\lambda) \delta\Omega T_{ref}(\lambda) g(\lambda, \delta\Omega) \sin^2 \varphi = A_{VV ref}(\lambda) \sin^2 \varphi \quad (2.18)$$

où n_{ref} est le nombre de particules de polystyrène présentes dans le volume diffusant (particules.L⁻¹), $T_{ref}(\lambda)$ est la transmission spectrale de la suspension de référence et $\sigma_{VV ref}(\lambda)$ est la section efficace de diffusion différentielle du polystyrène. Comme les dispersions de clusters et la dispersion de référence sont analysées dans les mêmes conditions expérimentales, les valeurs de $I_0(\lambda)$, $\delta\Omega$ et $g(\lambda, \delta\Omega)$ sont les mêmes pour les clusters et pour la référence. Ainsi, la division des équations **2.16.a** et **2.16.b.**, exprimant l'intensité de diffusion d'une dispersion de clusters, par l'équation **2.18** exprimant celle de la référence, donne :

$$\frac{A_{VV clusters}(\lambda)}{A_{VV ref}(\lambda)} = \frac{n_c}{n_{ref}} \cdot \frac{T_c(\lambda)}{T_{ref}(\lambda)} \cdot \frac{\sigma_{VV}(\lambda)}{\sigma_{VV ref}(\lambda)} \quad (2.19.a)$$

$$\frac{A_{VH clusters}(\lambda)}{A_{VV ref}(\lambda)} = \frac{n_c}{n_{ref}} \cdot \frac{T_c(\lambda)}{T_{ref}(\lambda)} \cdot \frac{\sigma_{VH}(\lambda)}{\sigma_{VV ref}(\lambda)} \quad (2.19.b)$$

Puisque l'échantillon de référence est un latex monodisperse de matériau connu, il est possible d'identifier sa section efficace expérimentale à celle théorique $\sigma_{VV th ref}(90^\circ, \lambda)$ calculée à partir de la théorie de Mie pour $\theta = 90^\circ$. Les sections efficaces différentielles de diffusion des clusters (σ_{VV} et σ_{VH}) sont alors données pour $\theta = 90^\circ$ par [11,12] :

$$\sigma_{VV}(\lambda) = \frac{|S_1(90^\circ)|^2}{k^2} = \frac{n_{ref}}{n_c} \cdot \frac{T_{ref}(\lambda)}{T_c(\lambda)} \cdot \frac{A_{VV clusters}(\lambda)}{A_{VV ref}(\lambda)} \cdot \sigma_{VV th ref}(\lambda) \quad (2.20.a)$$

$$\sigma_{VH}(\lambda) = \frac{|S_2(90^\circ)|^2}{k^2} = \frac{n_{ref}}{n_c} \cdot \frac{T_{ref}(\lambda)}{T_c(\lambda)} \cdot \frac{A_{VH clusters}(\lambda)}{A_{VV ref}(\lambda)} \cdot \sigma_{VV th ref}(\lambda) \quad (2.20.b)$$

où le rapport $T_{ref}(\lambda) / T_c(\lambda)$ est approximé à la constante 1 puisque les dispersions analysées sont très diluées et que leur transmission est dominée par le solvant. Les sections efficaces de diffusion différentielle des dispersions de clusters (en $\text{nm}^2 \cdot \text{sr}^{-1}$, où sr = stéradian), à l'angle $\theta = 90^\circ$, ainsi que leur rapport $\sigma_{VH} / \sigma_{VV}$ peuvent finalement être tracés en fonction de λ , comme montré par les **Figures 2.11 (b) et (c)**.

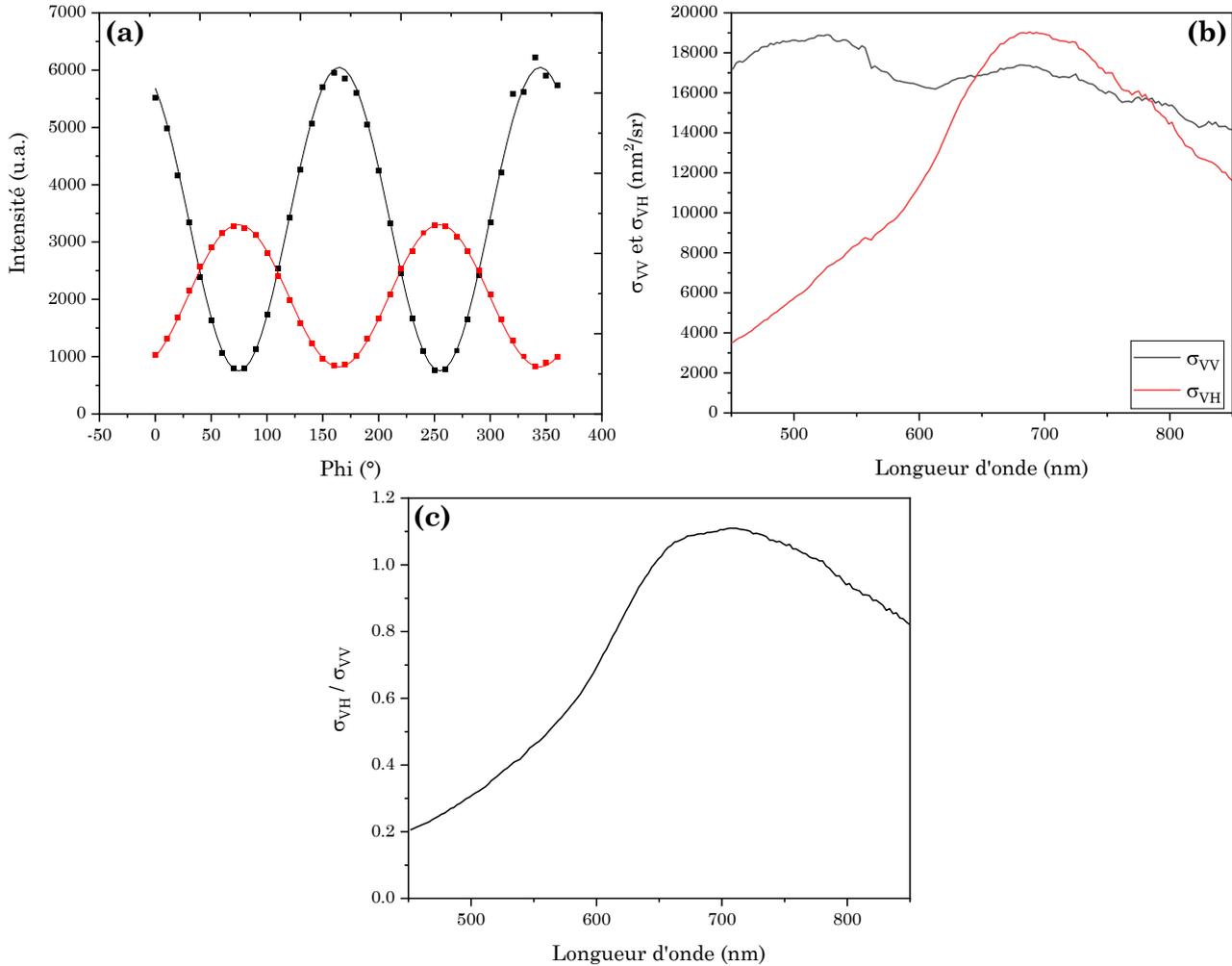


Figure 2.11 : (a) Intensité de la lumière diffusée par des clusters d'argent, polarisée parallèlement au plan de diffusion (carrés rouges) et perpendiculairement au plan de diffusion (carrés noirs) en fonction de l'angle de polarisation du faisceau incident φ , à la longueur d'onde $\lambda = 550 \text{ nm}$ et à un angle de diffusion $\theta = 90^\circ$. Les lignes sont les courbes théoriques des fonctions $B_{VH} + A_{VH} \sin^2\varphi$ (ligne rouge) et $B_{VV} + A_{VV} \cos^2\varphi$ (ligne noire). (b) Valeurs expérimentales de σ_{VV} (section efficace de diffusion en polarisation perpendiculaire au plan de diffusion) et de σ_{VH} (section efficace de diffusion en polarisation parallèle au plan de diffusion), en fonction de la longueur d'onde λ , à $\theta = 90^\circ$, d'une suspension de clusters de nanoparticules d'argent. (c) Rapport expérimental σ_{VH}/σ_{VV} en fonction de la longueur d'onde λ , à $\theta = 90^\circ$, pour cette même suspension.

Les mesures effectuées à l'angle de diffusion $\theta = 90^\circ$ permettent généralement d'indiquer la présence d'un mode de résonance dipolaire magnétique, qui apparaît dans les graphiques représentant σ_{VH} en fonction de λ . Lorsque ce dernier se situe dans la même gamme de longueurs d'onde que le mode de résonance dipolaire électrique des clusters, visible dans la courbe représentant σ_{VV} en fonction de λ , et que ces deux modes possèdent des amplitudes similaires, alors les clusters étudiés peuvent être supposés correspondre à des résonateurs de Huygens, respectant la première condition de Kerker : $a_1 = b_1$. Pour vérifier le caractère directionnel de

la diffusion de lumière associé à cette condition, une nouvelle stratégie de mesure mettant en jeu le montage de SLS a été mise en place. Elle consiste à collecter la lumière émise par les clusters à plusieurs angles de diffusion, compris entre 20° et 160° , par pas de 5° . Ceci permet de vérifier si une direction préférentielle de diffusion (vers l'avant entre 20° et 90° ; vers l'arrière entre 90° et 160°) est présente. Aucune mesure n'a pu être effectuée à $\theta < 20^\circ$ à cause de la forte influence du faisceau direct, ni à $\theta > 160^\circ$, en raison des limites du montage.

Avant d'effectuer ces mesures, l'alignement du faisceau laser sur l'axe du goniomètre a d'abord été vérifié, en utilisant la dispersion de référence. Ainsi, le rapport A_{VH}/A_{VV} des intensités de diffusion de ces particules a été mesuré en fonction de l'angle de diffusion θ . Il doit suivre une fonction simple, extraite de la théorie de Mie :

$$\frac{A_{VH}}{A_{VV}} = \cos^2\theta \quad (2.21)$$

La **Figure 2.12** montre la bonne concordance entre le rapport expérimental A_{VH}/A_{VV} issu de l'analyse des nanoparticules de polystyrène et la fonction théorique $\cos^2\theta$.

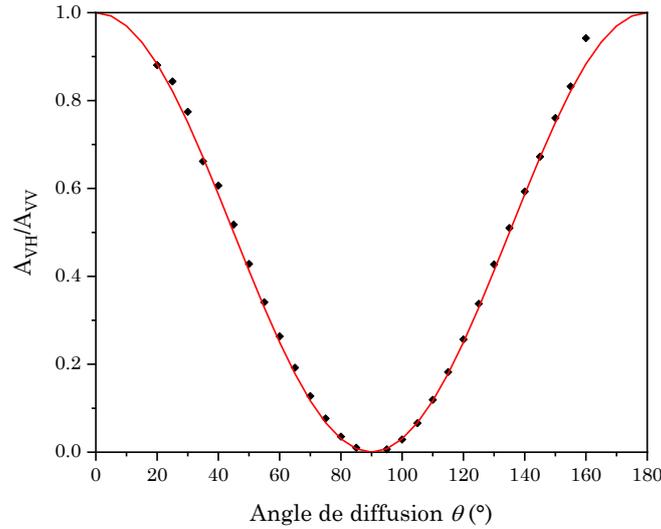


Figure 2.12 : Valeurs expérimentales du rapport A_{VH}/A_{VV} de nano-sphères de polystyrène (losanges noirs) et courbe théorique de la fonction $\cos^2\theta$ (ligne rouge) en fonction de l'angle de diffusion θ .

Une fois cette vérification effectuée, les intensités de diffusion des clusters pour les deux états de polarisation $I_{\perp d}(\varphi, \theta)$ et $I_{\parallel d}(\varphi, \theta)$ sont mesurées pour toutes les valeurs de longueur d'onde λ (400-850 nm), aux angles de diffusion θ compris dans la gamme $20^\circ - 160^\circ$, par pas de 5° . Ces données sont ensuite ajustées à l'aide des équations suivantes ^[11,12] :

$$I_{\perp d}(\varphi, \theta, \lambda) = B_{VV} + A_{VV}(\theta, \lambda) \sin^2(\varphi + \varphi_{0, \text{setup}}) \quad (2.22.a)$$

$$I_{\parallel d}(\varphi, \theta, \lambda) = B_{VH} + A_{VH}(\theta, \lambda) \cos^2(\varphi + \varphi_{0, \text{setup}}) \quad (2.22.b)$$

où B , le bruit de fond, est faible et permet de confirmer l'isotropie de la diffusion des clusters. Ces ajustements permettent ainsi d'extraire les valeurs de A_{VV} et A_{VH} des clusters pour chaque longueur d'onde, dont les expressions sont les suivantes ^[11,12] :

$$A_{VV \text{ clusters}}(\theta, \lambda) = I_0(\lambda) n_c \delta\Omega T_c(\lambda) g(\lambda, \delta\Omega) \sigma_{VV \text{ clusters}}(\lambda, \theta) \quad (2.23.a)$$

$$A_{VH \text{ clusters}}(\theta, \lambda) = I_0(\lambda) n_c \delta\Omega T_c(\lambda) g(\lambda, \delta\Omega) \sigma_{VH \text{ clusters}}(\lambda, \theta) \quad (2.23.b)$$

où $\sigma_{VV \text{ clusters}}$ et $\sigma_{VH \text{ clusters}}$ sont les sections efficaces différentielles (c'est-à-dire pour un angle donné) de diffusion des clusters, exprimées en $\text{nm}^2 \cdot \text{sr}^{-1}$, en polarisation verticale et horizontale, respectivement.

La même analyse est menée sur la dispersion de référence : l'intensité de diffusion des particules de polystyrène, en polarisation verticale, est mesurée pour toutes les valeurs de λ aux angles de diffusion compris entre 20° et 160° par pas de 5° . Les données sont ensuite ajustées à l'aide de la fonction donnée en **2.22.a**, ce qui permet d'extraire la valeur de $A_{VV \text{ ref}}(\theta, \lambda)$:

$$A_{VV \text{ ref}}(\theta, \lambda) = I_0(\lambda) n_{ref} \delta\Omega T_{ref}(\lambda) g(\lambda, \delta\Omega) \sigma_{VV \text{ ref}}(\lambda, \theta) \quad (2.24)$$

De la même manière que pour les analyses effectuées à $\theta = 90^\circ$, les données d'intensité des dispersions de clusters sont normalisées avec celles de l'intensité diffusée par la suspension de référence en polarisation verticale, ce qui permet d'éliminer des équations **2.23** les paramètres inconnus $I_0(\lambda)$, $\delta\Omega$ et $g(\lambda, \delta\Omega)$. La division des équations **2.23.a** et **2.23.b** par l'équation **2.24** permet ainsi d'extraire les sections efficaces de diffusion des clusters qui, en approximant le rapport $T_{ref}(\lambda) / T_c(\lambda)$ comme étant égal à 1 et en utilisant les valeurs calculées de $\sigma_{VV \text{ th ref}}(\theta, \lambda)$, s'expriment :

$$\sigma_{VV \text{ clusters}}(\theta, \lambda) = \frac{n_{ref}}{n_c} \cdot \frac{A_{VV \text{ clusters}}(\theta, \lambda)}{A_{VV \text{ ref}}(\theta, \lambda)} \cdot \sigma_{VV \text{ th ref}}(\theta, \lambda) \quad (2.25.a)$$

$$\sigma_{VH \text{ clusters}}(\theta, \lambda) = \frac{n_{ref}}{n_c} \cdot \frac{A_{VH \text{ clusters}}(\theta, \lambda)}{A_{VV \text{ ref}}(\theta, \lambda)} \cdot \sigma_{VV \text{ th ref}}(\theta, \lambda) \quad (2.25.b)$$

Les données extraites des équations **2.25** permettent finalement de tracer les graphiques en couleurs présentant la section efficace de diffusion totale $\sigma_{VV} + \sigma_{VH}$ des clusters en fonction de la longueur d'onde et de l'angle de diffusion. Elles permettent aussi d'obtenir les graphiques polaires mettant en avant le caractère directionnel de cette diffusion de lumière, en représentant $\sigma_{VV} + \sigma_{VH}$ en fonction de θ pour une longueur d'onde donnée. Cet aspect

directionnel de la diffusion de lumière des clusters a également été analysé à l'aide d'un paramètre d'asymétrie nommé g . Ce dernier est calculé de la façon suivante ^[9] :

$$g = \frac{\sum_{20}^{160} (A_{VV} + A_{VH}) \sin \theta \cos \theta}{\sum_{20}^{160} (A_{VV} + A_{VH}) \sin \theta} \quad (2.26)$$

Etant donné que la valeur de $\cos \theta$ est positive pour $\theta < 90^\circ$, le signe de cette somme indique le degré de diffusion vers l'avant : si $g = 0$, la diffusion est isotrope ; si $g > 0$, la diffusion est de façon prédominante vers l'avant ; si $g < 0$, la diffusion est de façon prédominante vers l'arrière.

Finalement, l'efficacité de diffusion des clusters, $Q_{diff}(\lambda)$ a également été estimée à partir des valeurs de $\sigma_{VV} + \sigma_{VH}$. L'efficacité est définie comme l'intégration de la section efficace de diffusion sur toutes les directions, divisée par la section géométrique de l'objet :

$$Q_{diff}(\lambda) = \frac{\int (\sigma_{VV} + \sigma_{VH}) d\Omega}{\pi R^2} \quad (2.27.a)$$

où πR^2 est la section géométrique de l'objet et $d\Omega$ est l'incrément d'angle solide pour l'intégration. Cette efficacité peut expérimentalement être estimée en calculant :

$$Q_{diff,exp}(\lambda) = \frac{\pi \sum_{20}^{160} (\sigma_{VV} + \sigma_{VH}) \sin(\theta) \cdot \delta\theta}{\pi R_0^2} \quad (2.27.b)$$

où R_0 est le rayon moyen des clusters et $\delta\theta$ représente le pas de la mesure (5°). Il s'agit ici d'intégrer, pour chaque longueur d'onde, l'aire présente sous la courbe représentant $\sigma_{VV} + \sigma_{VH}$ en fonction de θ , comme illustré par la **Figure 2.13**.

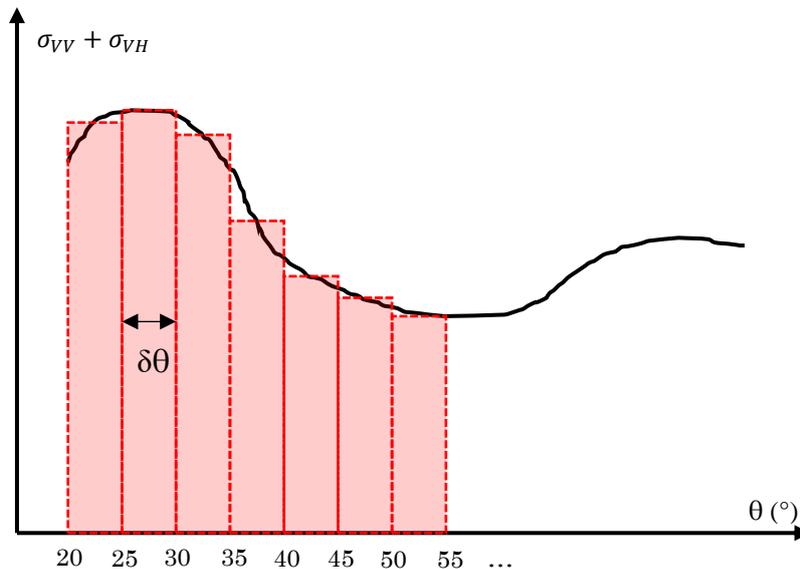


Figure 2.13 : Représentation schématique du mode de calcul, par intégration des données expérimentales, de l'efficacité de diffusion Q_{diff} de clusters de particules pour une longueur d'onde donnée.

Cette somme est ensuite divisée par la section géométrique des clusters, ce qui permet d’évaluer leur capacité à interagir avec la lumière dans une section plus grande que leur dimension géométrique. Toutefois, aucune mesure n’ayant été faite pour $\theta < 20^\circ$ et $\theta > 160^\circ$, les valeurs calculées de Q_{diff} à partir des données expérimentales sont sous-estimées par rapport à l’efficacité réelle des clusters étudiés.

II.2.2. Techniques spectroscopiques

II.2.2.1. Spectroscopie d’absorbance UV-visible

Les dispersions de nanoparticules individuelles ainsi que les dispersions finales de clusters ont chacune été étudiées par spectroscopie d’absorbance UV-visible. Cette technique permet d’obtenir des informations concernant les propriétés optiques de ces colloïdes, de même qu’une estimation de la concentration en nanoparticules des dispersions initiales utilisées. Elle repose sur la mesure de l’atténuation d’un faisceau lumineux, situé dans la partie UV-visible du spectre optique, après avoir traversé un échantillon. Les analyses sont effectuées à l’aide d’un spectromètre UV-Visible Jasco V-730, dans la gamme de longueurs d’onde 250 – 800 nm. Les dispersions étudiées sont placées dans des cuves en quartz de longueur $l = 1$ cm. La référence est une cellule de solvant pur : eau ultra pure pour les dispersions de nanoparticules individuelles, dodécane pour les suspensions de clusters.

L’étude des suspensions de nanoparticules individuelles par spectroscopie d’absorption UV-visible permet tout d’abord de localiser la position en longueur d’onde de leur pic de résonance plasmonique. Ce dernier correspond au mode de résonance dipolaire électrique des nanoparticules, qui se situe dans le domaine du visible pour les nano-sphères d’argent et d’or étudiées ($R = 12$ nm et 6.5 nm, respectivement). Il résulte de la résonance de leur forte polarisation lorsqu’elles interagissent avec une onde électromagnétique incidente, liée à l’oscillation de leurs électrons de conduction. La position et la largeur de ce pic dépendent de divers facteurs géométriques propres aux particules (forme, taille) mais aussi de leur nature chimique et de celle de leur environnement. La **Figure 2.14** montre deux spectres d’absorbance UV-visible normalisée, issus de l’étude d’une dispersion de nanoparticules d’argent (**a**) et d’or (**b**). Les données relatives aux nano-sphères d’argent présentent un pic de résonance relativement étroit et dont le maximum se situe à $\lambda = 403$ nm, alors que celles issues de l’analyse de nano-sphères d’or montrent un pic plus élargi, dont le maximum se situe à $\lambda = 522$ nm.

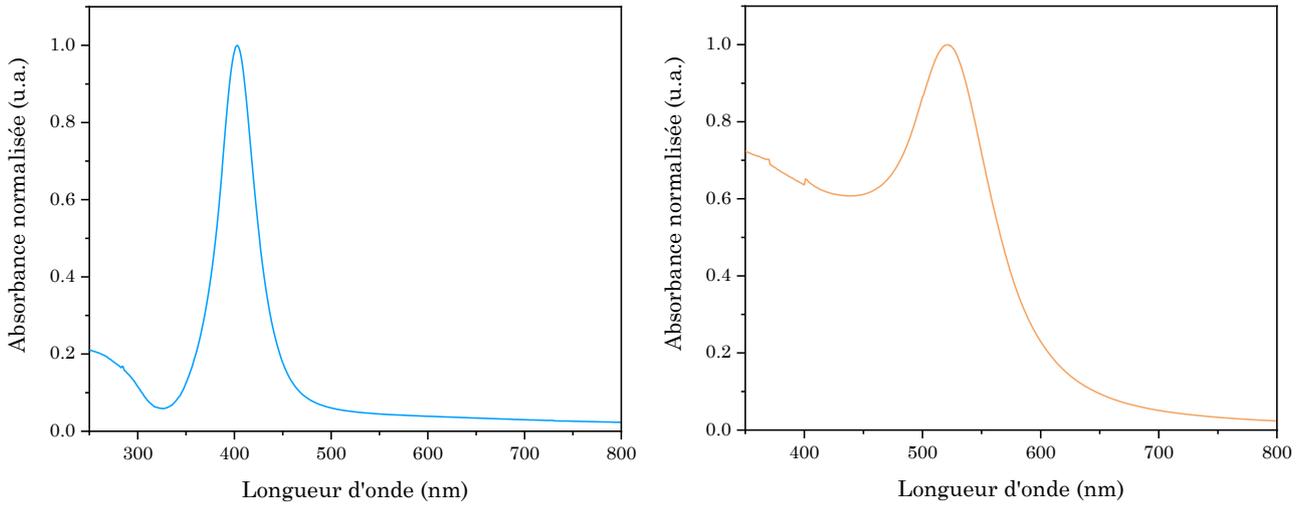


Figure 2.14 : Spectres d'absorbance UV-visible normalisée (a) d'une dispersion aqueuse de nano-sphères d'argent stabilisées par du PVP et de rayon $R = 12$ nm ; (b) d'une dispersion aqueuse de nano-sphères d'or stabilisées par du PEG et de rayon $R = 6.5$ nm.

Par ailleurs, les mesures de spectroscopie d'absorbance UV-visible effectuées sur les dispersions initiales permettent également d'estimer leur concentration en nanoparticules. Pour les dispersions de nanoparticules d'or, leur concentration est déterminée par l'utilisation de la loi de Beer-Lambert :

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = C.l.\varepsilon \quad (2.28)$$

où A est l'absorbance, I_0 et I sont respectivement les intensités de la lumière incidente et transmise, C est la concentration en or (mol.L^{-1}), l est le trajet optique (cm) et ε est le coefficient d'absorption molaire ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). Pour déterminer la concentration en or, l'absorbance A a été relevée à 400 nm puis divisée par le produit $l.\varepsilon$, égal à $2.4 \times 10^3 \text{ L.mol}^{-1}$ [13].

Pour les dispersions initiales de nanoparticules d'argent, leur fraction volumique $\Phi_{i \text{ exp}}$ est déterminée par un ajustement des données expérimentales avec une courbe issue de la théorie de Mie. Un calculateur en ligne, utilisant les constantes optiques de Palik et édité par Lucien Saviot [14], a été utilisé pour calculer, en fonction de λ , la section efficace d'extinction théorique de nano-sphères d'argent, de rayon $R = 12$ nm et placées dans l'eau ($n = 1.33$). Les données expérimentales de la section efficace d'extinction σ_{ext}^{exp} (nm^2) des nanoparticules sont quant à elles obtenues à partir de l'équation suivante :

$$\sigma_{ext}^{exp}(\lambda) = \frac{A(\lambda).ln10.V_{Ag NP}}{l.\Phi_{i \text{ exp}}} \quad (2.29)$$

où $A(\lambda)$ est l'absorbance expérimentale des nanoparticules (ici égale à leur extinction, étant donné leur taille très inférieure à la longueur d'onde), $V_{Ag NP}$ est le volume d'une nanoparticule

(nm^3) et l est le trajet optique (nm). $\Phi_{i\text{exp}}$ est estimée en faisant varier sa valeur jusqu’à ce que les courbes expérimentales et théoriques se superposent, notamment dans la partie UV du spectre où la réponse des particules n’est pas supposée dépendre de leur dispersité de tailles [15].

Finalement, l’étude par spectroscopie UV-visible des clusters denses de nanoparticules permet de déterminer la position et le nombre de modes de résonance qu’ils présentent, correspondant au nombre de pics/bosses observés. Par ailleurs, la comparaison des spectres obtenus avec ceux issus de la simulation des parties réelles des coefficients de Mie de clusters de taille et densité identiques peut permettre d’identifier la nature de chacun de ces modes (dipolaire électrique et magnétique, quadripolaire électrique, etc.).

II.2.2.2. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une méthode de caractérisation non destructive, permettant de déterminer la composition moléculaire d’un échantillon. Elle repose sur l’interaction entre les photons d’une source monochromatique et les composants moléculaires de la matière, qui provoque une diffusion inélastique de la lumière avec un décalage de fréquence appelé « effet Raman ». Celui-ci est spécifique des molécules présentes puisqu’il est causé par leurs modes vibrationnels caractéristiques. Cette diffusion peut être de deux types, comme illustré en **Figure 2.15** : les photons diffusés ont soit une énergie plus faible (Raman Stokes) soit plus forte (Raman anti-Stokes) que les photons incidents. Une diffusion de Rayleigh, élastique, a également lieu lorsqu’un échantillon est étudié en spectroscopie Raman, mais son analyse n’est pas l’objet des mesures effectuées.

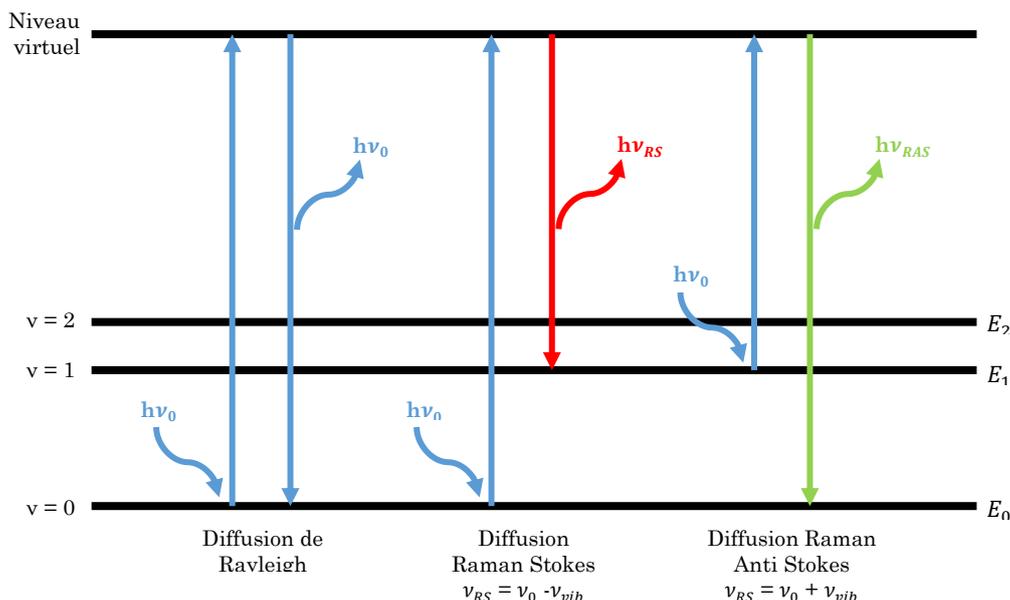


Figure 2.15 : Diagramme des niveaux d’énergie impliqués dans la diffusion Rayleigh, la diffusion Raman Stokes et la diffusion Raman Anti Stokes. ν_0 est la fréquence de la lumière incidente, h est la constante de Planck.

Les analyses de spectroscopie Raman ont été menées sur des gouttes séchées de dispersions de nanoparticules individuelles d’argent (déposées sur une lamelle de microscope) à l’aide d’un spectromètre Horiba Scientific Xplora, couplé à un microscope confocal Olympus BX41 muni d’un objectif 50x (NA = 0.75). Pour chaque échantillon, une dizaine de mesures ont été réalisées, sur différentes zones. Pour chacune d’elles, les données enregistrées correspondent au spectre moyen de deux analyses de 35s, effectuées dans la gamme de nombres d’ondes [100 – 3500 cm^{-1}] correspondant au domaine optique infrarouge. Le faisceau incident est généré par un laser YAG ($\lambda = 532 \text{ nm}$ et $P = 12 \text{ mW}$) utilisé à 10% de sa puissance maximale. Les données sont collectées sur un détecteur CDD après que le faisceau diffusé ait été séparé en différentes longueurs d’onde à l’aide d’un réseau de 1200 $\text{lignes}\cdot\text{mm}^{-1}$.

Cette technique a été utilisée sur les dispersions de nanoparticules individuelles d’argent lors du procédé d’échange de ligand (remplacement de la polyvinylpyrrolidone PVP par du polyéthylène glycol PEG), afin de vérifier son efficacité. Il s’agit alors de profiter de l’effet SERS (pour *Surface Enhanced Raman Scattering* ou diffusion de Raman exaltée de surface) provoqué par la présence des nanoparticules plasmoniques pour amplifier le signal du ligand qui les entoure et parvenir à le détecter, pour ensuite l’identifier. Des dispersions initiales d’Ag-PVP et d’Ag-PEG ont ainsi été analysées et ont permis de recueillir des spectres présentant les bandes de décalage Raman caractéristiques de l’argent et de chaque molécule de ligand. Ces bandes ont d’abord été indexées puis associées aux modes vibrationnels propres à chaque molécule grâce aux données publiées dans la littérature. La comparaison des spectres issus des dispersions de nanoparticules avant et après un procédé d’échange de ligand permet ainsi de vérifier son efficacité, en confirmant la présence des modes de vibration associés au PEG et l’absence de ceux associés à la PVP dans les dispersions finales.

II.2.2.3. Spectroscopie d’émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES)

La spectroscopie d’absorption optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES pour *Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry*) a été utilisée afin de déterminer la concentration massique (en $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) en argent des dispersions finales de clusters. Les mesures effectuées ont ainsi permis d’estimer la concentration moyenne de clusters présents dans chaque suspension (en $\text{particules}\cdot\text{L}^{-1}$), en utilisant l’équation suivante :

$$C_{cl} = \frac{N_{cl}}{V} = \frac{m_{tot}}{m_{cl} \cdot V} = \frac{m_{tot}}{\rho_{Ag} \cdot V_{cl} \cdot \Phi_{f exp} \cdot V} \quad (2.30)$$

où N_{cl} est le nombre de clusters, V est le volume de la dispersion, m_{tot} est la masse d'argent totale détectée en ICP-OES, m_{cl} est la masse moyenne d'un cluster, ρ_{Ag} est la masse volumique de l'argent (10.5 g.cm^{-3}), V_{cl} est le volume moyen d'un cluster, calculé à l'aide de son rayon hydrodynamique moyen $\langle R_h \rangle$ estimé à partir des mesures de DLS, et $\Phi_{f \text{ exp}}$ est la fraction volumique finale de nanoparticules d'argent présentes dans un cluster, estimée à partir des données de diffusion des rayons X aux petits angles. Cette concentration s'est révélée nécessaire à l'interprétation des données issues des analyses de SLS, afin de pouvoir comparer les propriétés optiques de différentes dispersions en prenant en compte leur concentration en objets diffusants.

La technique d'ICP-OES est une analyse spectroscopique quantitative, permettant de déterminer la concentration massique d'un ou plusieurs éléments chimiques présents dans un échantillon. Le procédé implique tout d'abord une étape de préparation des échantillons, qui doivent être dissous dans une phase aqueuse pour pouvoir être analysés. Il requiert ainsi un changement de solvant pour les clusters, initialement dispersés dans du dodécane. Pour cela, un volume connu de dispersion ($V = 1 \text{ mL}$) est précisément prélevé à l'aide d'une micropipette puis centrifugé. La phase huileuse surnageante est ensuite retirée et le culot solide formé est mis à sécher dans une étuve afin de retirer toutes les traces de dodécane restantes. Une fois sèches, les particules sont remises en dispersion dans 20 mL d'une phase aqueuse contenant $500 \mu\text{L}$ d'acide nitrique à 69.5%, ce qui permet de procéder à leur minéralisation, c'est-à-dire à leur dissolution.

Une fois les particules minéralisées, l'analyse par ICP-OES peut finalement être effectuée, à l'aide d'un appareil Agilent 5800 et selon le protocole décrit par la **Figure 2.16**. Il s'agit de prélever un aliquote de 1 mL de la phase aqueuse contenant les clusters dissous, de le placer dans une chambre permettant sa nébulisation puis dans un plasma d'argon à couplage inductif où il est désolvaté, atomisé et ionisé. Cette dernière étape provoque le passage des atomes d'argent présents à un état excité. Leur retour à l'état fondamental résulte finalement en la production de photons, dont la longueur d'onde (328.068 nm) est caractéristique de cet élément. Toute la lumière émise par l'aliquote à cette longueur d'onde est alors collectée et la valeur de son intensité est placée dans une courbe de calibration représentant l'intensité de la lumière émise en fonction de la concentration en argent. Cette courbe a préalablement été réalisée à partir de l'analyse de standards, c'est-à-dire d'échantillons d'argent de concentrations connues et croissantes. Pour chaque dispersion de clusters, plusieurs échantillons initiaux ont été prélevés, séchés et minéralisés et trois aliquotes ont été analysés pour chacun d'eux.

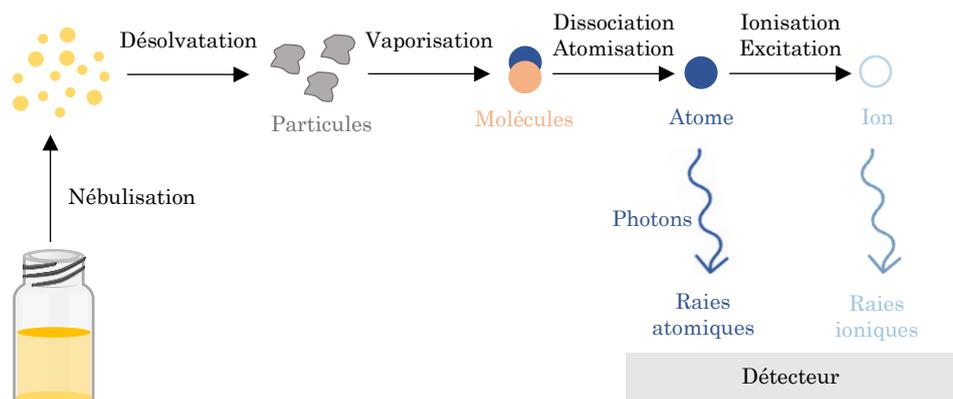


Figure 2.16 : Représentation schématique des différentes étapes d'une analyse menée par ICP-OES.

II.2.3. Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)

La diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS pour *Small Angle X-ray Scattering*) est une technique d'analyse non destructive permettant de déterminer la forme et la taille moyenne des nanoparticules individuelles d'argent ainsi que les corrélations de position qui existent entre elles au sein des clusters finaux. Cette technique repose sur le fait que chaque particule d'un échantillon qui est traversé par un rayonnement X diffuse ce dernier de manière élastique. Les rayonnements diffusés interfèrent et produisent un signal qui dépend de la structure et l'organisation des diffuseurs. La méthode de SAXS mesure ces intensités diffusées à de très petits angles, généralement inférieurs à 5° , donnant ainsi accès à des informations sur la géométrie et la structure d'objets dont les dimensions sont de l'ordre de 5 nm à 100 nm ^[16,17].

Le phénomène de diffusion a lieu lorsque les électrons des particules en interaction avec le faisceau de rayons X oscillent à la même fréquence que ce dernier. Ils émettent alors un rayonnement secondaire qui est à la même fréquence que celle des ondes incidentes. En outre, l'ensemble des rayonnements émis par des particules voisines interfère et forme sur le détecteur un motif d'interférences. Celles-ci peuvent être constructives (c'est-à-dire en phase), destructive (en opposition de phase) ou bien entre les deux selon l'angle de diffusion 2θ et la distance r qui sépare deux particules voisines. Lorsque les interférences entre les ondes émises sont constructives, elles provoquent la formation d'un point brillant sur le détecteur. Au contraire, lorsqu'elles sont destructives et que les ondes émises s'annulent entre elles, cela cause la formation d'un point noir sur le détecteur. La succession de ces points brillants et noirs crée un motif de diffusion en 2D au sein duquel leur intensité varie d'une position à l'autre selon l'angle de diffusion 2θ ^[18], comme illustré par la **Figure 2.17**.

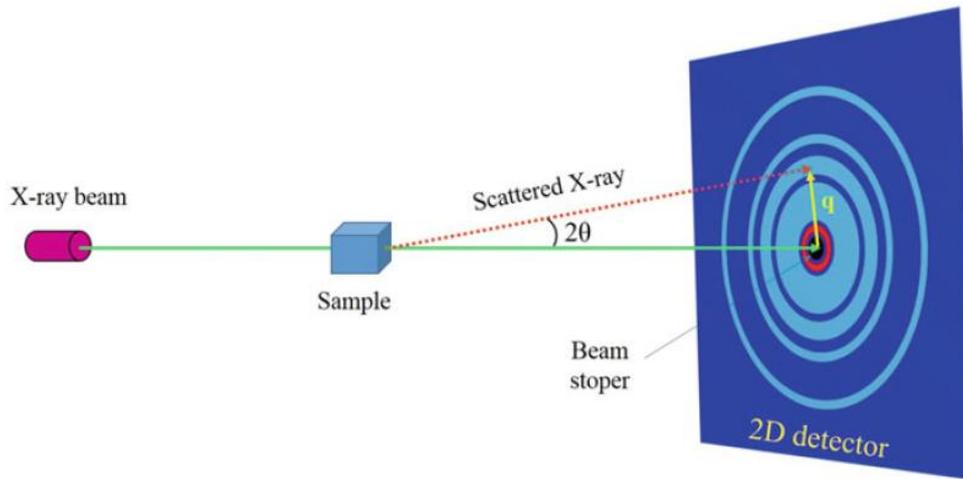


Figure 2.17 : Représentation schématique d'un dispositif de SAXS [17].

De ce motif peuvent finalement être extraites les informations concernant la structure interne des objets et notamment la distance moyenne qui sépare les particules. Les motifs sont ainsi traduits en graphiques représentant l'intensité de la lumière diffusée par les particules en fonction du vecteur de diffusion \vec{q} , qui s'exprime comme suivant :

$$\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_d \quad (2.31)$$

où \vec{k}_i et \vec{k}_d sont les vecteurs d'onde incident et diffusé, respectivement. Le module du vecteur de diffusion q s'exprime sous la forme :

$$q = \frac{4\pi\sin(\theta)}{\lambda} \quad (2.32)$$

où 2θ est l'angle de diffusion et λ la longueur d'onde du faisceau de rayons X (0.154 nm). L'intensité $I(q)$ diffusée par un échantillon dépend du nombre de particules présentes dans le volume diffusant et du contraste de densité électronique entre ces dernières et le solvant : plus ils sont élevés et plus $I(q)$ augmente. Dans le cas d'un échantillon très dilué de colloïdes sphériques (cas des nanoparticules individuelles suspendues dans de l'eau), c'est-à-dire où le faisceau incident n'est diffusé qu'une fois avant d'en sortir, l'intensité diffusée peut s'écrire :

$$I(q) = N \cdot I_0 \cdot (\Delta\rho)^2 \cdot V^2 \cdot P(q) \propto N \cdot P(q) \quad (2.33)$$

où N est le nombre de particules dans l'échantillon, I_0 est l'intensité du faisceau incident, $\Delta\rho$ représente la différence de densité électronique entre le solvant et la particule, V est le volume de cette dernière et $P(q)$ est son facteur de forme, qui dépend de sa taille et de sa forme. Dans le cas d'une plus forte concentration en particules (suspensions de clusters denses dans le

dodécane), l’influence qu’ont les particules voisines entre elles prend de l’importance. Une certaine structuration peut alors exister dans l’échantillon, ce qui implique que l’intensité diffusée s’écrit cette fois-ci :

$$I(q) = N \cdot I_0 \cdot (\Delta\rho)^2 \cdot V^2 \cdot P(q) \cdot S(q) \propto N \cdot P(q) \cdot S(q) \quad (2.34)$$

où $S(q)$ est le facteur de structure des particules, qui considère leur position les unes par rapport aux autres et rend donc compte de leurs interactions.

Les signaux de SAXS ont été acquis en transmission à l’aide d’un appareil XEUSS (*Xenocs*), doté d’une source d’anode en cuivre microfocus, d’un système de collimation sans diffusion et d’un détecteur PILATUS 2-D, donnant accès à des valeurs de vecteur d’onde q allant de 0.08 à 8 nm⁻¹. Les suspensions étudiées, des dispersions aqueuses de nanoparticules individuelles ou des suspensions de clusters dans le dodécane, ont été placées dans des capillaires de verre très fins, d’épaisseur 1.5 mm. Les images 2D résultant de leur analyse sont isotropes et les données ont ainsi été moyennées de manière azimutale afin d’obtenir la courbe de diffusion des particules, représentant l’intensité $I(q)$ corrigée du bruit de fond expérimental en fonction de q .

Les données collectées avec les dispersions de nanoparticules individuelles sont analysées selon l’équation 2.33. Elles font donc apparaître le facteur de forme $P(q)$, dont les valeurs dépendent fortement de la forme (dans le cas présent il s’agit de sphères), de la taille et de la distribution de tailles des nanoparticules. C’est justement pour déterminer ce dernier paramètre que les données expérimentales ont été ajustées, à la main, avec la courbe du facteur de forme théorique de sphères polydisperses \bar{P}_s . Cette dernière est obtenue par la convolution du facteur de forme d’une sphère de rayon R :

$$P(q,R) = \left(\frac{3(\sin(qR) - qR\cos(qR))}{(qR)^3} \right)^2 \quad (2.35)$$

avec une distribution gaussienne des rayons représentant la distribution de tailles des particules :

$$D(R, R_0, \sigma) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(R-R_0)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (2.36)$$

ce qui donne l’équation finale suivante, avec comme variable ajustable le rayon moyen R_0 des nanoparticules et le facteur de polydispersité σ , qui est l’écart-type de la gaussienne :

$$\bar{P}_s(q, R_0, \sigma) = \frac{\alpha - (\beta \cdot \cos(2qR_0) + \gamma \cdot \sin(2qR_0)) \cdot e^{-2q^2\sigma^2}}{2q^6} \quad (2.37)$$

avec :

$$\alpha = 1 + q^2(\sigma^2 + R_0) \quad (2.37.a)$$

$$\beta = 1 - q^2(\sigma^2 + R_0) + 4q^2\sigma^2(1 + q^2\sigma^2) \quad (2.37.b)$$

$$\gamma = (1 + 2q^2\sigma^2) \cdot 2qR_0 \quad (2.37.c)$$

Les données collectées à partir de l'analyse des dispersions de clusters de nanoparticules peuvent quant à elles être représentées sous la forme d'une courbe dont la fonction correspond à l'équation 2.34, faisant apparaître le facteur de structure $S(q)$ des colloïdes. La présence de ce dernier est mise en évidence sur les courbes par un pic d'intensité, qui s'ajoute à la forme due au facteur de forme des particules, comme montré par la **Figure 2.18**. Sa présence met en évidence l'existence d'interactions inter particulaires au sein des clusters, qui apportent une contribution additionnelle au motif d'interférence. La définition de ces pics, plus ou moins larges, permet également d'obtenir des informations sur le degré d'organisation interne des particules : plus il est étroit et plus elles sont régulièrement espacées. Le facteur de structure contient ainsi des informations relatives à la position et à la distance séparant des nanoparticules voisines. En effet, la position q^* du maximum de ce pic, aussi nommé pic de Bragg, indique la distance moyenne centre-à-centre d séparant deux particules :

$$d = \frac{2\pi}{q^*} \quad (2.38)$$

La détermination de cette distance moyenne séparant deux particules au sein d'un cluster permet finalement d'estimer la fraction volumique finale de nanoparticules qu'il contient, $\Phi_{f \text{ exp}}$, selon l'équation :

$$\Phi_{f \text{ exp}} = \rho \cdot \left(\frac{2R_0}{d}\right)^3 \quad (2.39)$$

où ρ est le facteur de compacité d'empilement de sphères, dont la valeur est de 0.64 pour un empilement irrégulier compact de sphères identiques, dont les positions initiales sont aléatoires [19].

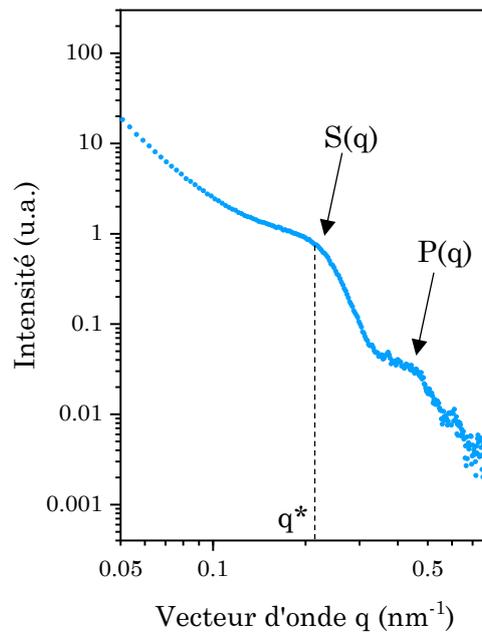


Figure 2.18 : Exemple de signal SAXS d'une dispersion de clusters de nanoparticules, présentant un facteur de forme $P(q)$ et un facteur de structure $S(q)$ dont l'intensité maximale se situe à la position q^* .

II.2.4. Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission (MET) est une technique d'observation qui a été employée pour visualiser les nanoparticules individuelles et les clusters, afin de vérifier leur forme, leur taille et leur structure externe. Cette technique repose sur l'envoi d'un faisceau électronique de très haute énergie à travers un échantillon très fin de particules déposées sur un film de carbone (1 nm d'épaisseur) supporté par une grille de cuivre (10 nm d'épaisseur). L'interaction entre le faisceau électronique et l'échantillon est alors utilisée pour obtenir une image de transmission en noir et blanc de ce dernier, où les zones les plus foncées correspondent à celles où les électrons sont le plus absorbés, c'est-à-dire aux particules. Le MET opère ainsi sur la base des mêmes principes fondamentaux que la microscopie optique, en utilisant des électrons à la place de la lumière visible. Etant donné que la longueur d'onde des premiers est bien plus petite que celle de la seconde, la résolution optimale atteignable sur des images de MET est environ 2 ou 3 ordres de grandeur plus grande que celle obtenue avec un microscope optique. Cependant, les électrons étant arrêtés par l'air, les observations doivent se faire dans un vide poussé et donc sur des échantillons secs.

Afin d'assurer la bonne transmission des électrons à travers l'échantillon, ce dernier doit être aussi plat et fin que possible et sa préparation requiert donc un soin particulier. Dans le cas d'une dispersion aqueuse de nanoparticules individuelles, quelques gouttes de cette dernière sont déposées sur la grille d'observation, qui est ensuite laissée à sécher à l'air libre jusqu'à ce que l'eau se soit évaporée et que l'échantillon puisse être étudié en MET.

Dans le cas d'une dispersion de clusters dans du dodécane, la préparation des échantillons demande plus d'étapes. En effet, comme le dodécane est une huile peu volatile, son séchage sur la grille demande des temps très longs. Un changement de solvant est donc nécessaire, afin de disperser les clusters dans une huile qui puisse plus facilement s'évaporer. Cette étape est effectuée à l'aide d'une centrifugation des dispersions de clusters, menée à 4000 tours.min⁻¹ pendant 30 min, à l'issue de laquelle le surnageant (le dodécane) est remplacé par de l'hexane ou de l'octane. La suspension est ensuite homogénéisée avant que quelques gouttes ne soient déposées sur la grille d'observation. Toutefois, cette étape de centrifugation n'est pas anodine et peut causer une certaine déstabilisation des clusters, qui peuvent notamment s'agréger, se déformer ou avoir leur structure altérée. Par ailleurs, l'effet des forces capillaires s'exerçant sur les clusters pendant le procédé de séchage sur la grille n'est pas tout à fait clair et peut aussi entraîner une certaine altération des colloïdes.

Comme les observations effectuées au MET de manière traditionnelle, à l'aide d'un microscope Hitachi H600 (tension d'accélération 75 kV) ne peuvent donner des informations que sur la structure externe des clusters, qui sont trop denses pour pouvoir visualiser leur cœur, un second type d'échantillon a été observé. Il s'agit ici de préparer un culot dense et sec de clusters, par centrifugation, retrait du surnageant et mise à l'étuve d'un petit volume de dispersion, puis de le redisperser dans une résine (EMBED 812, avec comme durcisseur de l'anhydride succinique 2-dodécényl et de l'anhydride méthylmadique). Ceci permet *in fine* d'obtenir une matrice solide, contenant en son sein des clusters dispersés, à partir de laquelle de fines sections de 55 nm, 60 nm ou 70 nm d'épaisseur peuvent être réalisées à l'aide d'un ultramicrotome puis déposées sur des grilles d'observation. L'idée est alors que, lors de la réalisation des sections de l'échantillon, il est fortement probable que le « couteau » tombe sur un cluster et le tranche, ce qui permet d'ensuite pouvoir visualiser son cœur et donc sa structuration interne au microscope. C'est ce qu'illustre la **Figure 2.19**. Cependant, les observations effectuées sur ces sections doivent être interprétées avec précaution car la coupe des clusters peut également avoir causé leur déformation voire leur destruction.

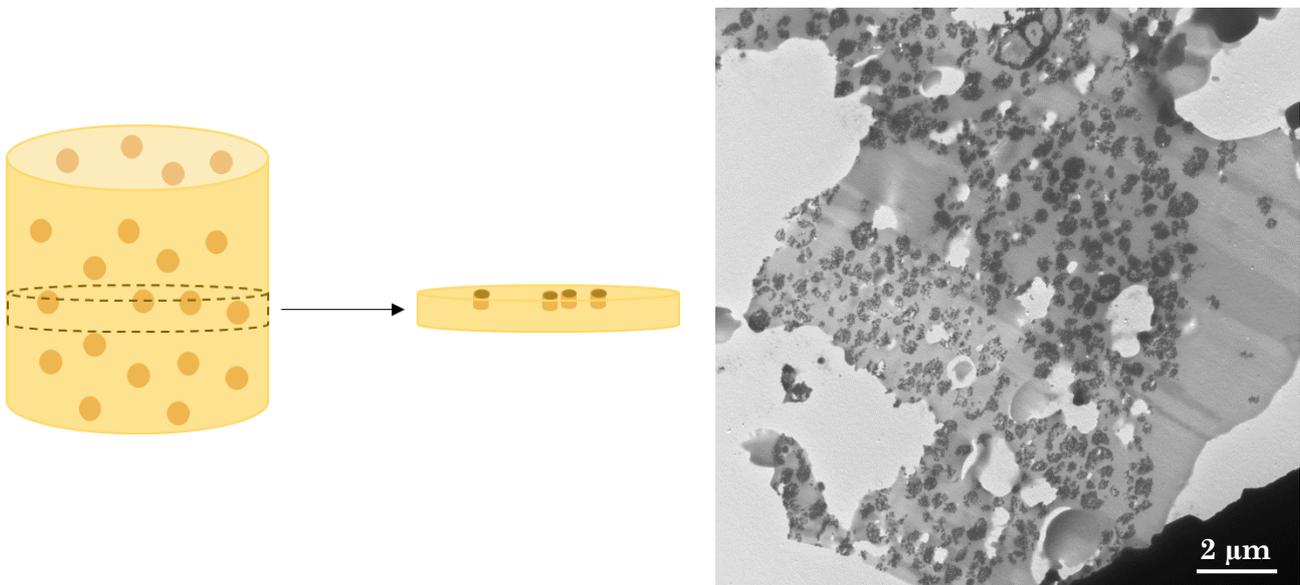


Figure 2.19 : Représentation schématique du procédé de préparation d'échantillons permettant d'observer l'intérieur des clusters. À gauche, bloc de résine dans lequel sont dispersés les clusters. À droite, section de quelques dizaines de nm d'épaisseur réalisée dans ce bloc avec un ultramicrotome et image de MET à faible grossissement de l'une des sections réalisées, permettant de visualiser des clusters « tranchés ».

II.3. Caractérisation des dépôts de résonateurs optiques

II.3.1. Techniques de microscopie

II.3.1.1. Microscopie optique

Les différents dépôts réalisés au cours de ces travaux de thèse ont tous été observés, en premier lieu, au microscope optique. Un microscope Olympus BX51 a été utilisé, permettant d'obtenir des images en transmission et en réflexion, muni d'objectifs Olympus UPlanFI 10x / 0.30, LMPlanFI 20x / 0.40 et SLCPlanFI 40x / 0.55 et d'une caméra SVS-Vistek Exo 183CU3. Les images recueillies ont ensuite été traitées à l'aide du logiciel *ImageJ*, afin d'y ajouter les échelles mais aussi parfois d'augmenter le contraste et/ou la luminosité. Ces observations ont permis d'avoir une première idée de l'efficacité des procédés de dépôt et notamment de leur étape de séchage. En particulier, elles permettent de vérifier si des gouttelettes, bien visibles, ou des nanoclusters, correspondant à de petits points peu résolus, sont présents à l'issue de cette étape.

II.3.1.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage a été utilisée pour étudier la surface des dépôts formés via les différentes méthodes d'élaboration. Deux types d'observations ont été effectuées, avec deux appareils différents. Les premières, réalisées en mode électrons rétrodiffusés avec un microscope Hitachi TM-1000 (tension d'accélération de 15 kV) ont permis d'avoir une vision globale des dépôts, permettant de vérifier la présence effective des clusters finaux mais aussi

d'estimer l'homogénéité de leur distribution sur les substrats. Un traitement des images recueillies via le logiciel *ImageJ* ont par ailleurs permis de définir plus précisément la densité surfacique finale de clusters présents sur les substrats mais aussi d'estimer leur répartition plus ou moins régulière sur ces derniers. Les secondes observations réalisées, en mode électrons secondaires et avec un microscope Hitachi S4500 (tension d'accélération 5kV, 10kV 15kV ou 20kV selon le niveau de résolution désiré), ont permis de visualiser les clusters individuels et d'ainsi vérifier leur forme, leur taille et leur structure externe.

Tout comme le MET, la microscopie électronique à balayage exploite les interactions existant entre un faisceau électronique et la matière sondée. Ces interactions donnent naissance à différents phénomènes au niveau de l'échantillon étudié, qui peut par exemple diffuser un rayonnement X, des électrons Auger ou des électrons secondaires. De même, les électrons incidents peuvent également être rétrodiffusés par l'échantillon. L'ensemble de ces particules ou rayonnements apportent différents types d'information sur la matière analysée et sa constitution.

Les électrons rétrodiffusés résultent de l'interaction quasi élastique entre le faisceau incident et le noyau des atomes constituant l'échantillon. Ils sont en effet déviés puis réémis par ces derniers dans une direction proche de leur direction d'incidence (mais de signe opposé) et avec une faible perte d'énergie. Celle-ci restant donc passablement élevée, les électrons rétrodiffusés peuvent provenir d'une profondeur relativement grande dans l'échantillon. Par ailleurs, l'efficacité de la réémission de ce type d'électron par un atome dépend de son numéro atomique. En effet, les atomes les plus lourds réémettent davantage d'électrons que les plus légers. C'est sur ce principe que reposent les observations en mode électrons rétrodiffusés, qui permettent d'obtenir des images représentant les contrastes chimiques présents dans le matériau. Les zones contenant des atomes lourds, comme les clusters d'argent distribués sur les substrats, apparaissent ainsi plus brillantes que celles contenant des atomes légers, car elles sont la source d'une réémission plus importante d'électrons. Toutefois, la résolution maximale atteinte avec ce type d'électrons reste faible, de l'ordre du micromètre.

Les électrons secondaires résultent d'une interaction plus forte entre les électrons incidents et les atomes constitutifs du matériau étudié. Lors de celle-ci, un électron primaire peut céder une partie de son énergie à un ou plusieurs des électrons présents dans la bande de conduction des atomes, et provoquer ainsi leur éjection. L'ensemble des électrons ainsi expulsés de la matière sont appelés électrons secondaires. Leur collecte est effectuée par un détecteur situé très près de l'échantillon car ils possèdent généralement une faible énergie. Ils ne peuvent donc provenir que des couches superficielles de la matière, proche de la surface. Toutefois, ils sont de ce fait très sensibles aux variations de surface de cette dernière, qui détermine la quantité d'électrons collectés. Par exemple, la présence d'une rugosité de surface impliquant des

reliefs en dévers empêche les électrons secondaires émis par les atomes situés en dessous d’arriver jusqu’au détecteur, ce qui ne permet pas de récupérer les informations relatives à cette zone. Les observations effectuées en mode électrons secondaires fournissent donc des renseignements sur la topologie de surface des échantillons (pour une profondeur inférieure à 10 nm), ce qui est utile pour connaître la structure externe des clusters déposés sur les substrats.

Les images de MEB obtenues en mode électrons rétrodiffusés pour chaque dépôt élaboré par la méthode « deux-en-un » ont été analysées via le logiciel *ImageJ* afin d’obtenir des informations relativement quantitatives sur la distribution de surface des clusters. Tout d’abord, chaque image obtenue à un grandissement $\leq 2000x$ est binarisée de telle sorte à faire émerger les clusters en noir sur un fond blanc. Un algorithme propre au logiciel est ensuite utilisé pour calculer la surface occupée par chacun d’eux et la rapporter à la surface totale de l’image. Les résultats obtenus pour les différentes images d’un même dépôt sont ensuite rassemblés, ce qui permet finalement d’obtenir la densité surfacique moyenne de clusters σ_f de chaque dépôt, accompagnée de son écart-moyen. En outre, une estimation du degré de régularité de l’organisation des clusters sur les substrats a pu être effectuée à partir de ces mêmes images (grandissement $\leq 2000x$). Pour cela, elles sont également binarisées afin de bien identifier les clusters présents, puis un diagramme de Voronoï, dont une illustration est donnée en **Figure 2.20**, est appliqué sur chacune d’elles grâce à une fonction propre au logiciel *ImageJ*. Ce diagramme permet de décomposer l’espace visualisé en un ensemble de cellules polygonales, dont les clusters sont les centres et dont les bords correspondent à un fragment de la médiatrice du segment reliant deux clusters voisins. L’intérieur de chaque cellule comprend ainsi l’ensemble des points de l’espace plus proche du cluster situé en son centre que d’aucun autre [20].

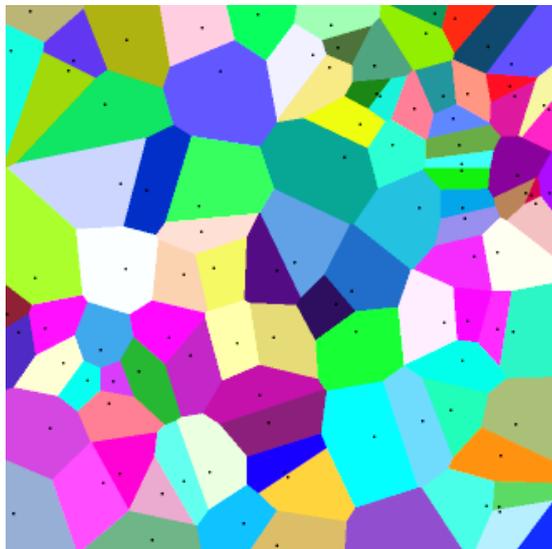


Figure 2.20 : Représentation d’un diagramme de Voronoï, où les points noirs présents dans chaque polygone peuvent être comparés aux clusters présents sur les substrats.

L’utilisation de ce diagramme permet ainsi d’estimer, d’abord visuellement, l’homogénéité de la dispersion des particules sur les substrats, en évaluant la régularité de ses motifs. Cependant, une analyse plus précise et relativement quantitative peut être effectuée à partir des diagrammes de Voronoï obtenus pour chaque image. En effet, le logiciel *ImageJ* permet également de calculer la surface occupée par chaque polygone de ces diagrammes. Les données récupérées peuvent alors être analysées afin d’obtenir la surface la plus fréquemment occupée par les cellules dans chaque diagramme ainsi que leur dispersité de surface. Pour ce faire, les données relatives à chaque image sont tracées sous la forme d’un graphique représentant la fréquence d’occurrence d’un polygone en fonction de sa surface (en μm^2). Les courbes obtenues sont ensuite ajustées avec une fonction de Lorentz, dont l’équation est la suivante :

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{w}{4(x-x_c)^2 + w^2} \quad (2.40)$$

où y_0 est le décalage par rapport à la ligne de base, A est l’aire sous le pic, w est la largeur à mi-hauteur de la courbe et x_c est l’abscisse du pic de la courbe. Grâce à cet ajustement, il est alors possible de déterminer la surface la plus fréquemment occupée par les cellules du diagramme, correspondant à x_c , ainsi que la largeur de la distribution de tailles de ces cellules grâce à la valeur de w . Les valeurs de x_c et w obtenues pour chaque diagramme, donc chaque image traitée, sont ensuite moyennées afin d’obtenir la surface moyenne occupée par les polygones et leur distribution de tailles moyenne à l’échelle d’un dépôt. Il est donc possible d’estimer, grâce à w , l’homogénéité de la répartition des clusters sur les substrats et, grâce à x_c , l’espace moyen laissé libre entre un cluster et ses plus proches voisins. En comparant les valeurs obtenues pour les différents dépôts réalisés, la forme que prend l’évolution de ces paramètres en fonction de la concentration finale en clusters peut finalement être déterminée.

II.3.1.3. Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM pour *Atomic Force Microscopy*) a également été utilisée afin d’obtenir une vision globale des dépôts réalisés et de la distribution des clusters sur leur surface, mais aussi pour réaliser des études en section permettant d’estimer leur épaisseur moyenne. Les échantillons étudiés subissent un balayage réalisé par une sonde locale, correspondant à une fine pointe effilée, permettant d’analyser les zones d’étude point par point. Le procédé exploite les interactions attractives et répulsives existant entre les atomes de l’apex nanométrique de la pointe et les atomes présents à la surface des échantillons. Cette pointe est positionnée à l’extrémité d’un levier flexible, pouvant se déplacer dans toutes les directions de l’espace. Les interactions entre la sonde et la surface rugueuse de l’échantillon provoquent ainsi

la mise en mouvement de ce levier, qui, sommairement, se lève ou se baisse à chaque obstacle. Ces mouvements sont ensuite analysés pour déterminer le parcours de la pointe et donc la topographie de surface de l’échantillon. La technique d’AFM a été utilisée en mode *tapping* (ou contact intermittent) dans le cadre de ces travaux de thèse. Il consiste à faire vibrer le levier verticalement, à sa fréquence propre d’oscillation et avec une certaine amplitude, qui croît ou décroît lorsque la sonde interagit avec la surface. Ce sont ces variations d’amplitude qui sont ensuite enregistrées, par le biais de l’analyse des déviations d’un faisceau laser réfléchi sur le levier par rapport à sa position initiale. Les données recueillies sont ensuite cartographiées et forment une représentation 2D de la topographie de surface des dépôts.

Les analyses permettant d’estimer l’épaisseur moyenne de certains dépôts ont été réalisées sur les micrographies résultant des plus larges zones balayées (8100 μm^2) et réalisées en mode *tapping*, à l’aide d’un appareil Bruker Dimension Icon ou Bruker BioScope Resolve selon leur disponibilité. Ces micrographies ont fait l’objet de plusieurs analyses de profils, effectuées le long de lignes correspondant à la largeur totale de la zone étudiée : 90 μm . Le logiciel *NanoScope Analysis* a été utilisé pour réaliser ces profils, donnant accès aux variations de hauteurs détectés le long de ces lignes. Une première étape de traitement des micrographies est alors nécessaire, afin de définir l’altitude qui sera considérée comme étant égale à 0, c’est-à-dire correspondant à la base du dépôt. Il s’agit ainsi de définir le seuil à partir duquel tout ce qui se situe à une altitude supérieure sera considéré comme faisant partie du dépôt et non pas du substrat. Une fois ce paramètre défini, un outil du logiciel permet finalement de réaliser une étude en hauteur des sections, dont les résultats sont présentés sous la forme d’un graphique représentant l’altitude de la sonde en fonction de sa position le long du profil. Une série de pics de différentes hauteurs apparaît alors, correspondant à des objets de tailles diverses présents à la surface des substrats, mais aussi parfois quelques creux, correspondant à des encoches présentes dans le dépôt.

II.3.2. Microspectrophotométrie

La microspectrophotométrie est une technique permettant d’étudier les propriétés optiques des dépôts élaborés, en termes de transmission et de réflexion d’un faisceau de lumière visible incident. Ces analyses sont effectuées à l’aide d’un microspectrophotomètre CRAIC 20/20 PV, collectant la lumière transmise et réfléchi par un échantillon dans le domaine UV-visible-proche IR. Plus précisément, une lampe au xénon et une lampe au mercure permettent d’explorer la gamme de longueurs d’onde 200 – 1650 nm. Le spectrophotomètre est couplé à un microscope optique possédant un objectif 10x, qui permet de visualiser l’échantillon en lumière transmise et réfléchi et de cibler les zones analysées par spectroscopie, correspondant à un

carré de 80 μm de côté. Cet objectif permet aussi de collecter et transporter la lumière transmise et réfléchiée par l’échantillon jusqu’au spectrophotomètre, situé au sommet du microscope, comme montré par le schéma présenté en **Figure 2.21**.

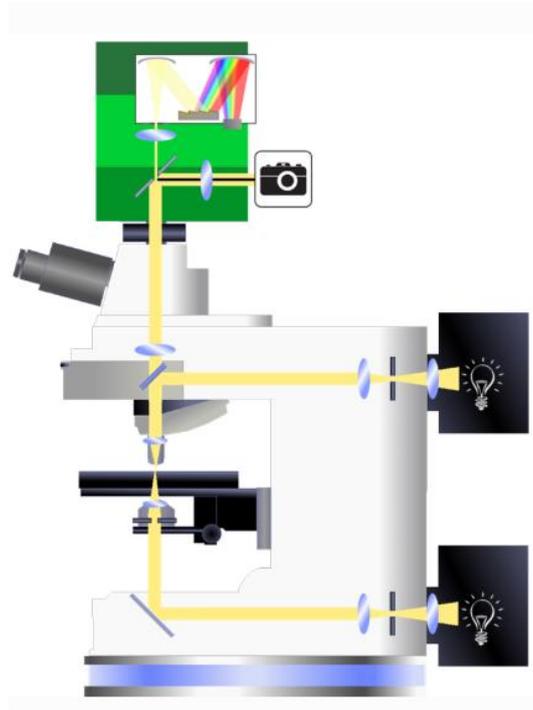


Figure 2.21 : Représentation schématique d'un microspectrophotomètre

Les données de transmittance T et de réflectance R collectées pour chaque dépôt ont été normalisées avec les valeurs expérimentales et théoriques d'une surface de référence, respectivement une lamelle de verre de microscope et un substrat recouvert d'un dépôt d'or. Ceci permet d'obtenir *in fine* des valeurs absolues de T et R (en %), à partir desquelles l'absorbance absolue A des surfaces (en %) peut être déduite, puisque $A = 1 - T - R$. Chaque échantillon a fait l'objet d'une dizaine d'analyses, chaque fois réalisée dans une région différente du dépôt.

II.4. Références bibliographiques

- [1] Mayer M., Schnepf M. J., König T. A. F., Fery A., « Colloidal Self-Assembly Concepts for Plasmonic Metasurfaces », *Advanced Optical Materials*, **2019**, 7 (1), 1800564
- [2] Ross M. B., Mirkin C. A., Schatz G. C., « Optical Properties of One-, Two-, and Three-Dimensional Arrays of Plasmonic Nanostructures », *J. Phys. Chem. C*, **2016**, 120 (2), 816–830
- [3] Elanchelian R., *Directed assembly of hybrid colloids for Optics*, Thèse de doctorat, Physico-chimie de la matière condensée, Université de Bordeaux, **2020**
- [4] Arkles B., *Hydrophobicity, Hydrophilicity and Silane Surface Modification*, Gelest Inc., **2011**
- [5] Lahmani M., Dupas C., Houdy P., *Les nanosciences – 1. Nanotechnologie et nanophysique*, Belin, **2006**, Paris
- [6] Mainard M., Jacob D., « Comprendre. La mesure de taille de nanoparticules par diffusion dynamique de la lumière », *Photoniques*, **2016**, No. 83, 40–44
- [7] Fabre P., Quilliet C., Veyssié M., Nallet F., Roux D., Cabuil V., Massart R., « Anisotropy of the Diffusion Coefficients of Submicronic Particles Embedded in Lamellar Phases », *Europhys. Lett.*, **1992**, 20 (3), 229–234
- [8] Berne B. J., Pecora R., « Dynamic light scattering: with applications to chemistry, biology, and physics », *Courier Corporation*, **2000**
- [9] Bohren C. F., Huffman D. R., *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, John Wiley & Sons, **1998**
- [10] Sharma N. L., « Nondipole Optical Scattering from Liquids and Nanoparticles », *Phys. Rev. Lett.*, **2007**, 98 (21), 217402
- [11] Many V., Dézert R., Duguet E., Baron A., Jangid V., Ponsinet V., Ravaine S., Richetti P., Barois P., Tréguer-Delapierre M., « High Optical Magnetism of Dodecahedral Plasmonic Meta-Atoms », *Nanophotonics*, **2018**, 8 (4), 549–558
- [12] Ponsinet V., Barois P., Gali S. M., Richetti P., Salmon J. B., Vallecchi A., Albani M., Le Beulze A., Gomez-Grana S., Duguet E., Mornet S., Treguer-Delapierre M., « Resonant Isotropic Optical Magnetism of Plasmonic Nanoclusters in Visible Light », *Phys. Rev. B*, **2015**, 92 (22), 220414
- [13] Khlebtsov N. G., Khlebtsov B. N., Kryuchkova E. V., Zarkov S. V., Burov A. M., « Universal Determination of Gold Concentration in Colloids with UV–Vis Spectroscopy », *J. Phys. Chem. C*, **2022**, 126 (45), 19268–19276
- [14] Saviot L., « Calculateur Javascript pour la diffusion de Mie », saviot.cnrs.fr/mie/index.html
- [15] Vieaud J., *Propriétés optiques effectives de films composites de polymère et de nanoparticules d'or*, Thèse de doctorat, Chimie-Physique, Université de Bordeaux, **2011**
- [16] Hamley I. W., *Introduction to Soft Matter*, Revised Edition, Wiley, **2007**

- [17] Londoño O. M., Tancredi P., Rivas P., Muraca D., Socolovsky L. M. et Knobel M., « Small-angle X-ray scattering to analyze the morphological properties of nanoparticulated systems », *Handbook of Materials Characterization*, Springer, **2018**, 37-75
- [18] Schnablegger, H., Singh, Y., *The SAXS guide. Getting Acquainted with the Principles*, 3rd Edition, Anton Paar GmbH, 2013
- [19] Manoharan V. N., « Colloidal Spheres Confined by Liquid Droplets: Geometry, Physics, and Physical Chemistry », *Solid State Communications*, **2006**, 139 (11–12), 557–561
- [20] Atallah M. J., Preparata F. P., Shamos M. I., « Computational Geometry--An Introduction », *Mathematics of Computation*, **1986**, 47 (176), 763

Chapitre III : Fabrication de clusters en dispersion

| | |
|--|------------|
| III.1. INTRODUCTION..... | 154 |
| III.2. FORMULATION ET SÉCHAGE DES ÉMULSIONS | 155 |
| III.2.1. PARAMÈTRES DE FORMULATION | 155 |
| III.2.2. PROCÉDÉ DE SÉCHAGE..... | 159 |
| III.3. FABRICATION DE CLUSTERS DE NANOPARTICULES D’AG-PVP | 160 |
| III.3.1. PRÉPARATION DES DISPERSIONS DE NANOPARTICULES INDIVIDUELLES | 160 |
| III.3.2. ÉLABORATION DES CLUSTERS..... | 167 |
| III.4. FABRICATION DE CLUSTERS DE NANOPARTICULES D’AG-PEG..... | 184 |
| III.4.1. REMPLACEMENT DE LA PVP PAR DU PEG..... | 184 |
| III.4.2. SYNTHÈSE DES CLUSTERS..... | 191 |
| III.5. ÉTUDE OPTIQUE DES CLUSTERS D’AG-PVP ET D’AG-PEG | 196 |
| III.5.1. DÉTERMINATION DE LA PRÉSENCE DE MAGNÉTISME OPTIQUE | 196 |
| III.5.2. MISE EN ÉVIDENCE D’UNE DIFFUSION DIRECTIONNELLE DE LA LUMIÈRE | 206 |
| III.5.3. COMPARAISON DES PROPRIÉTÉS OPTIQUES DE CLUSTERS D’ARGENT ET DE CLUSTERS D’OR..... | 219 |
| III.6. CONCLUSION..... | 224 |
| III.7. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES | 225 |

III.1. Introduction

Ce chapitre aborde l'élaboration de clusters de nanoparticules d'argent, stabilisées par un ligand polymère, par la voie de l'auto-assemblage dans des gouttes d'émulsion, ainsi que l'étude de leurs propriétés optiques. Le procédé de synthèse de ces résonateurs implique deux étapes distinctes. Tout d'abord, il s'agit de formuler une émulsion inverse (eau-dans-huile), dont les gouttes stabilisées par un tensioactif renferment une suspension aqueuse de nanoparticules. Cette première étape entraîne le confinement des nanoparticules, qui permet ensuite de diriger de façon relativement contrôlée leur auto-assemblage. Celui-ci est provoqué par le séchage des gouttes de l'émulsion, à l'aide d'un évaporateur rotatif utilisé à température ambiante mais à faible pression. Ce procédé induit la diffusion des molécules d'eau à travers la phase huileuse jusqu'à leur évaporation. Cette deuxième étape permet d'obtenir *in fine* une dispersion de clusters de nanoparticules dispersés dans une phase huileuse. Ces objets sont définis comme étant des agrégats de géométrie (sphérique), de dimension (de l'ordre de la centaine de nanomètres) et de structure contrôlées, au sein desquels les nanoparticules plasmoniques sont très proches mais pas en contact métal-métal. Leur organisation finale permet ainsi le couplage des résonances plasmoniques des nanoparticules qui les composent, donnant lieu à l'apparition de propriétés optiques originales. La réponse des clusters ainsi élaborés à la lumière incidente comprend en effet une résonance dipolaire magnétique, dont le chevauchement en fréquence et en amplitude avec leur résonance dipolaire électrique donne lieu à une forte diffusion de la lumière dans la direction avant.

Plusieurs paramètres influencent la formation des clusters finaux et leur efficacité optique, tels que la fraction volumique initiale des nanoparticules présentes dans les gouttes d'émulsion. Des suspensions initiales de nanoparticules de différentes concentrations ont donc été utilisées pour fabriquer des clusters, afin d'étudier l'impact de ce paramètre sur la structure et les propriétés optiques finales des résonateurs. Par ailleurs, la nature et la longueur des chaînes de ligand permettant de stabiliser les nanoparticules individuelles ont également une forte influence sur l'architecture finale des clusters. Plusieurs types de nanoparticules d'argent ont donc été utilisés pour formuler les émulsions initiales : certaines sont stabilisées par de la polyvinylpyrrolidone (PVP) adsorbée et d'autres par du méthoxy poly(éthylène glycol) thiol (mPEG-SH) greffé, de différentes longueurs de chaînes. Il s'agit alors d'analyser l'influence de ces paramètres sur la stabilité des nanoparticules, leur auto-assemblage, ainsi que sur les propriétés structurales et optiques des résonateurs finaux.

III.2. Formulation et séchage des émulsions

III.2.1. Paramètres de formulation

Un large travail de recherche visant à déterminer les paramètres optimaux pour la formulation d'émulsions inverses dont les gouttes contiennent une suspension aqueuse de nanoparticules d'or a été réalisé par Rajam Elanchelivan au cours de son doctorat ^[1]. Dans ses recherches, elle a notamment pu tester l'aptitude de nombreuses combinaisons de phase organique continue et de tensioactif à former à une émulsion lorsqu'elles sont mélangées avec la phase aqueuse contenant les nanoparticules métalliques. Une formulation satisfaisante, décrite ci-après, a finalement été déterminée, permettant d'obtenir une émulsion stable et dans laquelle les nanoparticules n'interagissent pas avec les molécules de tensioactif. Le premier enjeu des travaux ici présentés consiste alors à vérifier l'applicabilité de ces paramètres de formulation pour l'élaboration d'une émulsion contenant des nanoparticules d'argent (Ag) dans ses gouttes.

La phase organique continue choisie pour formuler les émulsions est le dodécane, un alcane linéaire de formule $C_{12}H_{26}$, peu volatile. L'intérêt de cette huile par rapport, par exemple, à des huiles silicones, est la facilité avec laquelle elle peut être remplacée par une autre phase organique plus volatile comme l'hexane. Cette caractéristique se révèle intéressante une fois les clusters finaux obtenus, notamment pour la préparation de grilles permettant de les observer par microscopie électronique en transmission (MET).

Le tensioactif choisi pour formuler les émulsions initiales est un agent de surface commercial nommé DOWSIL 5225C et provenant de l'entreprise *DOW Chemical Compagny*. Il s'agit d'un produit contenant des molécules de polyéther de silicone de hautes masses moléculaires dispersées dans un fluide de cyclopentasiloxane. Ce tensioactif correspond donc à un mélange de molécules amphiphiles, comportant des groupements hydrophiles (polaires) et hydrophobes (non-polaires). Ces molécules sont ainsi capables de s'adsorber à l'interface eau-huile pour réduire la tension de surface entre ces deux phases et stabiliser les gouttes de l'émulsion, en empêchant notamment leur coalescence. Toutefois, certaines des molécules de ce mélange amphiphile ne sont pas solubles dans le dodécane. Leur retrait de chaque phase organique formulée, par centrifugation, est donc nécessaire et systématiquement effectué. Seules les parties surnageantes résultant de ces centrifugations, au sein desquelles les molécules de DOWSIL 5225C sont entièrement solubilisées dans l'huile, sont ensuite utilisées pour formuler les émulsions.

Les émulsions initiales nécessaires à l'obtention des résonateurs optiques finaux ont été formulées en mélangeant une phase aqueuse (20% volumique du mélange final) contenant des nanoparticules d'argent stabilisées par un ligand avec une phase huileuse composée de dodécane et de DOWSIL 5225C. Une étude a alors été effectuée afin de connaître l'influence de la concentration en tensioactif dans la phase huileuse sur la taille des gouttes de l'émulsion. Différentes émulsions eau-dans-huile (sans nanoparticules) ont été formulées avec des concentrations croissantes en tensioactif, de 1% à 10% massique de la phase huileuse, puis analysées par granulométrie laser. Les résultats de cette étude sont montrés dans la **Figure 3.1**. Aucune émulsion n'a été formulée avec une concentration massique de tensioactif supérieure à 10% car à partir de celle-ci, la partie du DOWSIL 5225C qui n'est pas entièrement soluble dans le dodécane devient très grande. Par ailleurs, étant donné l'étape de centrifugation nécessaire au retrait de la partie non soluble du tensioactif, la concentration finale exacte de ce dernier dans la phase huileuse ne peut être précisément déterminée. Les valeurs de concentration données par la suite correspondent ainsi aux concentrations initiales de DOWSIL 5225C ajoutées au dodécane, avant l'étape de centrifugation.

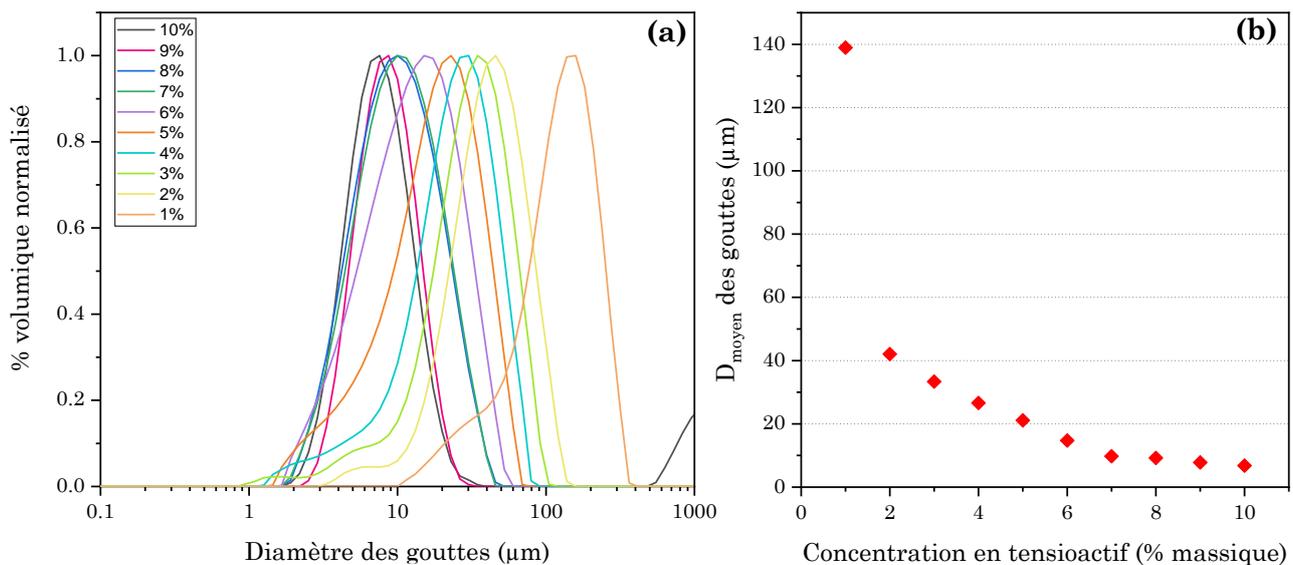


Figure 3.1 : (a) Evolution de la distribution de tailles des gouttes d'émulsion eau-dans-dodécane en fonction de la concentration massique en tensioactif DOWSIL 5225C dans l'huile ; (b) Evolution du mode de ces distributions de tailles en fonction de la concentration en tensioactif.

Il ressort de l'étude menée sur l'impact de la concentration en tensioactif sur la distribution de tailles des gouttes d'émulsion que, plus cette concentration augmente, plus le diamètre moyen des gouttes d'émulsion diminue. Le diamètre moyen ici considéré correspond au mode de la distribution en volume des tailles des gouttes d'émulsion, qui représente la valeur de diamètre pour laquelle le maximum de cette distribution est atteint, ou encore le diamètre le plus probable. Pour la gamme de concentrations étudiée, il apparaît qu'un ajout de DOWSIL 5225C dans la phase huileuse à hauteur de 10% massique permet d'obtenir une émulsion dont la

distribution de tailles de gouttes, en pourcentage du volume de la phase dispersée, est satisfaisante. En effet, celle-ci se révèle relativement étroite, avec une valeur d'uniformité de 37%, et présente son maximum pour un diamètre moyen environ égal à 7 μm , le plus petit de la série d'émulsions considérée. L'uniformité, qui décrit la largeur de la distribution, correspond à la moyenne normalisée des écarts par rapport au diamètre médian $D(0,5)$ et s'exprime par l'équation 3.1. Plus sa valeur est petite, plus la distribution de tailles des gouttes est étroite.

$$U = \frac{1}{D(0,5)} \frac{\sum_{i=1}^N D_i^3 |D_i - D(0,5)|}{\sum_{i=1}^N D_i^3} \quad (3.1)$$

Il est aussi important de s'assurer de la stabilité des émulsions réalisées. Pour cela, une seconde étude, dont l'objectif est de suivre l'évolution de la taille moyenne des gouttes créées dans le temps, a été effectuée. Il s'agit dans ce cas de mesurer par granulométrie laser la distribution de tailles des gouttes d'une même émulsion pendant plusieurs jours consécutifs. Des résultats représentatifs de cette étude sont présentés en **Figure 3.2 (a)**. La **Figure 3.2 (b)** présente plus précisément les résultats obtenus pour la formulation réalisée avec 10% massique de DOWSIL 5225C dans la phase huileuse.

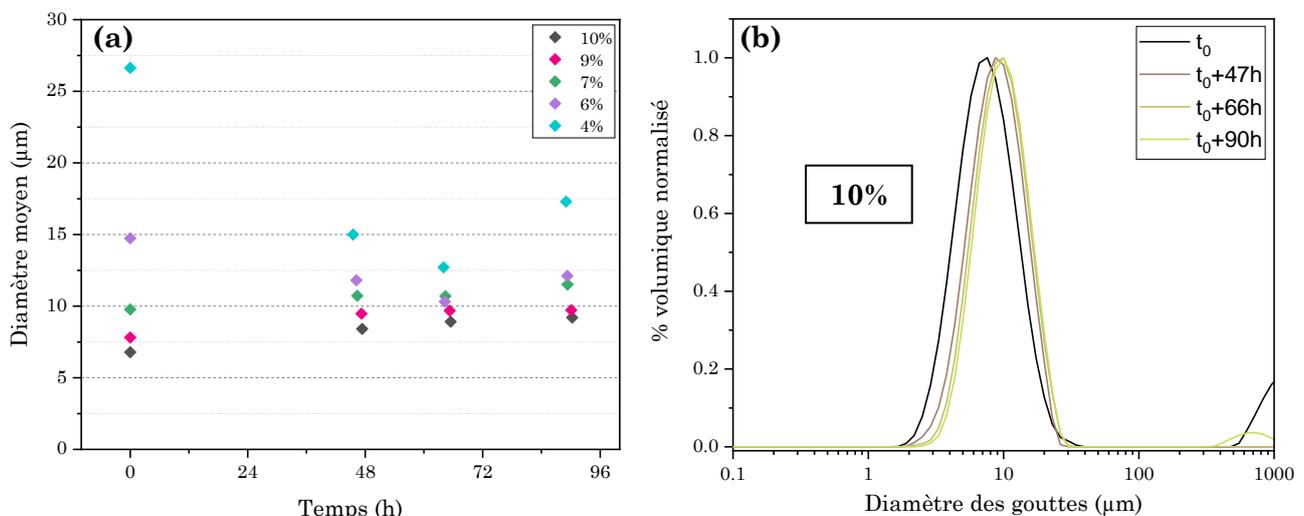


Figure 3.2 : (a) Evolution au cours du temps du diamètre moyen des gouttes d'émulsions formulées avec différentes concentrations en tensioactif ; (b) Evolution au cours du temps de la distribution de tailles des gouttes de l'émulsion formulée avec 10% massique de tensioactif.

La **Figure 3.2 (a)** montre que la tendance générale d'évolution de la taille moyenne des gouttes d'émulsion est une très légère augmentation avec le temps, pour les concentrations massiques en tensioactif $\geq 7\%$. Cette évolution peut s'expliquer par l'apparition de phénomènes de déstabilisation des émulsions, de type mûrissement d'Ostwald ou coalescence, provoquant l'augmentation du diamètre moyen des gouttes. Cependant, ces phénomènes ne semblent pas agir de façon drastique dans le temps de l'expérience, correspondant à 4 jours, puisque l'évolution des diamètres moyens mesurés reste limitée à quelques micromètres. Par ailleurs,

les données enregistrées pour les émulsions formulées avec 4% et 6% massique de tensioactif présentent une première phase de diminution des diamètres moyens des gouttes, précédant leur augmentation. Cette diminution peut être attribuée à la disparition de la fenêtre de mesure des plus grosses populations de gouttes constituant ces émulsions, dont l'augmentation rapide du volume est liée à leur forte instabilité. En effet, les gouttes des émulsions formulées avec moins de 7% massique de DOWSIL 5225C sont mal stabilisées par celui-ci, qui n'est pas présent en concentration suffisante. Ceci provoque une coalescence ou un mûrissement d'Ostwald rapide des plus grosses gouttes, dont les dimensions augmentent fortement. Ces populations de gouttes disparaissent ainsi rapidement de la fenêtre de mesure du granulomètre laser, limitée à 1000 μm , et seules les populations de gouttes plus petites peuvent être observées dans le cadre de l'expérience. Ceci provoque donc une diminution du diamètre moyen mesuré pour ces émulsions. Ces plus petites gouttes vont elles-mêmes subir à leur tour des phénomènes de déstabilisation, menant à la légère augmentation finale des diamètres moyens enregistrés. La **Figure 3.2 (b)** montre au contraire une très bonne stabilité de l'émulsion formulée avec 10% massique de tensioactif au cours du temps. En effet, la distribution de tailles des gouttes de cette émulsion, enregistrée 2 jours après sa formulation, ne varie que très faiblement par rapport à celle initialement mesurée, que ce soit en termes de diamètre moyen ou de largeur de la distribution. Elle ne varie ensuite plus jusqu'à la fin des 4 jours d'observation.

Ainsi, l'ensemble des émulsions initiales ayant permis de confiner l'auto-assemblage des nanoparticules d'argent et de former les résonateurs optiques présentés dans ce chapitre ont été formulées avec une phase organique composée de dodécane et de tensioactif DOWSIL 5225C, introduit à hauteur de 10% massique de la phase huileuse. Ces paramètres étant fixés, un dernier point relatif à la formulation des émulsions a fait l'objet d'une étude. Il s'agit d'analyser l'impact du temps d'émulsification sur la formation des gouttes et sur leur taille moyenne, afin de déterminer la durée optimale de mélange des phases liquides, la vitesse d'agitation de l'Ultra-Turrax servant à créer les émulsions étant fixée à 8000 rotations par minute. L'évolution du diamètre moyen des gouttes d'une émulsion formulée avec 10% massique de tensioactif dans la phase huileuse en fonction du temps d'émulsification est présentée en **Figure 3.3**. Cette étude montre une certaine stabilité du diamètre moyen des gouttes pendant les premières minutes d'émulsification, jusqu'à un délai d'agitation situé autour de 8 min. Cette première phase de stabilité est finalement suivie par l'augmentation forte et continue de la taille des gouttes jusqu'à la fin de l'expérience (20 min). Un temps d'émulsification de 8 min a donc été choisi pour formuler l'ensemble des émulsions initiales utilisées pour élaborer les clusters de nanoparticules présentés dans ce chapitre.

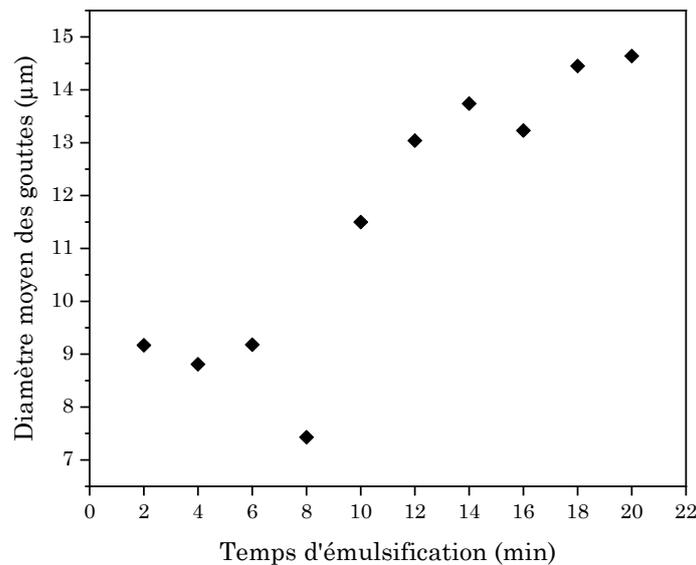


Figure 3.3 : Evolution du diamètre moyen des gouttes d'une émulsion formulée avec 10% massique de tensioactif en fonction du temps d'émulsification.

III.2.2. Procédé de séchage

L'étape de séchage des gouttes, qui suit la formulation de l'émulsion, est cruciale pour provoquer l'auto-assemblage des nanoparticules qu'elles contiennent et l'obtention des clusters finaux. Il s'agit ici de permettre aux molécules d'eau contenues dans les gouttes de traverser l'interface eau/huile, puis de diffuser dans la phase huileuse jusqu'à l'interface huile/air, pour enfin la franchir et s'évaporer dans la phase gazeuse. Au fur et à mesure de ce procédé et de l'évacuation de la phase aqueuse, le volume des gouttes d'émulsion diminue. Comme elles se contractent, les nanoparticules qui y sont piégées sont contraintes de se rapprocher les unes des autres, ce qui provoque leur auto-assemblage. À la fin du procédé, lorsque le séchage des émulsions est considéré comme terminé, il ne reste plus à l'intérieur des gouttes qu'une très faible fraction d'eau (moins de 2.5% ^[1]). La suspension finale récupérée correspond ainsi à un ensemble de clusters organisés de nanoparticules, enveloppés par une couche de tensioactif et dispersés dans une phase huileuse correspondant au dodécane. La présence de l'enveloppe de DOWSIL 5225C autour de chaque cluster permet de stabiliser ces derniers, en empêchant notamment leur désintégration dans la phase organique mais aussi en évitant leur agrégation, qui entrainerait leur sédimentation. La fin du procédé de séchage est déterminée expérimentalement, par une observation macroscopique de la dispersion : lorsque l'émulsion initiale, trouble et opaque, devient complètement transparente et change de couleur (passant de jaune-orangé à rouge-brun), le processus est considéré comme terminé.

Afin de mener à bien l'étape de séchage des émulsions, ces dernières sont transférées dans un ballon à fond rond de 100 mL une fois formulées, puis placées dans un évaporateur rotatif. Les émulsions y sont mises en rotation, de façon continue et à vitesse constante (240

tours par minute), afin d'assurer l'homogénéité du séchage des gouttes, c'est-à-dire le fait qu'elles puissent toutes sécher en même temps. La diffusion des molécules d'eau à travers la phase continue est alors provoquée, à température ambiante, par l'application d'une pression constante relativement faible, fluctuant entre 15 et 30 mbar. Ce protocole d'évaporation a été choisi parce qu'il permet un séchage lent des gouttes. En effet, le temps moyen de séchage nécessaire à la fabrication des résonateurs optiques considérés dans ce chapitre est compris entre 5h et 7h selon la fraction volumique initiale de nanoparticules et les conditions de température et d'humidité ambiantes. Cette évaporation lente de la phase aqueuse doit être privilégiée pour obtenir des clusters finaux denses et avec le moins de défauts structuraux possible. Si elle est trop rapide, les nanoparticules n'ont pas le temps de trouver leur position optimale d'un point de vue énergétique et donc de s'assembler en une structure finale stable [2]. Par ailleurs, le maintien de l'émulsion à température ambiante pendant l'étape de séchage permet également de ne pas affecter les chaînes polymères des ligands (polyvinylpyrrolidone PVP ou polyéthylène glycol PEG) présentes autour des nanoparticules. En effet, exposées à une température élevée, celles-ci pourraient se dégrader ou présenter des interactions attractives non désirées. Ces phénomènes sont liés à la nature thermosensible des ligands utilisés, caractéristique des systèmes à LCST (pour *Lower Critical Solution Temperature* : température de solubilité critique inférieure), pour lesquels une augmentation de la température provoque la diminution de leur miscibilité avec le solvant, donc leur agrégation [3-5]. La lenteur de l'étape de séchage des émulsions est également garantie par la faible solubilité des molécules d'eau dans le dodécane, qui est de l'ordre de 2.7 mol.m^{-3} à 25°C [6,7]. La diffusion de la phase aqueuse à travers la phase organique s'effectue donc lentement, ce qui implique que l'auto-assemblage des nanoparticules est également lent [8,9]. Le choix du dodécane comme phase huileuse pour la formulation des émulsions initiales est donc une fois de plus justifié par cet avantage.

III.3. Fabrication de clusters de nanoparticules d'Ag-PVP

III.3.1. Préparation des dispersions de nanoparticules individuelles

Les nanoparticules d'argent utilisées pour élaborer les clusters finaux sont initialement présentes sous la forme d'une poudre sèche, fournie par la société *Nanocomposix*. Elles sont accompagnées d'une grande proportion de PVP, de masse molaire égale à 40 000 g/mol, représentant 83% à 87% de la masse totale de la poudre en fonction du lot utilisé. Ce polymère, adsorbé à la surface des nanoparticules, est présent en tant que ligand. Sa fonction est donc de stabiliser les nanoparticules et d'éviter leur agrégation via de fortes interactions stériques et de plus faibles interactions électrostatiques. En effet, le potentiel zêta mesuré pour des particules d'argent recouvertes de PVP, à des pH compris entre 6 et 10, est inférieur à -40 mV (selon les

données du fabricant). Il permet aussi de protéger les nanoparticules de leur environnement, en évitant le plus possible leur oxydation, et de faciliter leur dispersion dans un solvant polaire en accentuant leur nature hydrophile.

La première étape de préparation des suspensions de nanoparticules individuelles d'Ag-PVP consiste donc à disperser cette poudre sèche initiale dans une phase liquide. Le solvant choisi est de l'eau ultrapure permettant de maintenir la stabilité des nanoparticules en préservant leurs interactions électrostatiques. Il s'agit alors de prélever puis peser une masse m_{poudre} de poudre et de l'introduire dans un volume V d'eau ultrapure. Une agitation manuelle rapide de la suspension permet ensuite de disperser les nanoparticules de façon homogène dans tout le volume d'eau. La fraction volumique théorique $\Phi_{i\ théo}$ de nanoparticules dans la dispersion initiale peut être calculée selon l'équation suivante :

$$\Phi_{i\ théo} = \frac{x \cdot m_{poudre}}{\rho_{Ag} \cdot V} \quad (3.2)$$

où x représente le pourcentage massique de nanoparticules d'argent dans la poudre initiale (13% < x < 17%) et ρ_{Ag} correspond à la masse volumique de l'argent (10.5 g.cm⁻³).

Plusieurs dispersions de nanoparticules d'Ag-PVP suspendues dans l'eau ont ainsi été préparées, en faisant varier la valeur de la masse d'argent ajoutée à un volume d'eau toujours identique. L'objectif était d'obtenir des suspensions présentant une gamme relativement étendue de fractions volumiques initiales en nanoparticules, afin d'évaluer par la suite l'influence de ce paramètre sur la synthèse et les propriétés finales des clusters. Cette gamme de fractions volumiques s'étend ainsi de 1.3×10^{-5} à 4.2×10^{-5} .

Etant donnée la forte proportion de PVP présente dans ces dispersions initiales (de 83% à 87% de la masse de poudre introduite), une étape de lavage s'est avérée nécessaire afin de retirer l'excès de polymère. En effet, ce dernier s'est révélé être un frein important pour la synthèse des clusters lors des premiers tests d'auto-assemblage en émulsion. Ainsi, un cycle de cinq centrifugations - retrait du surnageant - ajout d'eau ultrapure a été systématiquement appliqué sur les dispersions initiales. Il s'agit plus précisément de centrifuger un certain volume de suspension, généralement 10 mL répartis dans des tubes à centrifuger de 1 mL, à 12 000 rotations/min pendant 30 minutes. Un culot correspondant aux nanoparticules d'argent et à une fraction de PVP est alors formé et préservé tandis que la phase surnageante correspondant à un mélange d'eau et de chaînes de polymère libres est retirée. Elle est ensuite remplacée par de l'eau ultrapure et la dispersion est homogénéisée par agitation au vortex puis passage au bain

à ultrasons lorsque cela s'avère nécessaire (de 1 à 5 minutes à une puissance de 100 W et à une fréquence de 37 kHz). Lors du cinquième lavage, le volume d'eau ultrapure ajouté aux dispersions est réduit de moitié : 0.5 mL par tube au lieu de 1 mL. Il s'agit à la fois d'augmenter la concentration en nanoparticules mais aussi de contrebalancer les quelques pertes de ces dernières ayant eu lieu au cours des lavages. En effet, une certaine fraction de petites nanoparticules reste généralement en suspension dans le surnageant à l'issue de chaque centrifugation, comme l'indique sa couleur jaune pâle. Finalement, le contenu de chaque tube à centrifuger est transféré dans un flacon qui est également passé quelques minutes au bain à ultrasons, afin d'obtenir une dispersion lavée finale homogène.

Les dispersions initiales lavées font ensuite l'objet de différentes caractérisations, afin de déterminer les propriétés géométriques et optiques des nanoparticules ainsi que leur stabilité dans le solvant. La forme et l'état d'agrégation des nanoparticules sont tout d'abord examinés grâce à des observations effectuées au microscope électronique en transmission (MET), comme illustré dans la **Figure 3.4**. Ces observations permettent aussi de déterminer le rayon moyen du cœur d'argent des nanoparticules, les molécules de ligand les entourant étant essentiellement invisibles au MET en raison de leur faible densité électronique.

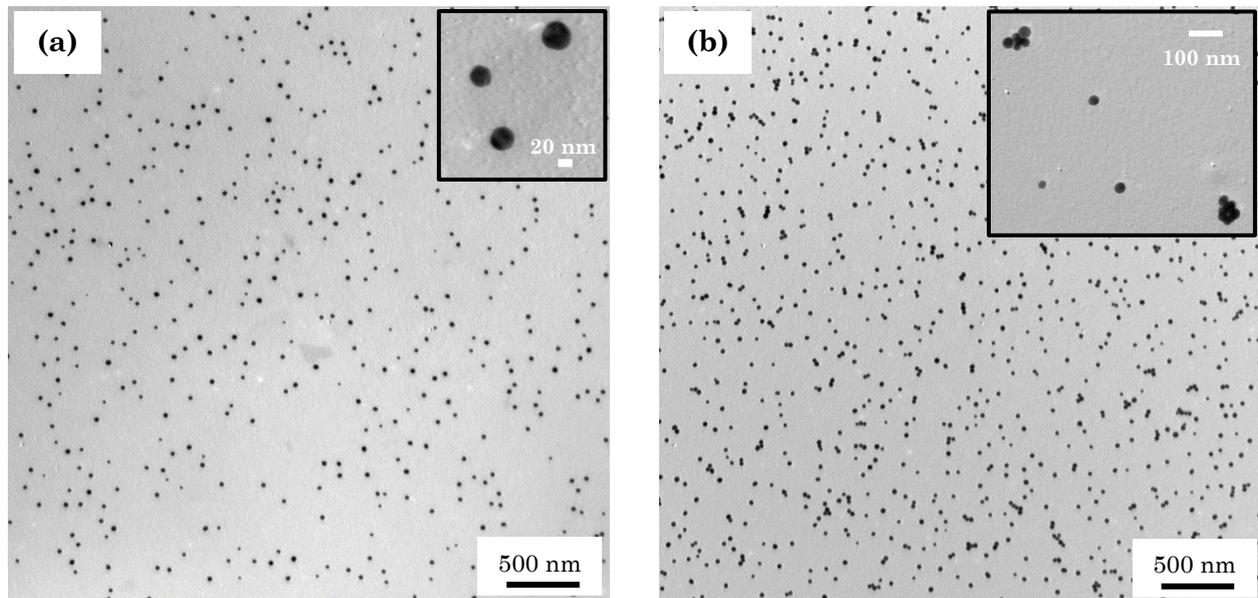


Figure 3.4 : Images issues d'observations au microscope électronique en transmission d'une dispersion de nanoparticules d'Ag-PVP dans l'eau, séchée sur une grille, avant lavage (a) et après lavage (b). Les encarts sont des détails, correspondant à des observations effectuées à plus fort grossissement.

Ces observations permettent tout d'abord de confirmer la forme sphérique des nanoparticules utilisées, puis de mettre en avant leur bon état de dispersion dans l'eau. Les particules sont en effet bien isolées les unes des autres sur la grille de MET, malgré l'action de forces capillaires lors du séchage de la dispersion sur cette dernière, qui peuvent provoquer leur rapprochement. Néanmoins, quelques petits agrégats sont présents dans les suspensions lavées, dont certains sont visibles dans la **Figure 3.4 (b)**. L'apparition de ces derniers est probablement liée au

procédé de centrifugation des dispersions, qui rassemble les nanoparticules en un culot dense où des interactions attractives de courte portée (van der Waals) peuvent apparaître entre elles et persister malgré les différentes sonications effectuées. Finalement, la distribution de tailles du cœur métallique des nanoparticules a pu être déterminée grâce à ces observations et au traitement des images obtenues avec le logiciel *ImageJ*. La distribution de diamètres qui en ressort est présentée en **Figure 3.5 (a)** et s'appuie sur l'analyse de 1500 nanoparticules.

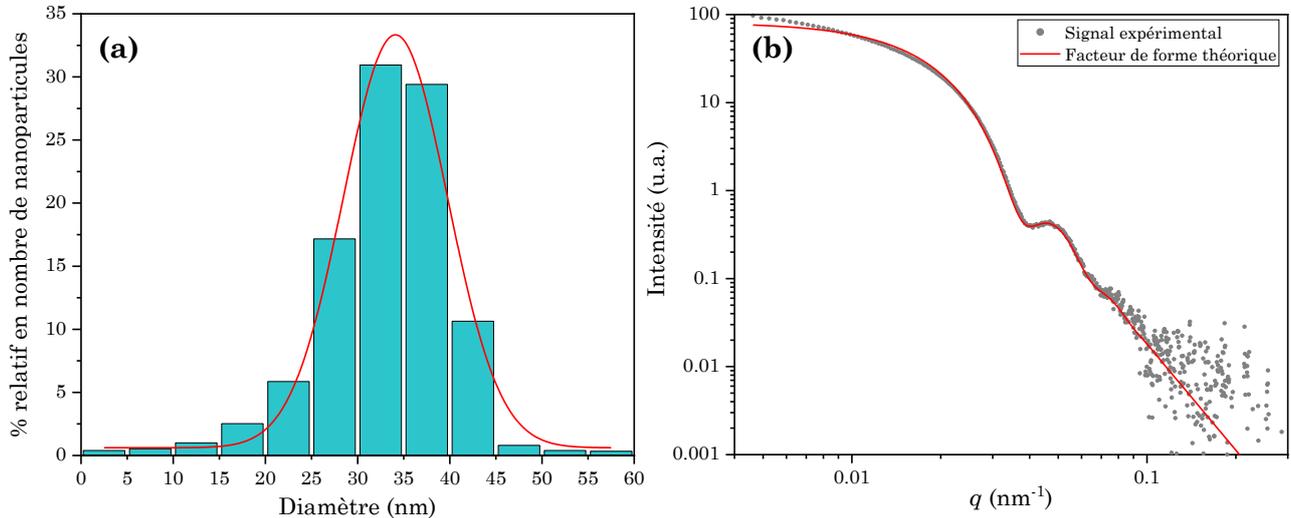


Figure 3.5 : (a) Distribution de tailles du cœur métallique des nanoparticules d'Ag-PVP, obtenue d'après les observations de MET ; (b) Signal SAXS expérimental d'une dispersion de nanoparticules d'Ag-PVP (points gris) et courbe théorique (ligne rouge) du facteur de forme de sphères homogènes polydisperses, ajustée au signal expérimental pour une distribution gaussienne avec $R_0 = 11.1 \text{ nm}$ et $\sigma = 1.6 \text{ nm}$.

L'ajustement de cette distribution de tailles du cœur métallique des nanoparticules d'Ag-PVP, obtenue d'après les images de MET, avec une fonction gaussienne permet de déterminer leur rayon moyen $R = 17 \text{ nm}$, avec un écart-type de 4.8 nm . Une certaine polydispersité de tailles du cœur des nanoparticules peut ainsi être observée grâce à cette analyse, où 90% des nano-sphères ont un rayon moyen situé dans un intervalle relativement large : $[12.5 - 22.5 \text{ nm}]$.

Une autre méthode a été utilisée pour déterminer le rayon moyen du cœur d'argent des nanoparticules en dispersion. Il s'agit de la diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS *pour Small Angle X-ray Scattering*), dont les détails expérimentaux et méthodologiques liés au traitement des données sont présentés dans le Chapitre II. L'ajustement de la courbe expérimentale obtenue et présentée en **Figure 3.5 (b)** avec un facteur de forme théorique permet de déterminer le rayon moyen du cœur des particules et leur indice de polydispersité. Cet ajustement est effectué « à la main », par une comparaison qualitative des signaux expérimentaux et théoriques. L'équation utilisée pour obtenir le signal théorique est obtenue par la convolution du facteur de forme d'une sphère de rayon R :

$$P(q, R) = \left(\frac{3(\sin(qR) - qR\cos(qR))}{(qR)^3} \right)^2 \quad (3.3)$$

avec une distribution gaussienne des rayons :

$$D(R, R_0, \sigma) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{R-R_0}{\sigma}\right)^2} \quad (3.4)$$

ce qui donne la formule suivante ^[10], avec comme variables ajustables le rayon moyen R_0 des nanoparticules et le facteur de polydispersité σ :

$$\bar{P}_s(q, R_0, \sigma) = A \cdot \frac{\alpha - (\beta \cdot \cos(2qR_0) + \gamma \cdot \sin(2qR_0)) \cdot e^{-2q^2\sigma^2}}{2q^6} \quad (3.5)$$

où q est le vecteur d'onde, A est une constante dépendante du dispositif SAXS et des concentrations et densités électroniques des constituants et où :

$$\alpha = 1 + q^2(\sigma^2 + R_0) \quad (3.6.a)$$

$$\beta = 1 - q^2(\sigma^2 + R_0) + 4q^2\sigma^2(1 + q^2\sigma^2) \quad (3.6.b)$$

$$\gamma = (1 + 2q^2\sigma^2) \cdot 2qR_0 \quad (3.6.c)$$

Ainsi, comme montré dans la **Figure 3.5 (b)**, les données expérimentales s'ajustent bien avec le facteur de forme théorique de sphères homogènes polydisperses de rayon moyen $R_0 = 11.1$ nm et d'indice de polydispersité $\sigma = 1.6$ nm. Ce rayon moyen est différent de celui déterminé grâce à l'analyse d'images MET, mais cette dernière méthode n'est toutefois pas aussi fiable que l'analyse SAXS. En effet, l'estimation du rayon moyen des nanoparticules à partir des images prises au MET a été réalisée via l'emploi d'un algorithme propre au logiciel *ImageJ*, permettant de déterminer le périmètre P des nanoparticules et d'ainsi en déduire leur rayon, en considérant qu'elles sont toutes sphériques : $R = P / 2\pi$. Cette méthode n'est ainsi pas idéale puisque, premièrement, les nanoparticules étudiées peuvent présenter une certaine polydispersité de forme et, deuxièmement, la résolution du logiciel *ImageJ* étant relativement limitée, elle ne permet pas, pour certaines images, de distinguer deux nanoparticules proches. Cette méthode surestime donc parfois la valeur du rayon du cœur métallique des nanoparticules. Pour la suite de ces travaux, c'est donc le rayon moyen issu de l'analyse par SAXS des nano-sphères qui sera pris en compte.

L'état de dispersion des nanoparticules dans l'eau a également été mis en évidence par des mesures de diffusion dynamique de la lumière (DLS pour *Dynamic Light Scattering*). Ces dernières permettent de déterminer le rayon hydrodynamique R_h moyen des nanoparticules, qui prend en compte la couche de PVP présente à leur surface et son interaction avec le solvant.

La valeur moyenne prise par ce rayon et la potentielle présence de plusieurs populations de tailles de particules, déterminées selon la méthode décrite au Chapitre II, permettent donc de vérifier leur état d'agrégation. De manière générale, les mesures de DLS confirment les observations effectuées au MET : elles permettent de déterminer un R_h moyen des nanoparticules individuelles qui est de 28 ± 5 nm mais aussi la présence systématique, dans les dispersions initiales et lavées, de petits agrégats dont les dimensions ($R_h = 50 - 60$ nm) indiquent qu'ils ne sont formés que de quelques nanoparticules. Toutefois, l'analyse des dispersions de nanoparticules lavées montre également la présence d'une troisième population de tailles de particules, dont le rayon hydrodynamique moyen est de l'ordre de 200 - 250 nm, révélant ainsi la formation d'agrégats plus importants lors de leurs multiples centrifugations.

Enfin, des analyses par spectroscopie UV-visible ont permis de déterminer la localisation du pic de résonance plasmonique des nanoparticules d'argent en dispersion et la légère évolution de celle-ci en fonction de leur état d'agrégation. La **Figure 3.6** présente ainsi un exemple représentatif de la courbe d'absorbance UV-visible normalisée d'une dispersion initiale et de la dispersion résultant de son lavage et de sa concentration. La superposition entre ces deux courbes étant quasi parfaite, cela indique que l'étape de lavage ne cause pas de déstabilisation majeure des nanoparticules. En effet, la seule différence visible entre les deux courbes correspond à l'apparition d'une légère bosse dans le spectre de la dispersion lavée et concentrée, dans la gamme de longueurs d'onde 450 – 600 nm, qui peut être liée à la formation d'agrégats pendant le procédé de lavage. Au contraire, la position en longueur d'onde du maximum du pic de résonance dipolaire électrique des nanoparticules, correspondant à leur résonance de plasmon de surface localisé, se situe pour chaque dispersion à une valeur quasi identique : $\lambda = 401$ nm pour la dispersion initiale et $\lambda = 399$ nm pour la dispersion lavée et concentrée.

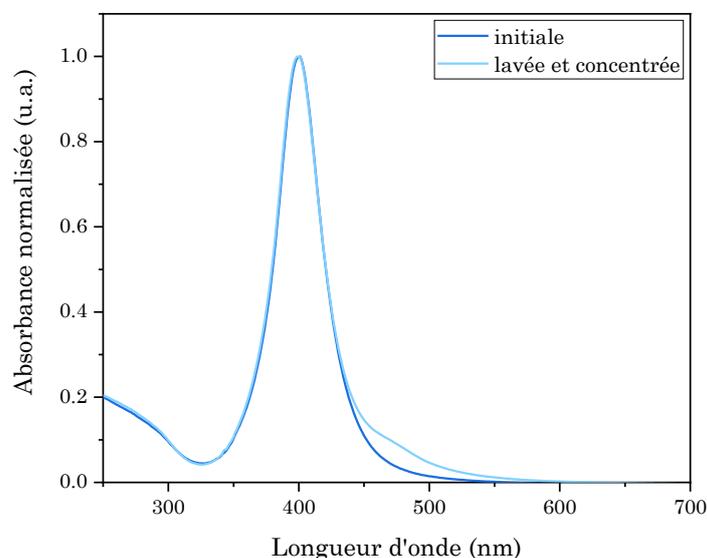


Figure 3.6 : Spectres d'absorbance UV-visible normalisée d'une dispersion initiale de nanoparticules d'Ag-PVP individuelles (en bleu foncé) et de la même dispersion après le procédé de lavage et de concentration (en bleu clair).

Ces mesures de spectroscopie UV-visible permettent aussi d'estimer la fraction volumique expérimentale $\Phi_{i\ exp}$ des nanoparticules dispersées dans l'eau, grâce à l'ajustement des données enregistrées avec celles calculées grâce à la théorie de Mie. La méthode d'obtention de ces données théoriques est explicitée dans le Chapitre II. Pour obtenir une estimation de $\Phi_{i\ exp}$, les données expérimentales d'absorbance des dispersions sont d'abord transformées en valeurs de sections efficaces d'extinction. Cette transformation se fonde sur l'hypothèse selon laquelle l'absorbance des colloïdes est égale à leur extinction, ce qui est valable dans le cas des nanoparticules isolées en raison de leurs dimensions très inférieures à la longueur d'onde. L'équation 3.7 présente la relation entre la section efficace d'extinction expérimentale et l'absorbance des nanoparticules, en fonction de la longueur d'onde :

$$\sigma_{ext}^{exp}(\lambda) = \frac{A(\lambda) \cdot \ln 10 \cdot V_{Ag\ NP}}{l \cdot \Phi_{i\ exp}} \quad (3.7)$$

avec $A(\lambda)$ l'absorbance des nanoparticules, $V_{Ag\ NP}$ le volume moyen d'une nanoparticule d'argent et l le chemin optique, c'est-à-dire la largeur de la cuve d'analyse (1 cm). La courbe de la section efficace d'extinction des nanoparticules peut ainsi être tracée en fonction de la longueur d'onde. Elle est ensuite ajustée « à la main », de manière qualitative, jusqu'à se superposer à la courbe théorique représentant la section efficace d'extinction de nanoparticules sphériques d'argent de volume identique à $V_{Ag\ NP}$ et dispersées dans le même solvant. Le seul paramètre ajustable pour superposer les courbes est alors $\Phi_{i\ exp}$, ce qui permet d'estimer sa valeur ^[11]. Un exemple de ce traitement de données est montré dans la **Figure 3.7**, où l'ajustement de la courbe expérimentale sur la courbe théorique est optimal pour une valeur de fraction volumique $\Phi_{i\ exp}$ égale à 2.6×10^{-5} .

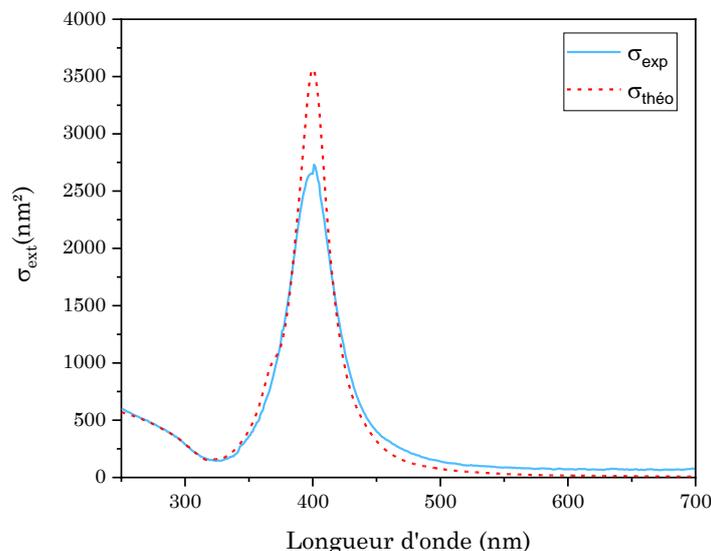


Figure 3.7 : Section efficace d'extinction expérimentale (courbe bleue) et théorique (pointillés rouges) d'une dispersion dont la fraction volumique en nano-sphères d'Ag-PVP est ajustée à 2.6×10^{-5} .

Cet ajustement est notamment très satisfaisant sur la partie UV du spectre expérimental ($\lambda \leq 350$ nm), où la réponse optique des nanoparticules ne dépend pas de leur polydispersité de tailles et de formes. La bonne correspondance des courbes expérimentales et théoriques dans cette zone du spectre permet ainsi de valider la valeur prise pour $\Phi_{i\ exp}$. L'amplitude plus faible du pic de résonance présent sur la courbe expérimentale par rapport à celle du pic théorique se justifie quant à elle par l'amortissement de la réponse plasmonique des nanoparticules. Celui-ci peut notamment être causé par la présence d'une polydispersité de tailles des nano-sphères présentes dans la dispersion ou par une modification de la fonction diélectrique de l'argent due à la taille finie des particules. Enfin, le petit épaulement visible dans la courbe théorique à une longueur d'onde $\lambda = 370$ nm correspond à la présence d'un mode de résonance quadripolaire électrique, qui n'apparaît pas dans les données expérimentales car il y est très faible et également amorti par la présence d'une dispersité de tailles et des effets de taille finie.

De manière générale, l'étude par spectroscopie UV-visible des dispersions initiales et des dispersions lavées et concentrées a permis l'estimation de la fraction volumique en nanoparticules d'Ag-PVP qu'elles contiennent. Ainsi, les dispersions initiales contiennent une fraction volumique en nanoparticules qui varie entre 8.5×10^{-6} et 2.9×10^{-5} en fonction des masses de poudre d'Ag-PVP introduites. Ces valeurs de $\Phi_{i\ exp}$ diffèrent souvent des estimations liées à l'utilisation de l'équation **3.2**. Les divergences observées s'expliquent surtout par l'incertitude liée aux quantités d'argent et de polymère présentes dans les masses de poudre pesées. En effet, le rapport massique réel de ces deux composés s'éloigne certainement des rapports 13%-87% ou 17%-83% annoncés selon les lots, rendant compte de l'inhomogénéité des poudres utilisées. En ce qui concerne l'analyse des dispersions lavées et concentrées, les valeurs de fraction volumique en nanoparticules estimées ont permis de confirmer l'augmentation de leur concentration finale. En effet, ces suspensions présentent une gamme de $\Phi_{i\ exp}$ variant de 1.3×10^{-5} à 6.5×10^{-5} , systématiquement supérieures aux valeurs estimées pour les dispersions initiales correspondantes (typiquement $\times 1.4$).

III.3.2. [Elaboration des clusters](#)

Des dispersions de nano-sphères d'Ag-PVP lavées et concentrées de différentes fractions volumiques en nanoparticules ont été utilisées pour élaborer les clusters, via l'auto-assemblage de ces dernières dans des gouttes d'émulsion. Le **Tableau 3.1** résume les différents essais de synthèse de clusters réalisés, en fonction de la valeur de $\Phi_{i\ exp}$, et les noms d'échantillons associés. Les émulsions sont obtenues par l'émulsification de 2 mL de dispersion aqueuse de nanoparticules dans 8 mL d'une phase composée d'une solution de 10% massique de tensioactif

DOWSIL 5225C (avant extraction de la part non soluble, comme expliqué dans la partie 2.1) dans du dodécane. L'évaporation de l'eau contenue dans les gouttes s'effectue ensuite dans un évaporateur rotatif, à température ambiante et à pression comprise entre 15 et 30 mbar, pendant une durée généralement comprise entre 5h et 7h. Les dispersions finales de clusters suspendus dans du dodécane font ensuite l'objet d'analyses de caractérisation, afin de vérifier l'efficacité du procédé d'auto-assemblage des nanoparticules.

| Nom de la dispersion de clusters | $\Phi_{i\ exp}$ de la dispersion initiale lavée utilisée |
|----------------------------------|--|
| PVP-1 | 9×10^{-6} |
| PVP-2 | 1.3×10^{-5} |
| PVP-3 | 2.5×10^{-5} |
| PVP-4 | 2.6×10^{-5} |
| PVP-4-bis | 2.6×10^{-5} |
| PVP-5 | 2.7×10^{-5} |
| PVP-6 | 2.8×10^{-5} |
| PVP-7 | 3.2×10^{-5} |
| PVP-8 | 3.4×10^{-5} |
| PVP-8-bis | 3.4×10^{-5} |
| PVP-9 | 3.6×10^{-5} |
| PVP-9-bis | 3.6×10^{-5} |
| PVP-9-ter | 3.6×10^{-5} |
| PVP-10 | 4.3×10^{-5} |
| PVP-11 | 5.5×10^{-5} |
| PVP-12 | 6.5×10^{-5} |

Tableau 3.1 : Tableau récapitulatif des différents essais de clusters d'Ag-PVP réalisés, en fonction de la fraction volumique initiale en nanoparticules contenue dans la dispersion aqueuse utilisée pour formuler l'émulsion.

La formation d'objets finaux pouvant correspondre à des clusters de nanoparticules peut tout d'abord être estimée grâce à l'observation macroscopique des dispersions finales. En effet, si le procédé d'auto-assemblage fonctionne, les colloïdes présents dans ces dernières doivent diffuser une couleur différente de celle émise par des nanoparticules individuelles isolées les unes des autres. Cette différence s'explique par la forte influence que la taille des nano-objets et le possible couplage électromagnétique entre nanoparticules exercent sur les propriétés optiques des résonateurs. Les photos montrées en **Figure 3.8** illustrent cette différence de couleur, entre une dispersion initiale de nanoparticules d'Ag-PVP individuelles, de couleur orangée, et la dispersion finale de clusters obtenus grâce à leur auto-assemblage en émulsion, de couleur brun / rouge.



Figure 3.8 : Photographies d'une dispersion initiale de nanoparticules d'Ag-PVP individuelles (à gauche) et de la dispersion finale de clusters qui a été obtenue après émulsification de cette dernière et évaporation de la phase aqueuse (à droite).

Les propriétés d'absorption de la lumière des suspensions finales de clusters peuvent également être déterminées de manière plus précise, par une analyse en spectroscopie UV-visible. Il est notamment intéressant d'observer l'évolution entre les spectres acquis à partir d'une dispersion initiale de nanoparticules individuelles et à partir de la suspension de clusters qui ont été élaborés grâce à celle-ci. La **Figure 3.9** montre ainsi un exemple de spectre UV-visible obtenu sur une dispersion de clusters ainsi que le spectre de la dispersion initiale de nanoparticules lavées correspondante.

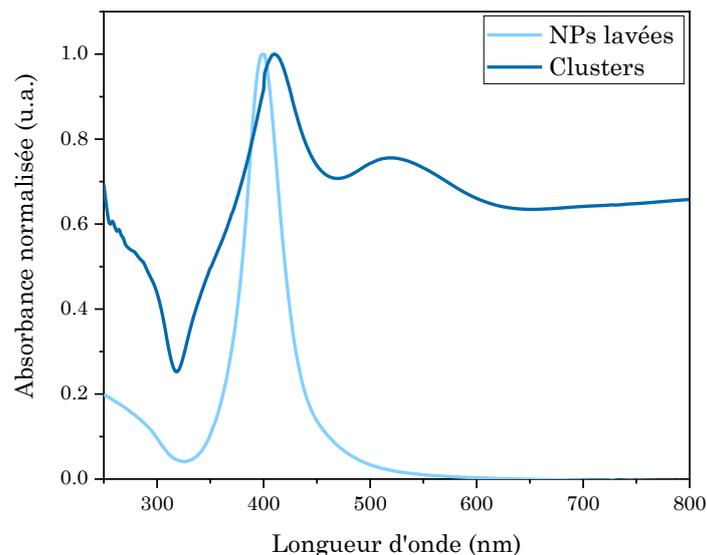


Figure 3.9 : Spectres d'absorbance UV-visible normalisée d'une dispersion initiale de nanoparticules individuelles (en bleu clair) et des clusters élaborés à l'issue de l'émulsification de cette dernière et du séchage des gouttes d'émulsion (en bleu foncé).

Alors que le spectre d'absorbance des nanoparticules individuelles présente en **Figure 3.9** un pic de résonance de leur plasmon de surface localisé unique et relativement étroit, dont le maximum est situé à $\lambda = 399$ nm, le spectre d'absorbance des clusters finaux d'Ag-PVP montre la présence de deux pics / bosses. Le premier est un pic fin, dont le maximum est situé à une longueur d'onde $\lambda = 410$ nm, et le second est une bosse centrée à $\lambda = 519$ nm. Chacune de ces réponses optiques correspond à un mode de résonance des clusters, dont l'identification peut être effectuée à l'aide de la littérature ^[12-14] mais aussi par la comparaison de ces spectres expérimentaux avec des simulations numériques. Ces dernières ont été réalisées par Ranjeet Dwivedi et Alexandre Baron via un modèle T-matrix de sphères multiples ^[15] et en utilisant la

méthode de calcul décrite dans la référence [16] pour simuler des clusters de nanoparticules d'or. L'algorithme utilisé permet de calculer la diffusion globale d'un cluster sphérique de rayon R défini (70 – 120 nm), composé de nanoparticules d'argent de rayon $r = 12$ nm et de fraction volumique en nanoparticules fixée ($\Phi = 0.3$ ou 0.4). Les nano-sphères d'argent sont placées de façon aléatoire dans une sphère, simulant un cluster d'indice de réfraction effectif 1.4. Cette sphère est elle-même placée dans un milieu d'indice optique 1.42 correspondant au dodécane. Plusieurs simulations numériques sont réalisées pour un même cluster, de rayon et de fraction volumique en nanoparticules fixés, où la configuration aléatoire des nanoparticules à l'intérieur de celui-ci évolue d'essai en essai. Ces calculs permettent finalement d'obtenir les parties réelles moyennes des coefficients multipolaires de Mie a_n et b_n de chaque cluster simulé, de taille et densité de nanoparticules variable, pour une gamme de longueurs d'onde situées entre 400 nm et 800 nm.

La **Figure 3.10** présente l'évolution en fonction de la longueur d'onde des parties réelles des coefficients de Mie dipolaire électrique a_1 , dipolaire magnétique b_1 , quadripolaire électrique a_2 , quadripolaire magnétique b_2 , octupolaire électrique a_3 et octupolaire magnétique b_3 de clusters sphériques de nanoparticules d'argent de rayon $R = 80$ nm, pour deux valeurs de fractions volumiques finales en nanoparticules différentes : $\Phi = 0.3$ et 0.4 .

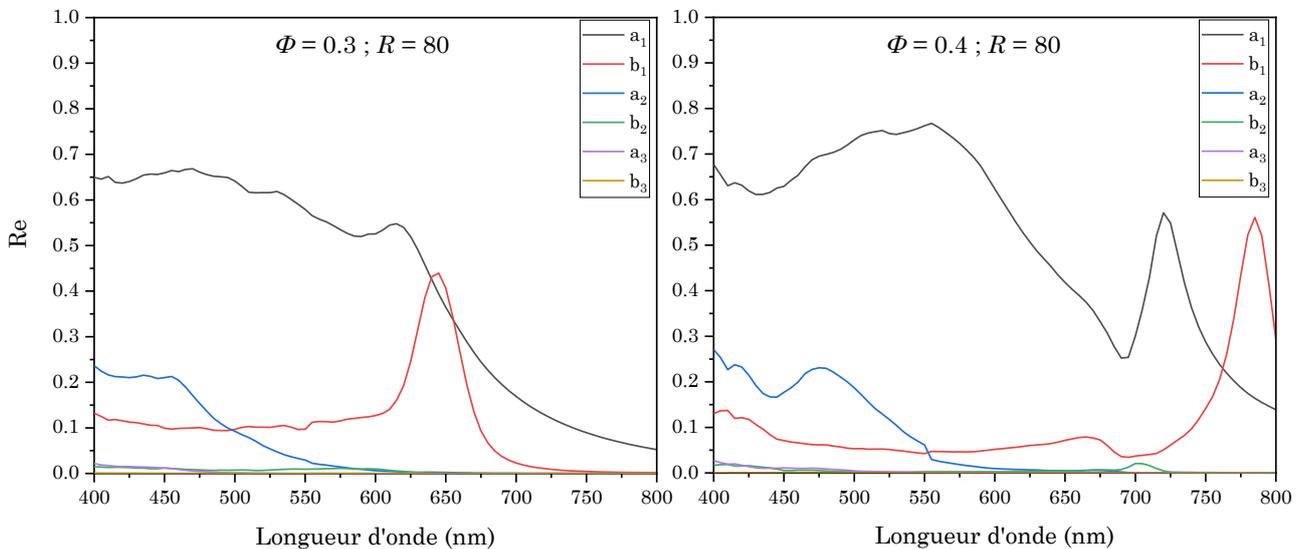


Figure 3.10 : Simulations numériques des parties réelles des coefficients de Mie dipolaire électrique (a_1 , ligne noire), dipolaire magnétique (b_1 , ligne rouge), quadripolaire électrique (a_2 , ligne bleue), quadripolaire magnétique (b_2 , ligne verte), octupolaire électrique (a_3 , ligne violette) et octupolaire magnétique (b_3 , ligne orange) de clusters sphériques de rayon $R = 80$ nm, en fonction de leur fraction volumique finale de nanoparticules d'argent, de rayon égal à 12 nm.

La **Figure 3.11** montre quant à elle les valeurs prises par les parties réelles de ces mêmes coefficients de Mie pour des clusters de fraction volumique en nanoparticules constante, égale à 0.3, et de rayon R variant de 90 nm à 120 nm.

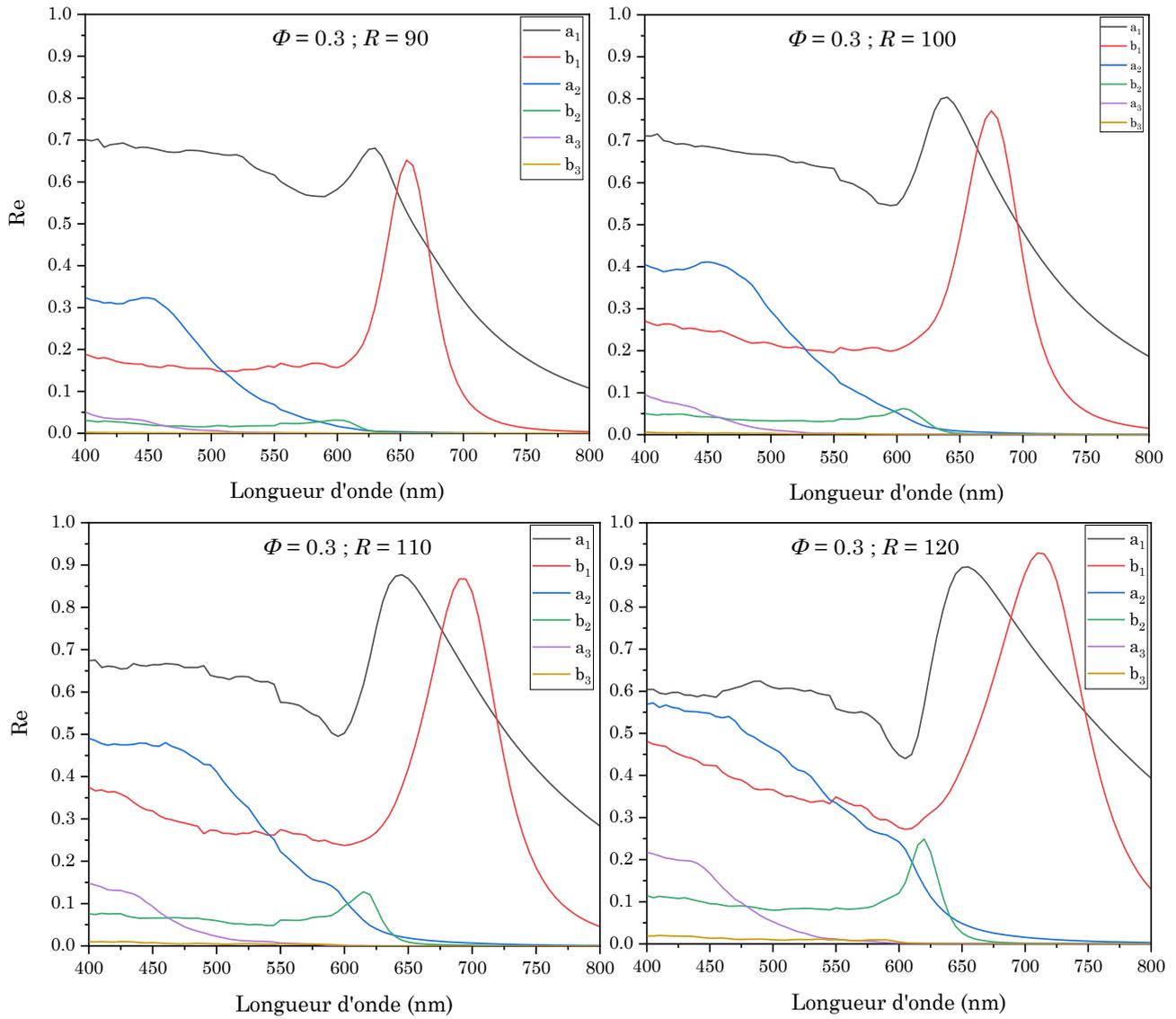


Figure 3.11 : Simulations numériques des parties réelles des coefficients de Mie dipolaire électrique (a_1 , ligne noire), dipolaire magnétique (b_1 , ligne rouge), quadripolaire électrique (a_2 , ligne bleue), quadripolaire magnétique (b_2 , ligne verte), octupolaire électrique (a_3 , ligne violette) et octupolaire magnétique (b_3 , ligne orange) de clusters sphériques de nanoparticules d'argent (de rayon égal à 12 nm) dont la fraction volumique est de 0.3, en fonction de leur rayon R .

Les sections efficaces d'extinction de particules sphériques résonantes, qui sont proportionnelles aux valeurs d'absorbance enregistrées en spectroscopie UV-visible selon l'équation 3.7, sont des combinaisons linéaires des parties réelles des coefficients de Mie multipolaires a_n et b_n [17]. En comparant la position en longueur d'onde des pics d'intensité de ces dernières avec celle des pics / bosses de résonance observés sur les spectres d'absorbance expérimentaux obtenus par spectroscopie UV-visible, la nature des modes de résonance présents au sein des clusters élaborés peut être identifiée. Dans la gamme de λ [400 – 800 nm], correspondant à celle des spectres expérimentaux, les données simulées des **Figures 3.10** et **3.11** montrent la présence systématique, pour chaque géométrie de clusters, de trois modes de résonance majoritaires : dipolaire électrique, dipolaire magnétique et quadripolaire électrique, bien que la présence non négligeable des modes de résonance quadripolaire magnétique et octupolaire électrique puisse également être notée pour les clusters de rayon $R > 100$ nm. Par

ailleurs, l'ordre d'apparition de ces principaux modes de résonance, en termes de longueur d'onde, est toujours le même, pour chaque résonateur simulé. La résonance quadripolaire électrique des clusters apparaît aux plus petites longueurs d'onde, et présente une amplitude maximale pour des longueurs d'onde situées entre 400 nm et 550 nm. Cependant, la réponse optique globale des clusters dans cette gamme de longueurs d'onde peut aussi être associée à leur résonance dipolaire électrique, qui apparaît dès $\lambda = 400$ nm mais dont l'amplitude maximale se situe entre 600 nm et 750 nm. Finalement, la résonance dipolaire magnétique des clusters apparaît dans une région spectralement proche de celle de leur résonance dipolaire électrique, mais toujours à des valeurs de λ légèrement supérieures à celles de cette dernière et situées entre 650 nm et 800 nm.

Ainsi, les deux réponses optiques observées dans le spectre d'absorbance UV-visible expérimental des clusters de la **Figure 3.9** peuvent être attribués aux modes de résonances suivants : le pic fin dont le maximum se situe à $\lambda = 410$ nm correspondrait au mode de résonance quadripolaire électrique des clusters, qui apparaît aux plus petites longueurs d'onde. Il contient probablement aussi une première contribution de la part de leur mode de résonance dipolaire électrique, qui apparaît en deuxième position en termes de longueurs d'onde et dont la résonance principale correspondrait à la bosse centrée à $\lambda = 519$ nm. Par ailleurs, ce spectre montre également la présence en fin de courbe ($\lambda > 650$ nm) d'une légère remontée de l'absorbance, qui semble correspondre au début d'une nouvelle bosse. Ce signal peut sans doute être attribué au mode de résonance dipolaire magnétique des clusters élaborés.

De manière générale, l'ensemble des agrégats finaux étudiés par spectroscopie UV-visible présente une réponse optique similaire à celle de la **Figure 3.9**. Ainsi, un premier pic fin est systématiquement observé aux petites longueurs d'onde, correspondant probablement au mode de résonance quadripolaire électrique des clusters, qui apparaît et devient de plus en plus intense au fur et à mesure que les nanoparticules à l'intérieur de ces derniers se rapprochent [18,19]. Une bosse apparaît toujours ensuite, à des longueurs d'onde comprises entre 450 nm et 700 nm selon la taille, la forme et la densité des agrégats synthétisés. Cette réponse correspond alors au mode de résonance dipolaire électrique des clusters. Par rapport au pic étroit observé dans le spectre d'absorbance des nanoparticules individuelles, cette réponse est dans le cas des clusters fortement décalée vers le rouge et a subi un élargissement important. Ces variations de position en longueur d'onde et de largeur du signal sont liées à l'auto-assemblage des nanoparticules, diminuant drastiquement la distance qui les sépare et formant finalement un résonateur de taille supérieure à celle des nanoparticules initiales. De même, chaque spectre issu de l'analyse de clusters en spectroscopie UV-visible présente une légère remontée de l'absorbance aux grandes longueurs d'onde, pouvant correspondre au début d'une nouvelle bosse, voire une bosse effectivement présente mais très atténuée. Ce signal peut être attribué

au mode de résonance dipolaire magnétique des clusters élaborés, qui naît également du rapprochement des nanoparticules et du couplage entre leurs réponses optiques et Ce mode de résonance apparaît en général pour des clusters de diamètre $D > 80 \text{ nm} - 100 \text{ nm}$ [12-14]. Ainsi, les nombreuses différences observées entre les spectres d'absorbance des nanoparticules individuelles et des clusters démontrent l'efficacité du procédé d'auto-assemblage et l'obtention d'objets finaux où les nano-sphères sont proches les unes des autres, ce qui entraîne l'apparition d'interactions entre elles et le couplage de leurs modes de résonance plasmonique.

L'efficacité du procédé d'auto-assemblage peut aussi être évaluée par une analyse de diffusion dynamique de la lumière (DLS) des objets finaux. Cette dernière permet d'estimer le rayon hydrodynamique moyen des objets élaborés, qui dépend de la fraction volumique initiale en nanoparticules d'Ag-PVP de la phase aqueuse mais aussi de la taille des gouttes de l'émulsion formulée. Le diamètre moyen de ces gouttes est préalablement déterminé par granulométrie laser, avant l'étape de séchage des émulsions, et présente des valeurs situées entre $6 \mu\text{m}$ et $11 \mu\text{m}$ selon les expérimentations. Ces légères fluctuations de diamètre proviennent des incertitudes de mesure liées aux masses et aux volumes exacts utilisés pour la formulation des émulsions, ainsi que du procédé d'émulsification employé. Cependant, ce diamètre initial des gouttes doit systématiquement diminuer au fur et à mesure du procédé d'évaporation de l'eau qu'elles contiennent, pour atteindre une valeur finale drastiquement inférieure. La **Figure 3.12** compare ainsi la distribution de tailles des gouttes d'une émulsion initiale et des clusters résultant de l'évaporation de l'eau qui y est contenue. Les détails de la méthodologie permettant de traiter les données issues des analyses de DLS des clusters et d'obtenir une distribution de tailles de type log-normale, accompagnée d'un rayon moyen R_0 et d'un écart-type σ , sont donnés dans le Chapitre II.

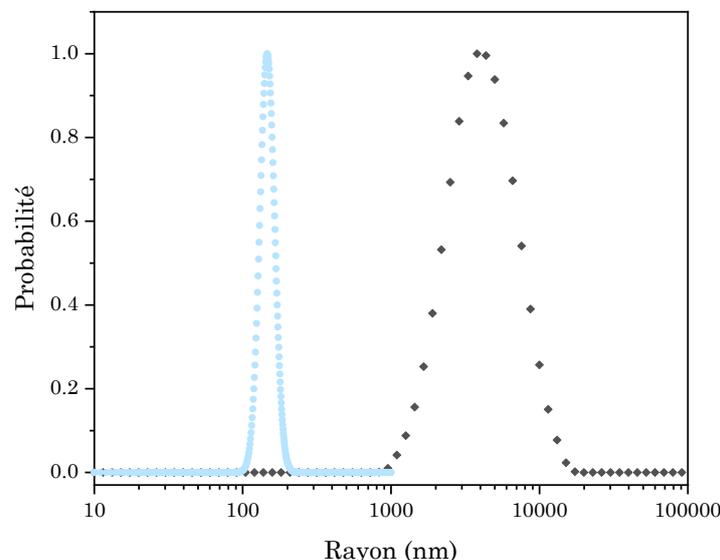


Figure 3.12 : Distributions de tailles des gouttes d'une émulsion initiale contenant une dispersion aqueuse de nanoparticules d'Ag-PVP (déterminée par granulométrie laser, losanges noirs) et des clusters issus du séchage de cette émulsion (déterminée par DLS, points bleus).

Les données présentées montrent une diminution drastique du volume des gouttes de l'émulsion pendant l'étape d'évaporation. En effet, le rayon hydrodynamique moyen final des objets, correspondant au rayon le plus probable de la distribution log-normale ($R_0 = 148$ nm) est environ 25x plus petit que celui des gouttes initiales ($\langle R \rangle = 3750$ nm). Le volume initial des gouttes a ainsi été divisé par un facteur d'environ 16 000 au cours de l'étape de séchage, ce qui permet d'affirmer que ce dernier a été efficace. Par ailleurs, le rayon hydrodynamique moyen des objets obtenus est également plus grand que celui mesuré pour des nanoparticules individuelles, ce qui montre l'efficacité de leur auto-assemblage au sein des gouttes. Ce constat peut être effectué pour chaque dispersion de clusters obtenue : les valeurs moyennes de R_0 mesurées sont en effet comprises entre 88 nm et 242 nm selon les dispersions, avec un écart-type oscillant entre 0.07 et 0.3. Ces valeurs démontrent une certaine polydispersité de tailles des objets élaborés au sein d'une même dispersion mais surtout entre les différentes dispersions formulées. Celle-ci ne peut cependant pas être corrélée avec la valeur de la fraction volumique en nanoparticules d'Ag-PVP de la phase aqueuse utilisée pour formuler les émulsions initiales, comme le montre la **Figure 3.13 (a)**. Le rayon moyen des clusters y évolue en effet de façon aléatoire, entre 80 nm et 250 nm, en fonction de $\Phi_{i\ exp}$ et ce même dans le cas de fractions volumiques initiales très proches (par exemple dans la région $2.5 \times 10^{-5} < \Phi_{i\ exp} < 2.8 \times 10^{-5}$).

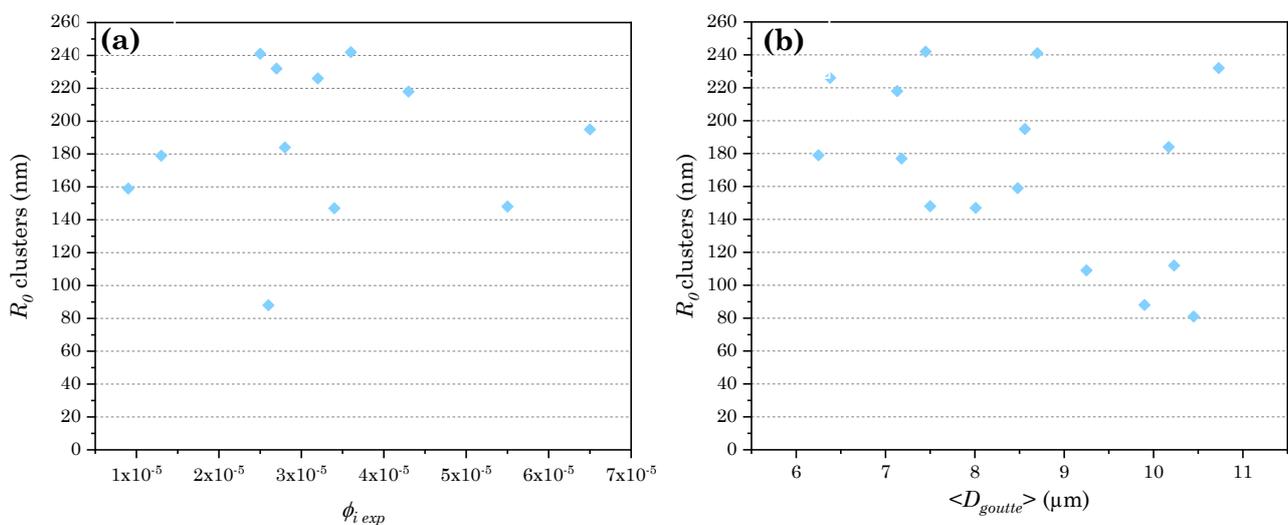


Figure 3.13 : (a) Valeurs du rayon hydrodynamique moyen R_0 des clusters finaux mesuré par DLS en fonction de la fraction volumique initiale $\Phi_{i\ exp}$ en nanoparticules d'Ag-PVP dans la phase aqueuse ; (b) Valeurs du rayon hydrodynamique moyen R_0 des clusters finaux mesuré par DLS en fonction du diamètre moyen $\langle D_{goutte} \rangle$ des gouttes initiales des émulsions ayant servi à les synthétiser, mesuré par granulométrie laser.

La **Figure 3.13 (b)** montre quant à elle que la variabilité du rayon moyen des objets finaux n'est pas non plus uniquement reliée à la taille initiale des gouttes d'émulsions. En effet, une même évolution aléatoire des valeurs de R_0 des clusters en fonction des valeurs initiales du diamètre des gouttes $\langle D_{gouttes} \rangle$ peut être observée. Ainsi, la méthode d'élaboration utilisée ne semble pas garantir la reproductibilité des dispersions finales. Ceci a également été confirmé par un dernier test, où trois émulsions initiales ont été formulées de la même façon et à partir

de la même phase aqueuse, dont la valeur de $\Phi_{i\text{ exp}}$ est de 3.6×10^{-5} . L'analyse par DLS des objets finaux issus du séchage de ces émulsions a montré que leur taille moyenne n'est pas identique mais peut varier de façon significative d'un essai à l'autre : les R_0 mesurés pour ces trois dispersions de clusters sont de 81 nm, 112 nm et 242 nm, avec des écarts-types respectifs de 0.07, 0.12 et 0.14.

Les différences observées dans les dimensions de ces objets, pourtant élaborés selon le même procédé, peuvent être liées à différents facteurs influençant de manière générale la formation des clusters. Tout d'abord, les conditions atmosphériques ambiantes lors de l'étape de séchage des émulsions semblent jouer un rôle sur cette dernière. Cependant, aucune mesure précise de température ni d'hygrométrie n'a été effectuée dans le laboratoire où avait lieu l'étape de séchage des émulsions pour vérifier de façon systématique l'impact réel de ces deux paramètres.

La taille finale des clusters obtenues dépend également de trois paramètres liés à la formulation des émulsions, qui sont : (i) la fraction volumique initiale en nanoparticules dans la phase aqueuse, (ii) la concentration en chaînes libres de ligand (c'est-à-dire non adsorbées à la surface des nanoparticules), (iii) la concentration en molécules partiellement hydrophiles issues du tensioactif DC 5225C. Malheureusement, un seul de ces paramètres est contrôlé de façon certaine, à savoir la concentration initiale en nanoparticules. La **Figure 3.13 (a)** ne permettant pas d'établir de corrélation entre le rayon hydrodynamique moyen des clusters et ce paramètre, il semble donc que la variabilité de tailles des objets obtenus à l'issue du séchage des émulsions soit liée à l'absence de contrôle précis des concentrations en ligand libre et en impuretés hydrophiles présentes dans le tensioactif utilisé. La concentration en ligand libre est en effet dépendante des étapes de lavage effectuées qui, malgré la rigueur avec laquelle les expérimentations ont été menées, ne peuvent être parfaitement identiques d'un échantillon à l'autre. La présence persistante d'une concentration trop importante de PVP dans la phase aqueuse de l'émulsion peut alors, d'une part, ralentir l'évaporation des gouttes et, d'autre part, entraîner sa présence en excès dans les clusters finaux, conduisant à la création d'objets de grandes dimensions et peu denses en nanoparticules. En ce qui concerne le tensioactif, celui-ci est constitué de nombreux composés, dont certains s'évaporent lors du processus de séchage et dont la composition, que nous ne contrôlons pas, évolue au cours du temps. Son efficacité à stabiliser de façon efficace les gouttes d'émulsion peut donc aussi évoluer au cours du temps et affecter la synthèse de clusters, notamment obtenus par le séchage d'émulsions formulées avec du « vieux » tensioactif. Malheureusement, malgré une recherche exhaustive de tensioactifs alternatifs, aucun meilleur résultat n'a pu être obtenu avec des molécules ou des mélanges mieux maîtrisés ^[1].

Finalement, la durée de l'étape de séchage est aussi décisive quant à la géométrie des objets finaux et sa fin, déterminée par une observation macroscopique des dispersions, ne correspond peut-être pas toujours à la fin réelle de l'évaporation de l'eau des gouttes. Selon les échantillons, celle-ci peut donc ne pas être tout à fait complète dans la fenêtre de temps dédiée à l'analyse des clusters et notamment à la détermination de leur taille. Ceci pourrait être lié, notamment pour les émulsions contenant le plus de chaînes de ligand libres ou formulées avec les phases aqueuses les plus concentrées en nanoparticules, à l'augmentation rapide de la pression osmotique à l'intérieur des gouttes, qui peut ralentir la diffusion des molécules d'eau à travers la phase organique quand l'équilibre entre la pression de Laplace, qui favorise le séchage, et la pression osmotique, qui l'empêche, n'est plus favorable. En effet, la force motrice du séchage de gouttes d'émulsion de rayon R est proportionnelle à $\delta P = P(R) - \Pi(R)$, où $P(R)$ est la pression de Laplace et $\Pi(R)$ est la pression osmotique, dont les expressions sont ^[9] :

$$P(R) = \frac{2\gamma}{R} \quad (3.8.a)$$

$$\Pi(R) = \frac{\varphi(R)k_B T}{\frac{4}{3}\pi R_h^3} \left[\frac{1 + \varphi(R) + \varphi^2(R) - \varphi^3(R)}{(1 - \varphi(R))^3} \right] \quad \text{avec } \varphi(R) = \Phi_{i \text{ exp}} \cdot \left(\frac{R_i}{R}\right)^3 \quad (3.8.b)$$

où γ est la tension de surface de l'interface eau-tensioactif-huile, R est le rayon d'une goutte d'émulsion, R_i est son rayon initial, φ est la fraction volumique de nanoparticules dans la goutte, k_B est la constante de Boltzmann (1.38×10^{-23} J.K⁻¹), T est la température et R_h est le rayon hydrodynamique d'une nanoparticule. En conséquence, plus la valeur initiale de φ , $\Phi_{i \text{ exp}}$, est grande, plus la pression osmotique dans la goutte augmente rapidement et plus vite la diffusion de l'eau à travers la phase huileuse est rendue difficile. Si elle est très ralentie, il est possible que le séchage des gouttes et l'auto-assemblage des nanoparticules ne soient pas complets à la fin du procédé, qui apparaît pourtant terminé macroscopiquement ^[9]. Cette hypothèse est par ailleurs soutenue par l'étude de certaines dispersions de clusters deux semaines après leur synthèse, dont les résultats montrent une certaine évolution des objets élaborés pouvant correspondre à leur densification, et notamment une légère diminution de R_0 .

Pour toutes les raisons évoquées ci-dessus, il apparaît donc que la géométrie et la composition finale des clusters sont difficiles à contrôler de manière précise. Par ailleurs, les objets élaborés ont fait l'objet de plusieurs autres caractérisations afin de savoir s'ils correspondent bien à des clusters denses et homogènes ou bien à des agrégats plus ou moins aléatoires de nanoparticules.

Une première façon de répondre à cette interrogation est d'observer les clusters élaborés au MET, afin de vérifier l'efficacité du procédé d'auto-assemblage, en termes de géométrie et de

structure des objets finaux. La méthode utilisée pour préparer les grilles de MET sur lesquelles sont déposés les clusters est expliquée dans le Chapitre II. La **Figure 3.14** montre quatre exemples de clusters obtenus à partir d'émulsions formulées avec des phases aqueuses contenant différentes fractions volumiques initiales de nanoparticules. Les observations effectuées permettent de visuellement confirmer la relative polydispersité de tailles des objets élaborés au sein d'une même dispersion, comme montré dans les **Figures 3.14 (a), (c) et (d)**. Elles mettent aussi en évidence les différences de forme et de densité des agrégats obtenus en fonction des essais réalisés. Par exemple, les **Figures 3.14 (a) et (c)** montrent des clusters relativement sphériques et denses de nanoparticules d'Ag-PVP alors que les **Figures 3.14 (b) et (d)** montrent des agrégats de forme moins définie et où les nanoparticules paraissent plus éloignées les unes des autres. Ces derniers ne correspondent alors pas aux clusters attendus à l'issue d'un procédé d'auto-assemblage contrôlé par l'encapsulation des nanoparticules.

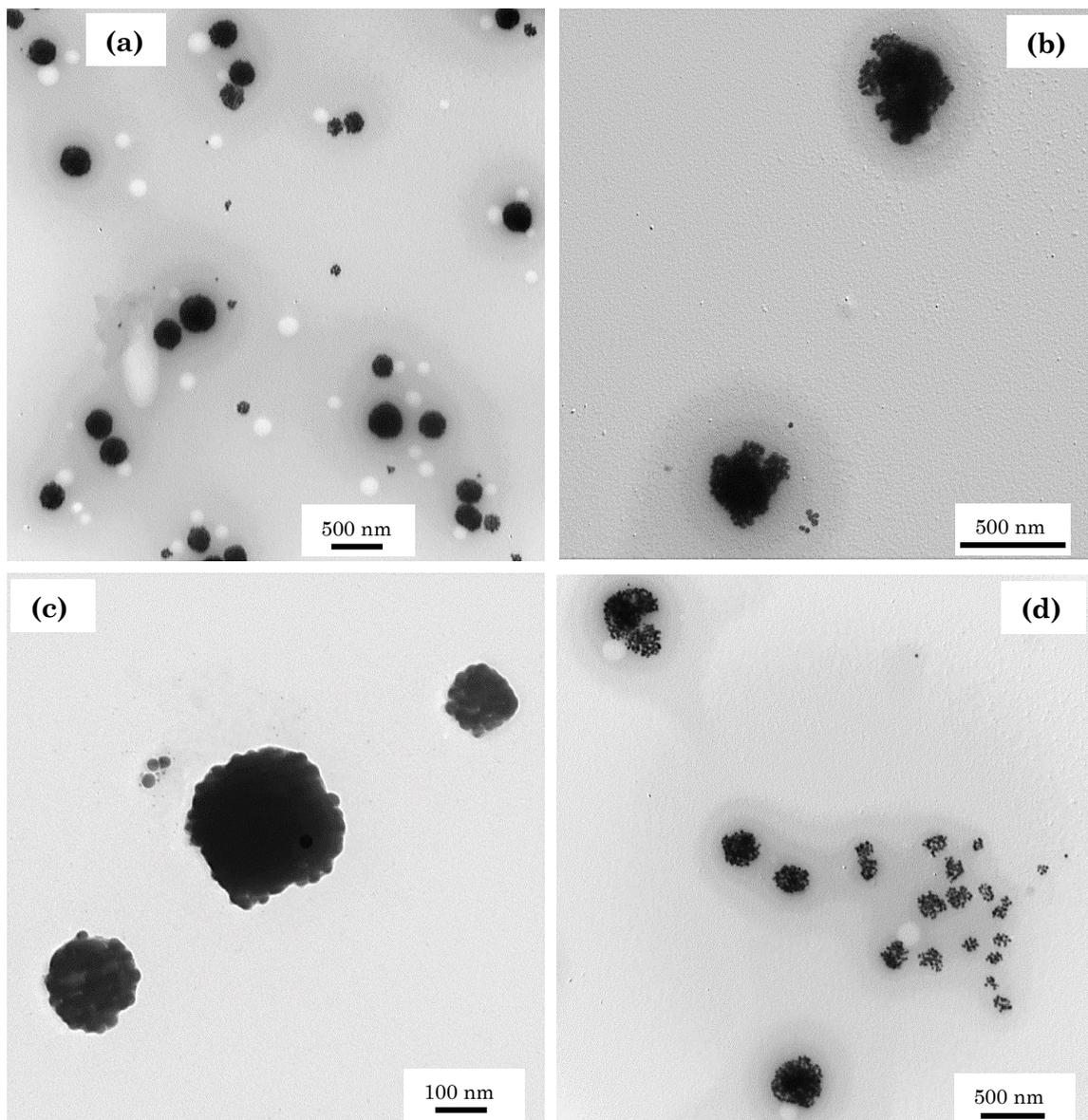


Figure 3.14 : Images obtenues par MET de clusters issus du séchage de gouttes d'émulsions initiales formulées avec une phase aqueuse contenant différentes fractions volumiques de nanoparticules d'argent : (a) PVP-6, $\Phi_{i\text{exp}} = 2.8 \times 10^{-5}$; (b) PVP-7, $\Phi_{i\text{exp}} = 3.2 \times 10^{-5}$; (c) PVP-11, $\Phi_{i\text{exp}} = 5.5 \times 10^{-5}$; (d) PVP-12, $\Phi_{i\text{exp}} = 6.5 \times 10^{-5}$.

Les observations effectuées confirment ainsi que l'obtention d'objets fins contrôlés, sphériques et denses ne dépend pas uniquement de la concentration en nanoparticules introduites dans l'émulsion initiale. En effet, tout comme le rayon hydrodynamique moyen des clusters élaborés, leur géométrie et leur structuration semblent plutôt dépendre des facteurs expérimentaux non précisément maîtrisés et préalablement évoqués (conditions atmosphériques, concentrations finales en chaînes libres de ligand et en tensioactifs). La **Figure 3.15** montre d'ailleurs que des clusters issus du séchage de deux émulsions initiales formulées avec la même concentration de nanoparticules peuvent montrer des caractéristiques géométriques et structurales variées.

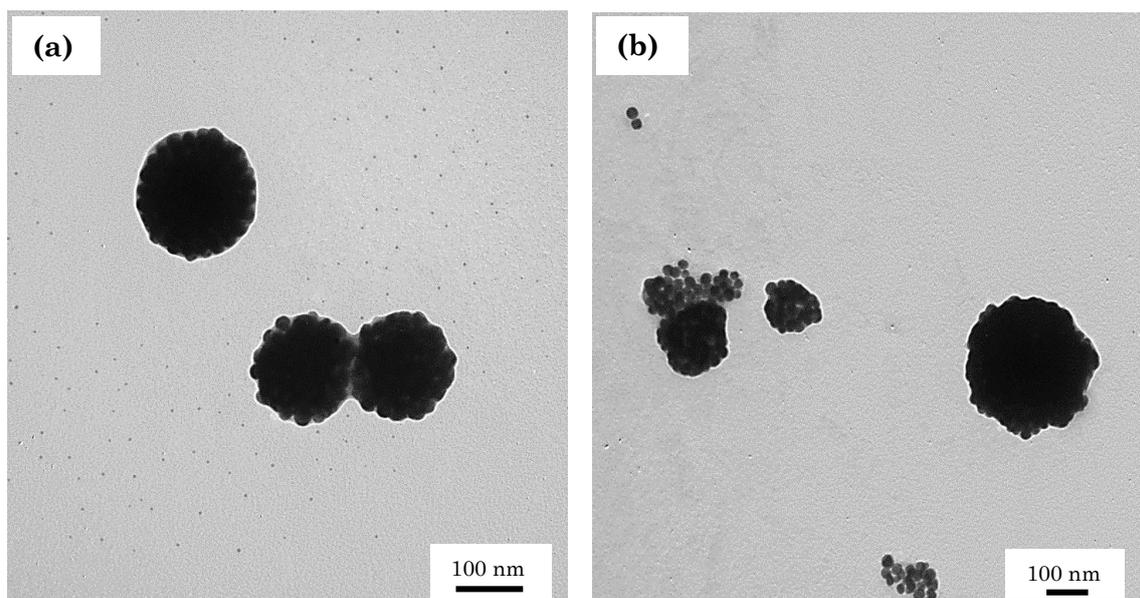


Figure 3.15 : Images MET de clusters issus de deux émulsions initiales différentes, ayant été formulées avec la même fraction volumique de nanoparticules d'Ag-PVP dans la phase aqueuse $\Phi_{i\text{exp}} = 2.6 \times 10^{-5}$. (a) Clusters PVP-4, sphériques et denses, $R_0 = 88$ nm ; (b) Agrégats PVP-4-bis, de forme et de densité plus aléatoires, $R_0 = 177$ nm.

Enfin, les observations effectuées grâce au MET ont également permis de confirmer ou mettre en avant quelques pistes d'explication quant aux variations finales de géométrie et de densité des clusters. En effet, la présence de grandes plages grises entourant les clusters, correspondant à de la matière organique, a parfois été remarquée, comme illustré par la **Figure 3.16 (a)**. Ces amas peuvent être constitués de molécules de ligand PVP encore présentes en excès dans les dispersions initiales de nanoparticules et/ou de molécules de tensioactif. Par ailleurs, dans certaines dispersions finales, la présence d'une petite fraction de nanoparticules isolées et dispersées dans l'huile a pu être constatée, comme le montre la **Figure 3.16 (b)**. Ce dernier phénomène pourrait révéler la présence d'interactions entre les nanoparticules présentes dans les gouttes et les molécules de tensioactif servant à stabiliser ces dernières. En effet, il est possible que des molécules de DOWSIL 5225C, qui est un mélange amphiphile, puissent pénétrer puis diffuser à l'intérieur des gouttes. Dans ce cas, elles seraient ensuite capables de s'adsorber à la surface des nanoparticules et d'interagir avec leur ligand. Ceci permettrait alors

aux nanoparticules de devenir lipophiles et de s'échapper des gouttes pour être dispersées de façon individuelle dans la phase organique [20]. De même, l'interaction entre les molécules de tensioactif et les nanoparticules pourraient provoquer la déstabilisation des gouttes d'émulsion pendant leur séchage, ce qui ne permettrait notamment pas de maintenir leur forme sphérique ni d'obtenir des structures finales homogènes. Il est cependant difficile de confirmer l'existence de ces différents scénarios, ces observations restant notablement minoritaires.

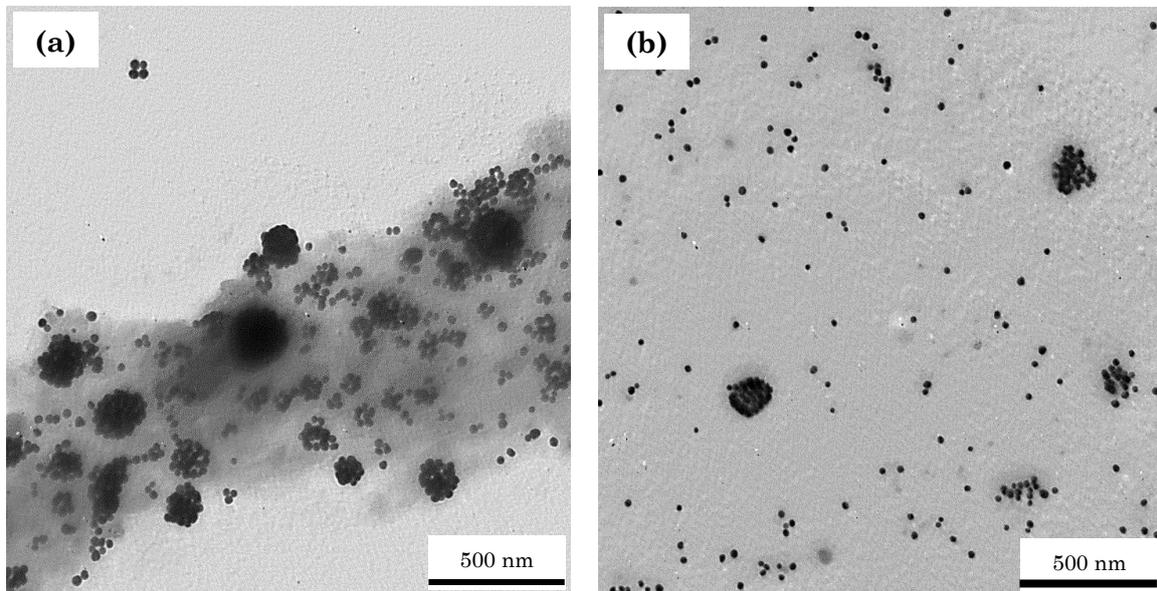


Figure 3.16 : Images de MET de dispersions de clusters d'Ag-PVP présentant (a) une grande nappe grise entourant les nanoparticules et attribuée à la présence de chaînes de ligand et/ou de molécules de tensioactif (PVP-10) ; (b) des nanoparticules individuelles d'Ag-PVP dispersées dans la phase organique (PVP-5).

Les observations effectuées au microscope électronique en transmission permettent ainsi d'avoir une première approche de la structure finale des clusters élaborés. Cependant, la vision qu'elles offrent des clusters peut être relativement biaisée par différents facteurs. Tout d'abord, la préparation des grilles de MET permettant d'observer les agrégats finaux de nanoparticules nécessite un changement de solvant pour ces derniers (comme expliqué dans le Chapitre II). Celui-ci implique une centrifugation de la dispersion de clusters, pouvant avoir causé dans certains cas une déformation des clusters ou un phénomène d'agrégation de ces derniers. Par ailleurs, le séchage de la dispersion sur la grille peut également provoquer un « affaissement » des objets déposés sous l'action de forces capillaires. Enfin, les observations effectuées au MET ne permettent pas de sonder précisément le degré d'organisation du cœur des agrégats formés. Ainsi, une méthode de caractérisation permettant d'obtenir une vision plus représentative de la structure globale des clusters a été utilisée, pour notamment évaluer leur état de structuration et leur densité en nanoparticules. Il s'agit d'analyses par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS), dont le principe détaillé et la méthode d'analyse sont présentés dans le Chapitre II. Plusieurs exemples de spectres SAXS obtenus à partir de dispersions de clusters sont présentés dans la **Figure 3.17**.

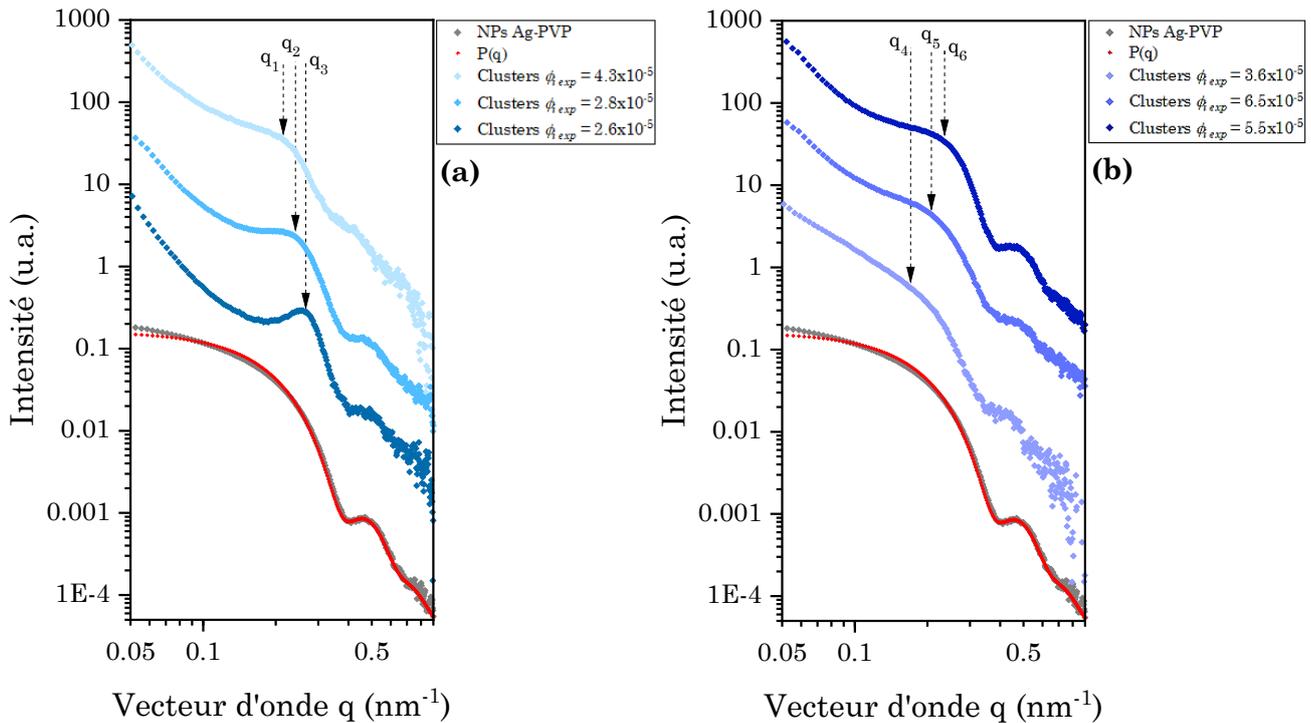


Figure 3.17 : Spectres SAXS de clusters réalisés à partir d'émulsions formulées avec différentes fractions volumiques initiales en nanoparticules d'Ag-PVP dans la phase aqueuse : (a) 2.6×10^{-5} (PVP-4, points bleus foncés), 2.8×10^{-5} (PVP-6, points bleus) et 4.3×10^{-5} (PVP-10, points bleus clairs) ; (b) 3.6×10^{-5} (PVP-9-bis, points violets clairs), 6.5×10^{-5} (PVP-12, points violets) et 5.5×10^{-5} (PVP-11, points violets foncés). Sur chaque graphique est aussi représenté le signal SAXS de nanoparticules d'Ag-PVP individuelles (points gris) ainsi que la courbe du facteur de forme théorique associé (points rouges) déjà présentés en Figure 3.5 (b). Les courbes ont été décalées verticalement pour plus de clarté.

La comparaison du spectre SAXS des nanoparticules d'Ag-PVP individuelles et des spectres des clusters permet tout d'abord de retrouver dans ces derniers le creux caractéristique du facteur de forme des nanoparticules individuelles, qui restent donc visibles, à $q = 0.39 \text{ nm}^{-1}$. Par ailleurs, cette comparaison met en évidence la présence d'une bosse supplémentaire dans les spectres des clusters, plus ou moins bien définie selon les dispersions mais pouvant parfois prendre la forme d'un pic. Ces bosses, localisées sur la **Figure 3.17** par les notations « q_n », sont dues aux facteurs de structure des objets analysés. Leur présence démontre l'existence d'une corrélation de position entre les nanoparticules et donc la formation d'une certaine organisation à l'intérieur des clusters. La forme plus ou moins définie de ces pics de structure permet de mettre en évidence une certaine hiérarchisation de ces organisations selon les clusters. En effet, plus la bosse qui est associée au facteur de structure est aplatie et plus cette organisation est peu présente ou peu homogène au sein de l'agrégat. A l'inverse, la présence d'un pic bien défini, comme celui référencé par le terme « q_3 » dans la **Figure 3.17 (a)**, peut être associée à des objets mieux structurés, avec une organisation relativement uniforme des nanoparticules. Ainsi, les exemples donnés par la **Figure 3.17** permettent de constater que, de même que leur taille finale, l'organisation interne des clusters ne dépend pas de la concentration en nanoparticules introduites dans l'émulsion initiale. En effet, l'état de structuration des objets élaborés varie de façon aléatoire en fonction de $\Phi_{i \text{ exp}}$ et aucune corrélation n'a été mise en évidence entre ces deux paramètres.

L'hypothèse selon laquelle les clusters présentant des facteurs de structure mal définis dans leur spectre SAXS souffriraient d'un faible degré d'organisation interne ou d'inhomogénéités structurales, correspondant à la présence de vides ou de zones d'excès de ligand, a été expérimentalement vérifiée. Ainsi, la partie interne des clusters a pu être sondée via des observations au microscope électronique en transmission de coupes de 60 nm et 70 nm d'épaisseur, réalisées avec un ultramicrotome sur des suspensions de clusters prises dans de la résine époxy (les détails expérimentaux sont donnés dans le Chapitre II). La **Figure 3.18** montre deux images issues de ces observations, qui illustrent la variation de la densité interne des clusters élaborés au sein d'une même dispersion finale.

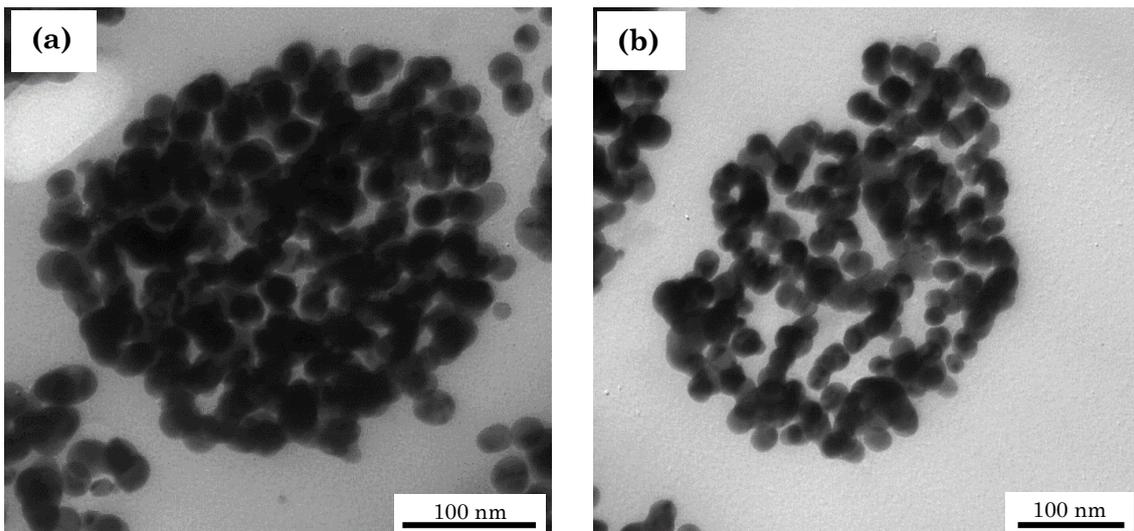


Figure 3.18 : Images MET de coupes (60 nm d'épaisseur) de clusters de nanoparticules de la dispersion Ag-PVP-12 ayant (a) une structure interne dense et homogène ou (b) une faible densité de nanoparticules d'Ag-PVP et des inhomogénéités telles que des zones de lacunes de nanoparticules.

La **Figure 3.18 (a)** présente un cluster possédant une structuration interne dense et homogène alors que la **Figure 3.18 (b)** montre un cluster dont la structuration est inhomogène et qui possède des zones de densité en nanoparticules variables. Toutefois, l'interprétation de ces images doit être faite avec précaution, car la méthode de découpe par ultramicrotomie a pu déformer ou endommager les clusters. Il faut aussi garder à l'esprit que l'élaboration de si petits objets ($10 < R_{cl} / R < 100$ avec R_{cl} le rayon moyen du cluster et R le rayon moyen d'une nanoparticule) augmente le degré de confinement des nanoparticules dans les clusters et donc la frustration de leur assemblage. Ceci peut ainsi impliquer la présence d'un certain désordre interne, qui est toutefois susceptible de diminuer au fur et à mesure que les nanoparticules sont proches de l'interface ^[21]. Ceci pourrait expliquer pourquoi, de manière générale, les clusters apparaissent plutôt denses et homogènes dans les images de MET « classiques » alors que leur pic de structure, décrivant leur organisation interne, est mal défini en SAXS. Des effets de surface, liés à la valeur de l'énergie de liaison entre les nanoparticules et l'interface de la goutte ou à la courbure de l'interface, peuvent aussi limiter l'assemblage complet des objets finaux et être la cause de défauts internes ^[2,22].

Par ailleurs, la densité finale des clusters, c'est-à-dire le pourcentage de leur volume qui est occupé par des nanoparticules, peut également être estimée à travers le pic de corrélation observé dans leur spectre SAXS. Ces valeurs de densité sont déterminées en traçant pour chaque dispersion de clusters un graphique de Kratky, représentant $[(I(q).q^3) + (x.q)]$, où x est une constante, en fonction de q . Un exemple de ce type de graphique est donné en **Figure 3.19**, où x vaut 8.5×10^{-4} .

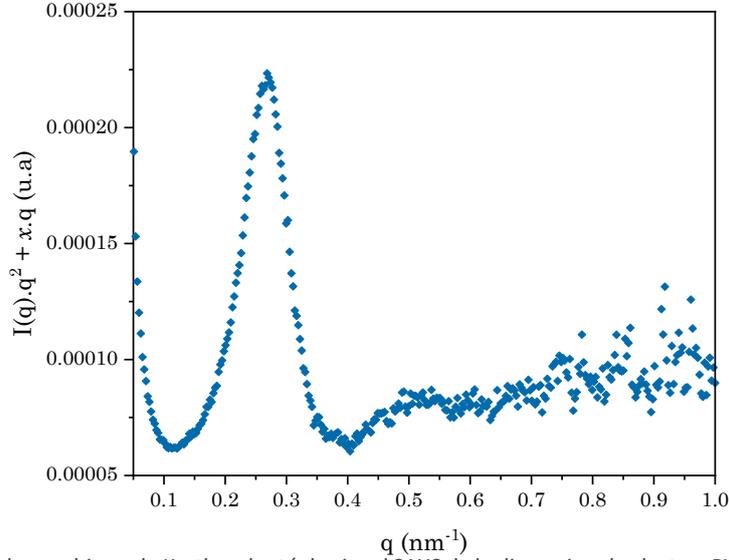


Figure 3.19 : Représentation du graphique de Kratky adapté du signal SAXS de la dispersion de clusters PVP-4. La valeur de q^* associée au facteur de structure est de $0.27 \pm 2.1 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$.

A partir de cette représentation, utilisée pour supprimer la ligne de base du spectre, la valeur du vecteur d'onde q^* , correspondant au milieu de la largeur à mi-hauteur du pic (en nm^{-1}), peut être déterminée. Cette valeur peut être associée à la distance centre-à-centre moyenne d_{c-c} séparant deux nanoparticules adjacentes au sein de l'agrégat, qui s'exprime par :

$$d_{c-c} = \frac{2 \cdot \pi}{q^*} \quad (3.9)$$

Finalement, avec la valeur de d_{c-c} déduite de l'équation 3.8, et en faisant l'hypothèse que les clusters ne contiennent rien d'autre que les nanoparticules et leur ligand, la fraction volumique moyenne finale de nanoparticules présentes dans ces derniers peut être déterminée :

$$\Phi_{f \text{ exp}} = p \cdot \Psi = p \cdot \left(\frac{2 \cdot R}{d_{c-c}} \right)^3 \quad (3.10)$$

avec p le facteur de compacité d'empilement de sphères, dont la valeur est supposée égale à 0.64 (pour un empilement irrégulier compact de sphères identiques, dont les positions initiales sont aléatoires ^[23]), R est le rayon du cœur métallique d'une nanoparticule et Ψ est la fraction volumique d'argent présente dans le volume d'une nanoparticule « complète » (composée d'un

cœur d'argent et d'une écorce de ligand). Le **Tableau 3.2** résume ainsi les valeurs de fractions volumiques finales en nanoparticules d'Ag-PVP déterminées pour différentes dispersions de clusters, ainsi que le rayon hydrodynamique moyen R_0 de ces derniers, en fonction de la valeur de $\Phi_{i\ exp}$. À partir de ces deux paramètres et de la valeur du rayon moyen des nanoparticules individuelles, le nombre de nanoparticules N_{NPS} qui composent les clusters peut aussi être estimé, selon l'équation suivante :

$$N_{NPS} \approx \Phi_{f\ exp} \cdot \left(\frac{R_0}{R}\right)^3 \quad (3.11)$$

| Echantillon | $\Phi_{i\ exp}$ | $\langle D_{goutte} \rangle$ (μm) | $\Phi_{f\ exp}$ | R_0 (nm) | N_{NPS} |
|-------------|----------------------|--|-----------------|-------------------------|-----------|
| PVP-1 | 9.0×10^{-6} | 8.56 | 0.29 ± 0.01 | 159 ($\sigma = 0.12$) | 852 |
| PVP-4 | 2.6×10^{-5} | 9.90 | 0.55 ± 0.01 | 88 ($\sigma = 0.08$) | 273 |
| PVP-6 | 2.8×10^{-5} | 10.17 | 0.41 ± 0.01 | 184 ($\sigma = 0.11$) | 1854 |
| PVP-7 | 3.2×10^{-5} | 6.38 | 0.26 ± 0.02 | 226 ($\sigma = 0.3$) | 2194 |
| PVP-8 | 3.4×10^{-5} | 9.25 | 0.35 ± 0.02 | 109 ($\sigma = 0.08$) | 328 |
| PVP-8-bis | 3.4×10^{-5} | 8.01 | 0.38 ± 0.01 | 147 ($\sigma = 0.09$) | 883 |
| PVP-9 | 3.6×10^{-5} | 10.45 | 0.33 ± 0.01 | 81 ($\sigma = 0.07$) | 128 |
| PVP-9-bis | 3.6×10^{-5} | 10.23 | 0.18 ± 0.01 | 112 ($\sigma = 0.12$) | 182 |
| PVP-9-ter | 3.6×10^{-5} | 7.45 | 0.32 ± 0.02 | 242 ($\sigma = 0.14$) | 3316 |
| PVP-10 | 4.3×10^{-5} | 7.13 | 0.35 ± 0.02 | 218 ($\sigma = 0.13$) | 2682 |
| PVP-11 | 5.5×10^{-5} | 7.5 | 0.37 ± 0.02 | 148 ($\sigma = 0.11$) | 884 |
| PVP-12 | 6.5×10^{-5} | 8.56 | 0.26 ± 0.01 | 195 ($\sigma = 0.13$) | 1431 |

Tableau 3.2 : Valeurs expérimentales de la fraction volumique finale d'argent $\Phi_{f\ exp}$ dans les clusters, de leur rayon hydrodynamique moyen R_0 et du nombre de nanoparticules qui les constituent N_{NPS} en fonction de la fraction volumique initiale de nanoparticules d'Ag-PVP présentes dans la phase aqueuse de l'émulsion $\Phi_{i\ exp}$ et du diamètre initial des gouttes d'émulsion $\langle D_{goutte} \rangle$.

Ce tableau décrit finalement l'efficacité du procédé d'auto-assemblage pour élaborer des clusters de nanoparticules d'Ag-PVP de dimension sub-longueur d'onde et dont l'organisation interne peut présenter une forte densité de nanoparticules. Cependant, aucune corrélation ne peut être observée entre la concentration initiale en nanoparticules introduites dans l'émulsion ou la taille initiale des gouttes de cette dernière et la géométrie / structure des clusters finaux. Notamment, tous les paramètres relatifs à ces propriétés physiques finales (R_0 , N_{NPS} , $\Phi_{f\ exp}$) varient de manière apparemment non corrélée, bien que dans une gamme restreinte de valeurs, en fonction de $\Phi_{i\ exp}$. Comme expliqué plus haut, il est très probable que le manque de contrôle des concentrations finales en ligand et en tensioactif, d'une part, et de la composition de ce dernier, d'autre part, soit à l'origine de cette variabilité. Ainsi, il n'est pas possible de prédire α

priori la densité finale en nanoparticules des résonateurs, de même que leur taille ou le nombre de nanoparticules qu'ils contiennent, à partir des paramètres initiaux de formulation des émulsions (diamètre des gouttes et concentration initiale en nanoparticules de la phase aqueuse).

Cependant, plusieurs dispersions satisfaisantes de clusters ont pu être élaborées, en termes de géométrie, d'organisation des nanoparticules mais aussi de stabilité dans le temps, puisque des analyses menées jusqu'à six mois après la fabrication de certains clusters ont montré la pérennité de leurs caractéristiques physiques. Notamment, les clusters élaborés à partir d'une phase aqueuse de fraction volumique initiale en nanoparticules située entre 2.5×10^{-5} et 3×10^{-5} présentent des dimensions sub-longueur d'onde, une densité élevée en nanoparticules ainsi qu'une structuration interne qui semble homogène et relativement régulière. Toutefois, la reproductibilité de ces caractéristiques d'un essai à l'autre n'a pas pu être vérifiée et l'anticipation des paramètres structuraux finaux des clusters à partir des paramètres de formulation utilisés reste un défi.

III.4. Fabrication de clusters de nanoparticules d'Ag-PEG

III.4.1. Remplacement de la PVP par du PEG

Afin de mieux maîtriser les propriétés physiques finales des clusters élaborés, l'un des paramètres pouvant être modulé correspond à l'écorce de ligand qui entoure les nanoparticules individuelles. En effet, cette fine couche polymère a une grande influence sur la façon dont les nanoparticules s'auto-assemblent dans l'espace confiné des gouttes d'émulsion et sur la structure finale des objets ^[24]. En jouant sur la nature, la longueur et la quantité de chaînes de ligand présentes à la surface des nanoparticules, l'organisation finale de ces dernières au sein des clusters peut ainsi être ajustée. La modification de ces paramètres n'est pas possible lorsque des molécules de PVP sont utilisées, car ces chaînes polymères sont simplement adsorbées à la surface des nanoparticules, sur leur longueur, comme montré en **Figure 3.20 (a)**. Ceci ne permet pas de contrôler leur quantité et donc l'épaisseur de l'écorce qu'elles forment sur les nanoparticules. De plus, l'équilibre entre molécules adsorbées et molécules libres ne permet pas de maîtriser la concentration de ces dernières, ce qui est probablement, comme expliqué plus haut, l'une des raisons de la variabilité des clusters obtenus.

Ainsi, plusieurs essais de remplacement de la polyvinylpyrrolidone stabilisant initialement les nanoparticules d'argent par du méthoxy poly(éthylène glycol) thiol (mPEG-SH) ont été effectués. Ce polymère a été choisi car, contrairement à la PVP, ses chaînes sont greffées

de façon covalente à la surface des nanoparticules par leur groupement –SH terminal, comme montré par la **Figure 3.20 (b)**. De plus, il présente de très bonnes propriétés de stabilisation des particules, permettant de maintenir leur nature hydrophile tout en les protégeant de l'agrégation grâce à leurs interactions répulsives, essentiellement stériques. Par ailleurs, ces essais ont été réalisés avec des chaînes de mPEG-SH de différentes longueurs, afin d'estimer le rôle joué par l'épaisseur de la couche de ligand sur la structure finale des clusters. Des molécules de mPEG-SH de masse molaire $M_w = 800 \text{ g.mol}^{-1}$, 2000 g.mol^{-1} and 6000 g.mol^{-1} ont ainsi été utilisées pour réaliser différentes dispersions de nanoparticules individuelles, qui seront par la suite nommées Ag-PEG-800, Ag-PEG-2000 et Ag-PEG-6000, respectivement.

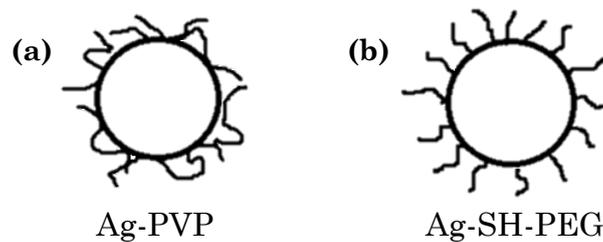


Figure 3.20 : (a) Représentation schématique d'une nanoparticule d'argent stabilisée par des molécules de PVP, adsorbées à sa surface sur leur longueur ; (b) Représentation schématique d'une nanoparticule d'argent stabilisée par des molécules de PEG, greffées à sa surface par leur groupement –SH terminal.

Pour mener à bien le procédé d'échange de ligand, une méthode très simple peut être utilisée, consistant à introduire une quantité maîtrisée de mPEG-SH dans une suspension aqueuse de nanoparticules d'Ag-PVP puis à maintenir le mélange sous agitation. En effet, la présence d'un groupement thiol dans les molécules de m-PEG-SH leur donne une meilleure affinité avec la surface des nanoparticules d'argent que les molécules de PVP et permet ainsi de les substituer facilement, puisqu'elles sont seulement adsorbées à la surface des particules. De même, ce groupement permet aux molécules de m-PEG-SH d'être solidement liées aux particules, par des liaisons covalentes thiol-métal, ce qui rend ensuite leur déplacement très difficile [25,26]. Le procédé d'échange de ligand consiste donc tout d'abord à ajouter une quantité n^* (mol) de molécules de mPEG-SH dans une suspension initiale de nanoparticules d'Ag-PVP, lavées mais non concentrées. Cette quantité n^* est établie de sorte à être légèrement supérieure à celle n nécessaire pour obtenir une densité de greffage moyenne α égale à 4 molécules de m-PEG-SH par nm^2 . Cette valeur de α a été déterminée comme étant la plus satisfaisante pour assurer la stabilité des particules et leur auto-assemblage en clusters denses par Rajam Elancheliyan durant sa thèse [1]. Le nombre n est calculé grâce à l'équation suivante :

$$n = \frac{\alpha \cdot 4 \cdot \pi \cdot R^2 \cdot N}{N_a} \quad (3.12)$$

où R est le rayon moyen des nanoparticules d'argent, N est le nombre de nanoparticules dans la dispersion aqueuse (déterminé grâce aux mesures de spectroscopie UV-visible) et N_a est le

nombre d'Avogadro. La valeur de n^* varie fortement selon les essais réalisés car elle a été optimisée au fur et à mesure de la mise au point du protocole expérimental. Elle passe ainsi de $12n$ pour la première dispersion réalisée, Ag-PEG-800-1, à $5.5n$ pour la seconde, Ag-PEG-800-2, et à $1.3n$ pour les dispersions d'Ag-PEG-2000 et d'Ag-PEG-6000. Chaque dispersion aqueuse d'Ag-PVP contenant cette quantité n^* de molécules de m-PEG-SH est ensuite doucement agitée pendant une nuit pour assurer une substitution la plus complète possible des molécules de PVP. Les dispersions sont finalement lavées plusieurs fois, avec des cycles de centrifugation – remplacement du surnageant par de l'eau ultra pure, afin de retirer la PVP désorbée ainsi que l'excès de chaînes de m-PEG-SH, puis concentrées à l'issue du dernier lavage.

L'efficacité de ce procédé de remplacement du ligand peut tout d'abord être vérifiée par l'analyse des nanoparticules issues des différentes dispersions en spectroscopie Raman. Il s'agit alors de profiter de l'effet SERS (pour *Surface Enhanced Raman Scattering* ou diffusion Raman exaltée de surface) dû aux résonances plasmoniques des nanoparticules d'argent pour détecter le signal du ligand qui les entoure. En effet, les molécules situées au voisinage de nanoparticules métalliques bénéficient d'une amplification de plusieurs ordres de grandeur de leur réponse Raman, grâce à l'excitation du plasmon de surface localisé de ces dernières. Celui-ci crée localement une forte amplification du champ électrique, qui génère une exaltation du moment dipolaire induit Raman et donc du signal Raman des molécules présentes à proximité. L'effet SERS est efficace pour des molécules situées à moins d'une dizaine de nanomètres de la surface des particules plasmoniques [27], ce qui est le cas des ligands qui recouvrent les nanoparticules d'argent et qui peuvent donc être sondés. Des suspensions de nanoparticules d'Ag-PVP, Ag-PEG-800, Ag-PEG-2000 et Ag-PEG-6000 ont ainsi été étudiées grâce à cette méthode d'analyse et des exemples des spectres Raman correspondant sont présentés dans la **Figure 3.21**.

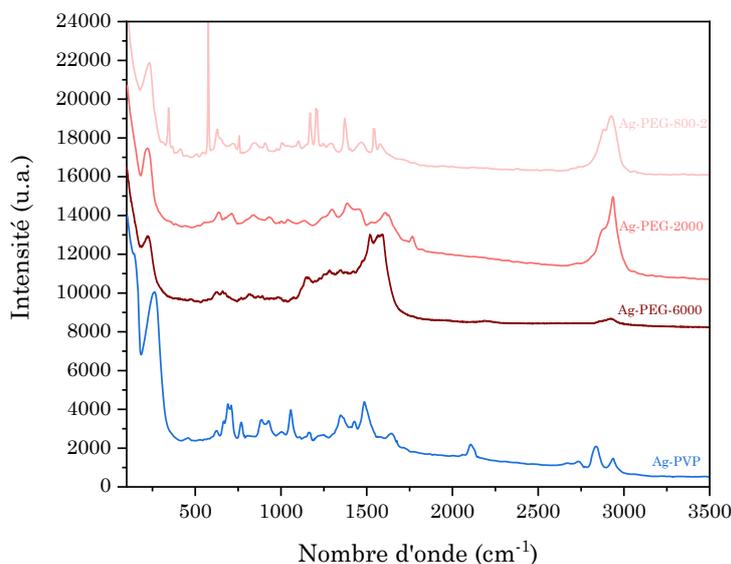


Figure 3.21 : Spectres Raman de nanoparticules d'argent recouvertes de chaînes de ligand de différentes natures et longueurs : Ag-PVP (courbe bleue), Ag-PEG-800-2 (courbe rose), Ag-PEG-2000 (courbe rouge) et Ag-PEG-6000 (courbe rouge foncée). Les différents spectres sont décalés verticalement pour plus de clarté.

L'étude des spectres obtenus consiste à indexer les bandes de décalage Raman présentes, puis à leur assigner le mode vibrationnel caractéristique associé. Cette attribution a été réalisée pour chaque type de ligand grâce aux données de la littérature et avec l'aide de François Laguné Labarthe, chercheur invité au CRPP. Les résultats sont donnés dans le **Tableau 3.3**.

| NPs d'Ag-PVP | | NPs d'Ag-SH-mPEG | |
|-------------------------------------|---|-------------------------------------|--|
| Fréquence ν (cm ⁻¹) | Mode vibrationnel | Fréquence ν (cm ⁻¹) | Mode vibrationnel |
| | | 235 | Ag-S stretching vibration |
| 263 et 457 | Ag-O stretching / bending vibration | | |
| | | 550 | C-C-O bending vibration |
| | | 639 | C-S stretching vibration |
| 692 | N-C=O bending vibration | | |
| 766 | C-N-C symmetric stretching vibration of the heterocycle | | |
| | | 846 | CH ₂ rocking vibration |
| 885 | In plane pyrrolidinone ring breathing | | |
| 927 | C-N stretching vibration of C and heterocycle N in polyethylene long chain | | |
| 1060 | C-N stretching vibration | | |
| | | 1106 | C-O-C antisymmetric stretching vibration |
| | | 1145 | C-C stretching and CH ₂ rocking vibrations |
| 1163 | Weak ring CH ₂ twisting | | |
| | | 1290 | CH ₂ twisting vibration |
| | | 1380 | CH ₂ wagging and twisting vibrations |
| 1430 | Deformed vibration in C-H plane of heterocycle | | |
| | | 1470 | CH ₂ -CH ₂ antisymmetric bending |
| 1485 | Ring C-N vibration | | |
| 1644 | C=O stretching vibration in the pyrrolidone ring | | |
| 2106 | C-N stretching vibration or N-C=O bending vibration | | |
| 2837 | Symmetric stretching vibration of CH ₂ in the skeletal chain or CH ₃ stretching vibration | | |
| | | 2882 | C-H symmetric stretching vibration |
| | | 2925 | C-H antisymmetric stretching vibration |
| 2937 | Antisymmetric stretching vibration of CH ₂ in the skeletal chain | | |

Tableau 3.3: Attribution des bandes de décalage Raman spécifiques des molécules de PVP et de mPEG-SH recouvrant les nanoparticules d'argent [28-37].

L'étude des spectres Raman obtenus permet ainsi de démontrer l'efficacité du procédé d'échange de ligand, en déterminant la nature du polymère qui recouvre les nanoparticules à la fin de celui-ci. En effet, les données rassemblées dans le **Tableau 3.3** montrent que le PVP et le mPEG-SH ne partagent aucune bande de décalage Raman et présentent des modes de vibration caractéristiques qui leur sont propres. Ainsi, bien que les spectres expérimentaux présentés dans la **Figure 3.21** consistent tous en une forêt de bandes dont l'analyse est relativement complexe, la présence de l'un ou l'autre de ces deux polymères peut toutefois y être discriminée. Leur étude précise permet ainsi d'établir que les nanoparticules d'Ag-mPEG-SH ne présentent pas de manière flagrante les bandes de décalage Raman caractéristiques du PVP, alors que celles caractéristiques du mPEG-SH y sont clairement visibles. Par exemple, la bande du PVP localisée à 2106 cm^{-1} , et qui est caractéristique du mode de vibration en flexion du groupe N-C=O de ce polymère, n'est jamais observée dans les spectres Raman des nanoparticules d'Ag-mPEG-SH. Cette absence est donc l'un des éléments permettant de montrer que le procédé d'échange de ligand se révèle efficace.

De même, pour confirmer l'efficacité de cet échange et son impact sur la taille moyenne des nanoparticules en suspension, l'évolution du rayon hydrodynamique moyen des nanoparticules d'Ag entre le début et la fin du procédé a été suivie grâce à des analyses par DLS. Un exemple de cette étude est présenté en **Figure 3.22 (a)** pour la dispersion Ag-PEG-2000. Par ailleurs, l'impact de la masse molaire des molécules de mPEG-SH greffées à la surface des nanoparticules, donc de la longueur de leurs chaînes, sur le rayon hydrodynamique moyen de ces nano-sphères a été mesuré. Cette étude est présentée dans la **Figure 3.22 (b)**.

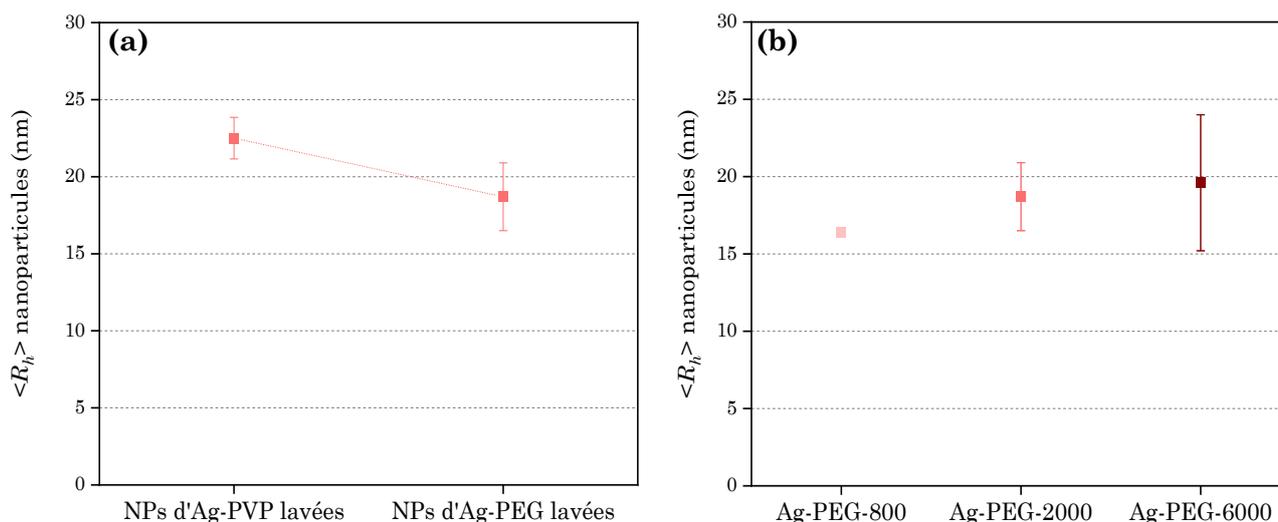


Figure 3.22 : (a) Evolution du rayon hydrodynamique moyen des nanoparticules d'argent individuelles avant (Ag-PVP lavées) et après (Ag-PEG lavées) le procédé d'échange de ligand pour la dispersion Ag-PEG-2000 ; (b) Evolution du rayon hydrodynamique moyen des nanoparticules d'Ag-PEG en fonction de la longueur / masse molaire des chaînes de ligand (800 g.mol^{-1} en rose, 2000 g.mol^{-1} en rouge et 6000 g.mol^{-1} en rouge foncé).

La **Figure 3.22 (a)** confirme l'efficacité du procédé d'échange de ligand. En effet, dans cet exemple, le rayon hydrodynamique moyen des nanoparticules mesuré à la fin de ce dernier,

$\langle R_h \rangle = 19 \pm 2$ nm, est plus petit que celui des nanoparticules initiales, $\langle R_h \rangle = 23 \pm 1$ nm. Cette légère réduction est liée à la différence d'épaisseur entre la couche hydratée de PVP et la couche hydratée de PEG recouvrant les nanoparticules. La masse molaire des chaînes de PVP (40 000 g.mol⁻¹) étant supérieure à celle des chaînes de mPEG-SH finales (2000 g.mol⁻¹), il n'est pas étonnant que le rayon hydrodynamique moyen des nanoparticules diminue légèrement après l'échange de ligand (même si la conformation d'adsorption / greffage n'est pas la même pour la PVP que pour le mPEG-SH). Cette évolution est également observée pour les dispersions de nanoparticules Ag-PEG-800 et Ag-PEG-6000. Ainsi, ces observations sont compatibles avec les résultats de spectroscopie Raman. De plus, les valeurs obtenues pour ces rayons hydrodynamiques moyens indiquent que les nanoparticules ne se sont pas agrégées de façon drastique lors du processus d'échange de ligand et de lavage. Par ailleurs, sur la **Figure 3.22 (b)**, une très légère augmentation du rayon hydrodynamique moyen des nanoparticules avec la longueur des molécules de mPEG-SH peut être notée. Cet accroissement est toutefois accompagné d'une légère augmentation de la polydispersité de tailles des nanoparticules, comme l'indiquent les barres d'erreurs associées aux valeurs moyennes de R_h .

L'impact du changement de ligand des nanoparticules sur la stabilité de ces dernières en solution a également été vérifié par des observations au microscope électronique en transmission. L'objectif est alors de vérifier l'état de dispersion des nanoparticules et la potentielle formation d'agrégats au cours du procédé de remplacement du PVP par du mPEG-SH. Les observations effectuées ont permis de constater que celui-ci ne cause aucune déstabilisation majeure des nanoparticules, puisque très peu d'agrégats ont été identifiés parmi les nombreuses nano-sphères présentes et bien isolées les unes des autres. De même, une étude par spectroscopie UV-visible des dispersions d'Ag-PEG a systématiquement été effectuée et les données obtenues comparées avec celles des dispersions initiales d'Ag-PVP. Dans ce cas également, l'étude des spectres permet de confirmer la bonne dispersion des nanoparticules dans l'eau et l'absence de déstabilisation de celles-ci à l'issue du procédé de changement de ligand. La **Figure 3.23** montre ainsi un exemple de spectres UV-visible enregistrés sur une dispersion initiale de nanoparticules d'Ag-PVP et sur la même dispersion après le remplacement du PVP par des molécules de mPEG-SH de masse molaire 2000 g.mol⁻¹. La comparaison des deux courbes permet de constater qu'elles sont quasiment identiques, confirmant donc le fait que l'échange de ligand ne semble avoir causé aucune déstabilisation des nanoparticules. Leur agrégation aurait en effet davantage décalé le pic de résonance plasmonique des nano-sphères d'Ag-PEG-2000 vers le rouge, l'aurait élargi de façon plus prononcée ou aurait entraîné l'apparition d'une bosse supplémentaire. Les mêmes observations ont pu être effectuées pour les dispersions d'Ag-PEG-800 et d'Ag-PEG-6000.

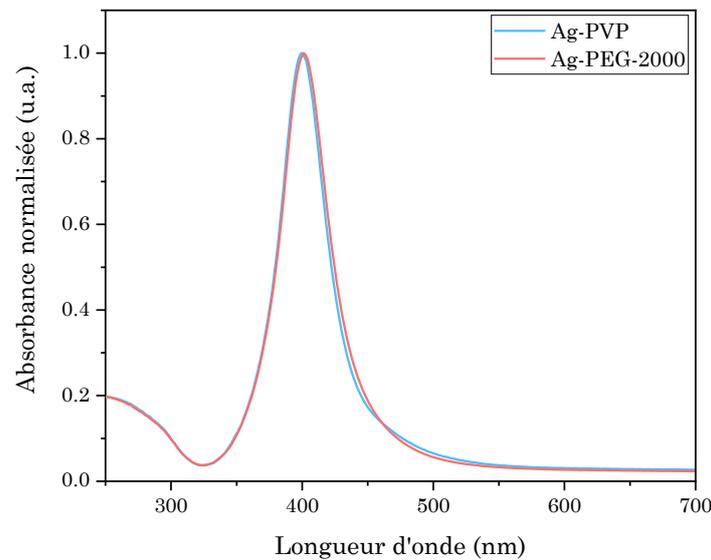


Figure 3.23 : Spectres d'absorbance UV-visible normalisée d'une dispersion initiale de nanoparticules d'Ag-PVP lavées (en bleu) et de la même dispersion après le procédé d'échange de ligand impliquant des molécules de mPEG-SH de 2000 g.mol⁻¹ (en rouge).

Ces analyses par spectroscopie UV-visible ont également permis de déterminer les fractions volumiques en nanoparticules de chaque dispersion d'Ag-PEG, dont les résultats, accompagnés du nom et des caractéristiques de chaque dispersion, sont donnés dans le **Tableau 3.4**.

| Nom de la dispersion | $\Phi_{i\ exp}$ Ag-PVP | n^*/n | Nombre de lavages | $\Phi_{i\ exp}$ Ag-PEG |
|----------------------|------------------------|---------|-------------------|------------------------|
| Ag-PEG-800-1 | 1.4x10 ⁻⁵ | 12 | 3 | 1.8x10 ⁻⁶ |
| Ag-PEG-800-2 | 1.8x10 ⁻⁵ | 5.5 | 3 | 2.4x10 ⁻⁵ |
| Ag-PEG-800-2-bis | 1.8x10 ⁻⁵ | 5.5 | 5 | 1.7x10 ⁻⁵ |
| Ag-PEG-2000 | 1.7x10 ⁻⁵ | 1.3 | 3 | 3.6x10 ⁻⁵ |
| Ag-PEG-6000 | 1.9x10 ⁻⁵ | 1.3 | 3 | 2.9x10 ⁻⁵ |

Tableau 3.4 : Tableau récapitulatif des différentes dispersions de nanoparticules d'Ag-PEG obtenues à l'issue de procédés d'échange de ligand, indiquant la fraction volumique de nanoparticules de la dispersion initiale d'Ag-PVP, la quantité de molécules de PEG ajoutées, le nombre de lavages de la dispersion d'Ag-PEG obtenue et la fraction volumique de nanoparticules de la dispersion lavée.

Les données présentées dans le **Tableau 3.4** mettent en avant des différences de concentration finale en nanoparticules des dispersions d'Ag-PEG. Celles-ci sont principalement liées à la quantité de molécules de PEG ajoutée à la dispersion initiale de nanoparticules d'Ag-PVP utilisée pour effectuer le changement de ligand. En effet, pour des dispersions initiales d'Ag-PVP de concentrations similaires et un nombre de lavages identique, l'augmentation de la quantité de molécules de PEG introduite (représentée par une augmentation du rapport n^*/n) entraîne l'obtention d'une dispersion finale d'Ag-PEG dont la fraction volumique diminue. Cette diminution est certainement due à une perte plus importante de nanoparticules lors de l'étape de lavage des dispersions, où la centrifugation des nanoparticules semble être rendue moins efficace par la présence plus importante de molécules de PEG. Par ailleurs, le nombre de lavages effectués sur les suspensions finales d'Ag-PEG joue également un rôle important dans leur concentration finale en nanoparticules : la dispersion Ag-PEG-800-2-bis, ayant subi deux

lavages supplémentaires par rapport à la dispersion Ag-PEG-800-2, est *in fine* moins concentrée. Chaque centrifugation effectuée pendant l'étape de lavage entraîne donc une perte supplémentaire de nanoparticules, qui ne tombent pas toutes au fond des tubes.

III.4.2. Synthèse des clusters

Plusieurs dispersions de clusters ont ensuite été élaborées avec les suspensions initiales de nanoparticules d'Ag-PEG-800, Ag-PEG-2000 et Ag-PEG-6000, en utilisant le protocole précédemment décrit pour la synthèse des clusters d'Ag-PVP. L'objectif est alors de vérifier l'impact de la nature et de la longueur des chaînes de ligand sur la structure finale des clusters.

La valeur du rayon hydrodynamique moyen final des clusters obtenus a tout d'abord été mesurée par DLS, comme montré dans la **Figure 3.24**.

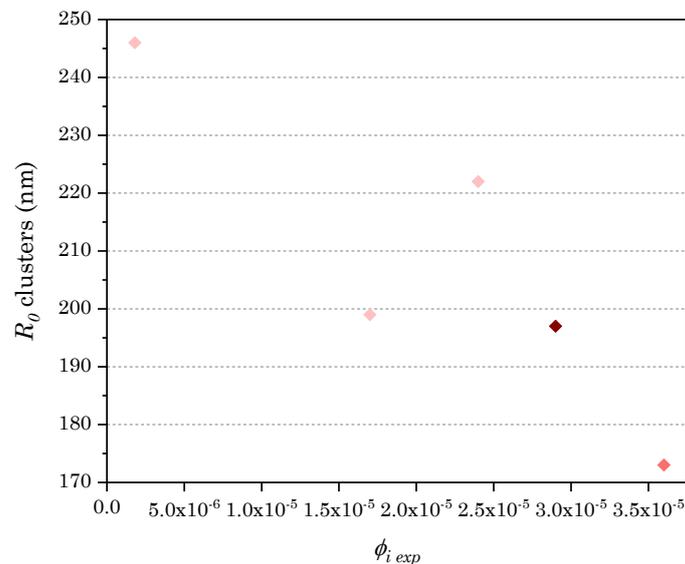


Figure 3.24 : Evolution du rayon hydrodynamique moyen R_0 des clusters finaux d'Ag-PEG-800 (points roses), d'Ag-PEG-2000 (point rouge) et d'Ag-PEG-6000 (point rouge foncé), mesuré par DLS, en fonction de la fraction volumique initiale $\Phi_{i \text{ exp}}$ en nanoparticules.

Ces résultats montrent que lorsque des dispersions de nanoparticules d'Ag-PEG sont utilisées pour formuler les émulsions, le rayon hydrodynamique moyen des clusters finaux semble globalement diminuer quand la valeur de $\Phi_{i \text{ exp}}$ augmente. Ce constat va à l'encontre des résultats qui pouvaient être attendus, puisque le R_0 moyen des objets finaux devrait augmenter lorsque la concentration, donc le nombre de nanoparticules présentes dans la phase aqueuse augmente (pour des tailles de gouttes d'émulsions initiales similaires). Cependant, un plus large excès de polymère ayant été introduit dans les solutions les moins concentrées (**Tableau 3.4**), des chaînes de ligand libres gênent probablement l'auto-assemblage des nanoparticules en objets denses, en occupant une plus grande partie du volume des gouttes d'émulsion. Leur présence conduit ainsi à l'obtention d'objets finaux de plus grandes dimensions.

La géométrie finale des objets élaborés peut également être visuellement déterminée par des observations au microscope électronique en transmission. Ces dernières permettent de vérifier la forme des clusters synthétisés mais aussi d'estimer visuellement leur densité et leur structure finale. Toutefois, comme indiqué précédemment, ces estimations doivent être faites avec précaution puisque l'organisation interne des objets ne peut pas être sondée avec cette technique de caractérisation. La **Figure 3.25** présente des images prises au MET de clusters issus de différentes dispersions finales, produits par le séchage d'émulsions formulées avec des nano-sphères d'argent recouvertes de m-PEH-SH 800 g.mol⁻¹ **((a) et (b))**, 2000 g.mol⁻¹ **(c)** et 6000 g.mol⁻¹ **(d)** et de concentrations initiales en nanoparticules variant selon les essais.

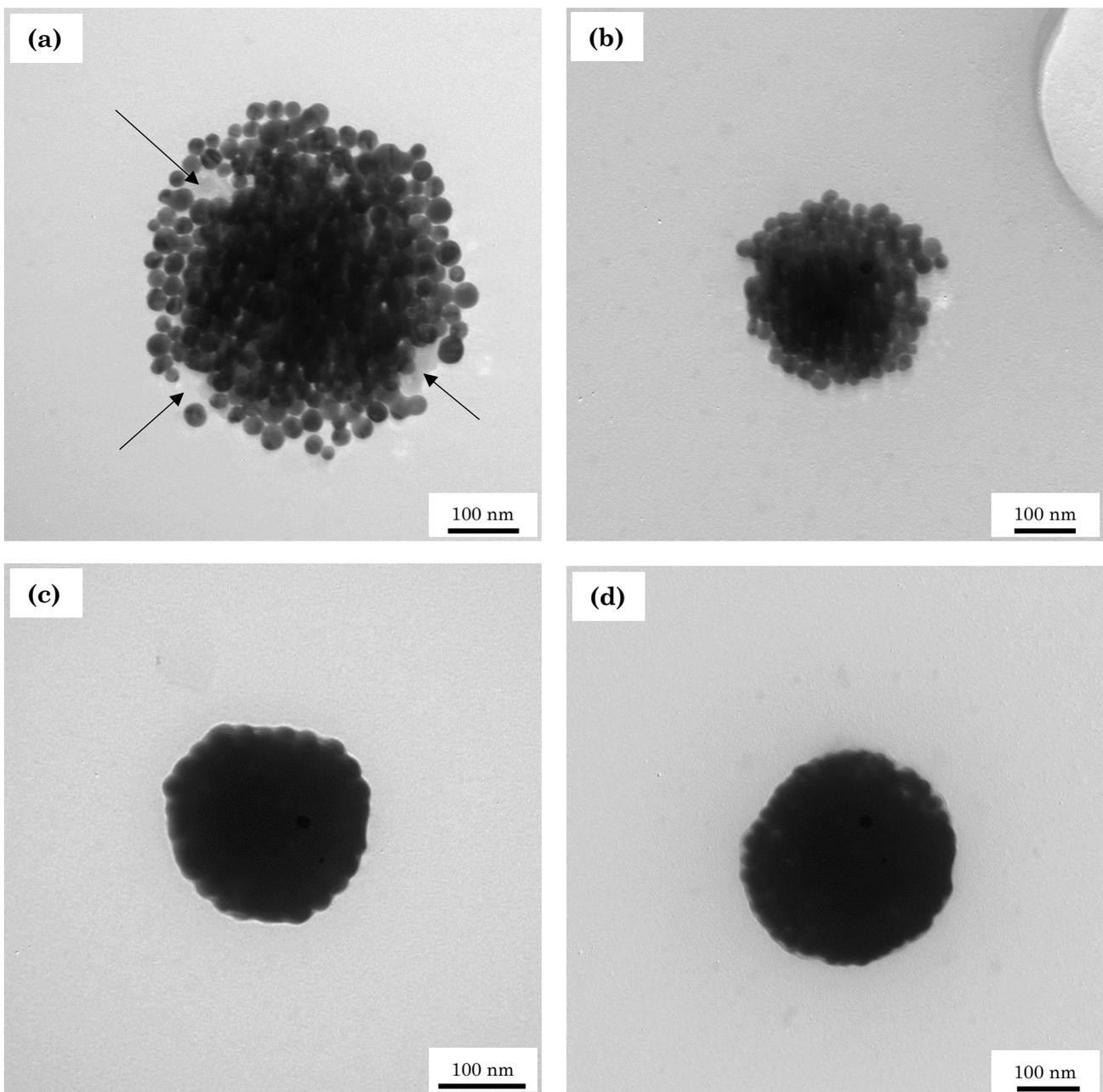


Figure 3.25 : Images obtenues par MET de clusters issus du séchage d'émulsions initiales formulées avec une phase aqueuse contenant une fraction volumique en nanoparticules d'Ag-PEG de (a) 1.8×10^{-6} (Ag-PEG-800-1) ; (b) 1.7×10^{-5} (Ag-PEG-800-2-bis) ; (c) 3.6×10^{-5} (Ag-PEG-2000) ; (d) 2.9×10^{-5} (Ag-PEG-6000).

Sur ces images, l'ensemble des clusters présentés apparaissent sphériques, relativement denses et bien organisés. Cependant, elles montrent aussi que, lorsque la fraction volumique en nanoparticules d'argent augmente, ces objets semblent structurés de façon plus homogène. Par exemple, l'observation des images **(a)** et **(b)**, pour lesquelles les valeurs de $\Phi_{i\ exp}$ sont les plus faibles, montrent des clusters dont le « cœur » semble bien organisé mais dont la surface paraît moins dense et présente un arrangement plus aléatoire des nanoparticules. En revanche, les images **(c)** et **(d)** correspondant aux clusters élaborés avec les suspensions initiales dont les valeurs de $\Phi_{i\ exp}$ sont les plus importantes, montrent des clusters plus homogènes. De plus, l'observation de l'image **(a)** permet de visualiser des zones de lacune de nanoparticules à la périphérie des clusters, où ces dernières sont remplacées par ce qui semble correspondre à des amas de polymère (régions indiquées par des flèches). Ces zones tendent à diminuer de volume (image **(b)**) puis à disparaître (images **(c)** et **(d)**) au fur et à mesure que la fraction volumique initiale en nanoparticules augmente. Ceci tend à confirmer l'hypothèse évoquée plus haut selon laquelle les dispersions initiales les moins concentrées en nano-sphères d'argent contiendraient davantage de chaînes de ligand libres, qui entravent l'auto-assemblage complet des nanoparticules et la formation de clusters entièrement denses et homogènes. Toutefois, l'ensemble des objets élaborés présente une géométrie uniforme, correspondant à des agrégats sphériques de nanoparticules qui semblent visuellement bien organisés. Il semblerait donc que l'utilisation de dispersions initiales de nano-sphères d'argent stabilisées par du mPEG-SH permette l'obtention de clusters bien structurés et pour lesquels une bonne reproductibilité a été observée. Ils se différencient ainsi des clusters d'Ag-PVP élaborés, dont la géométrie et la structure finale, visuellement observée, semblent moins reproductibles, comme illustré par les **Figures 3.14** et **3.15**.

Le degré d'organisation interne des clusters synthétisés avec des nanoparticules d'Ag-PEG et leur densité ont ensuite été sondés grâce à des analyses de SAXS, dont les résultats sont montrés en **Figure 3.26**. L'observation des spectres SAXS obtenus pour chaque dispersion de clusters permet systématiquement de mettre en évidence la présence d'un pic de structure, dont la position en vecteur d'onde est appelée « q_n » sur la **Figure 3.26**. Par ailleurs, ces pics de structure sont d'autant mieux définis que la longueur des chaînes de ligand utilisées pour stabiliser les nanoparticules est grande : le facteur q_1 relié à la dispersion de clusters d'Ag-PEG-6000 correspond ainsi à un pic relativement étroit alors que le facteur q_3 associé à la dispersion de clusters d'Ag-PEG-800-2 se présente sous la forme d'une bosse aplatie. Ces différences pourraient être liées à une évolution du degré d'organisation interne des nanoparticules, qui semblent être assemblées en une structure plus homogène et régulière dans le cas de longues chaînes de ligand.

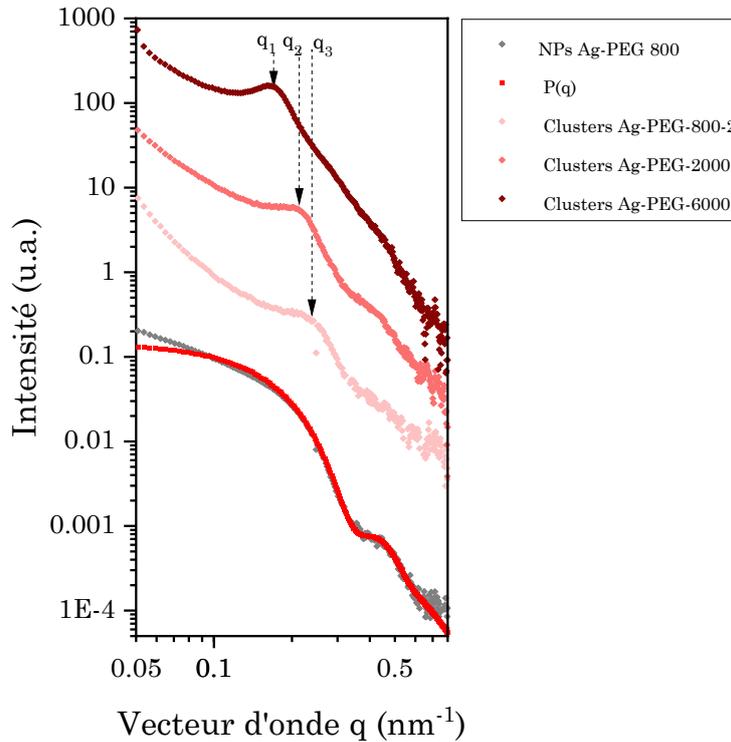


Figure 3.26 : Spectres SAXS de clusters élaborés avec des nanoparticules d'argent stabilisées par des chaînes de mPEH-SH de différentes longueurs : 800 g.mol⁻¹ (points roses clairs), 2000 g.mol⁻¹ (points roses) et 6000 g.mol⁻¹ (points rouges foncés). Le signal SAXS de nanoparticules d'Ag-PEG-800 individuelles est également représenté (point gris) ainsi que le facteur de forme associé (points rouges) permettant de définir le rayon du cœur des nanoparticules $R = 12 \pm 2$ nm. Les courbes ont été décalées verticalement pour plus de clarté.

Par ailleurs, plus la longueur des chaînes de ligand augmente, plus la position du pic du facteur de structure associé aux clusters formés diminue : $q_3 = 0.24 \pm 3.5 \times 10^{-5} \text{ nm}^{-1}$ pour Ag-PEG-800-2, $q_2 = 0.21 \pm 3.5 \times 10^{-5} \text{ nm}^{-1}$ pour Ag-PEG-2000 et $q_1 = 0.17 \pm 1.4 \times 10^{-5} \text{ nm}^{-1}$ pour Ag-PEG-6000. Ainsi, plus la longueur des chaînes de ligand utilisées augmente, plus la distance moyenne séparant deux nanoparticules au sein d'un cluster augmente également, puisque d_{c-c} est inversement proportionnelle à q^* . Ainsi, la distance moyenne d séparant deux nanoparticules voisines, correspondant à $d = d_{c-c} - 2R$ avec R le rayon du cœur métallique des nanoparticules, est de 2.3 nm pour Ag-PEG-800-2, 5.4 nm pour Ag-PEG-2000 et 12.3 nm pour Ag-PEG-6000. Cette évolution correspond à celle attendue et à ce qui avait été précédemment obtenu pour des clusters de nanoparticules d'or ^[24]. L'utilisation de chaînes de ligand plus longues provoque ainsi l'augmentation de l'épaisseur de l'écorce polymère entourant les nanoparticules, ce qui limite davantage leur rapprochement lors du procédé d'auto-assemblage. Ainsi, les clusters finaux sont moins denses en argent, bien que mieux organisés étant donné l'étroitesse de leur facteur de structure, quand la masse molaire des chaînes de mPEG-SH augmente. C'est ce que montre le **Tableau 3.5**, qui résume les valeurs de $\Phi_{f \text{ exp}}$ déterminées pour chaque dispersion de clusters à partir de leurs spectres SAXS.

| $\Phi_{i\ exp}$ | Ag-PEG 800 g/mol | Ag-PEG 2000 g/mol | Ag-PEG 6000 g/mol |
|----------------------|------------------|-------------------|-------------------|
| 1.8x10 ⁻⁶ | - | - | - |
| 1.7x10 ⁻⁵ | 0.45 ± 0.04 | - | - |
| 2.1x10 ⁻⁵ | 0.49 ± 0.02 | - | - |
| 2.9x10 ⁻⁵ | - | - | 0.18 |
| 3.6x10 ⁻⁵ | - | 0.35 ± 0.02 | - |

Tableau 3.5 : Valeurs expérimentales de $\Phi_{f\ exp}$ déterminées à partir des spectres SAXS de différentes dispersions de clusters, élaborés avec des nanoparticules d'Ag-PEG dont la longueur des chaînes de ligand et la concentration initiale dans la phase aqueuse $\Phi_{i\ exp}$ varient.

Les données résumées dans le **Tableau 3.5** montrent ainsi que la longueur des chaînes de PEG utilisées pour stabiliser les nano-sphères d'argent permet d'obtenir un niveau supplémentaire de maîtrise quant à l'organisation finale des clusters. Ce paramètre peut alors être considéré comme le plus important pour parvenir à contrôler la structure des objets synthétisés, bien que la fraction volumique initiale en nanoparticules ait également un impact important sur cette dernière.

Enfin, une première étude des propriétés optiques de ces clusters d'Ag-PEG a été réalisée par spectroscopie UV-visible, afin de vérifier l'existence d'un couplage plasmonique entre les nanoparticules qui les composent. Un exemple de cette étude est présenté en **Figure 3.27**.

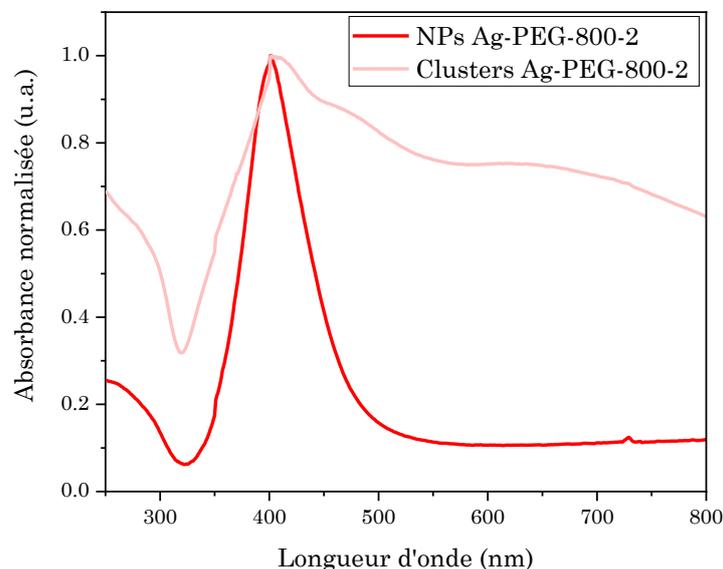


Figure 3.27 : Spectres d'absorbance UV-visible normalisée de la dispersion initiale de nanoparticules Ag-PEG-800-2 (en rouge) et des clusters Ag-PEG-800-2 élaborés à l'issue de l'émulsification de cette dispersion et du séchage des gouttes d'émulsion (en rose).

Le spectre issu de l'analyse de la dispersion de clusters montre la présence de trois bosses d'absorption, correspondant à trois types de résonance multipolaire des agrégats. D'après les données issues de la littérature ^[12,13] et les simulations numériques présentées en **Figures 3.10** et **3.11**, chacune d'elle peut être identifiée. Tout d'abord, le pic situé à une longueur d'onde environ égale à 410 nm correspond au mode de résonance quadripolaire électrique des clusters, dont l'intensité est suffisante pour être visible contrairement au cas des nanoparticules

individuelles. La bosse située entre 450 nm et 500 nm correspond quant à elle au mode de résonance dipolaire électrique des clusters, qui s'est décalé vers le rouge et s'est élargi par rapport à celui des nanoparticules individuelles, dont le maximum se situe à $\lambda = 400$ nm. Ce décalage et cet élargissement sont liés à l'auto-assemblage de ces dernières en une structure plus grande et au sein de laquelle elles sont proches les unes des autres. Enfin, une troisième bosse, très large, est clairement visible en fin de spectre, dans une gamme de longueurs d'onde comprises entre 600 nm et 800 nm. Cette résonance peut être attribuée à la réponse dipolaire magnétique des clusters, provenant d'un fort couplage électromagnétique entre les réponses des nanoparticules qui y sont contenues. La présence de cette résonance démontre ainsi l'efficacité des clusters élaborés à produire un magnétisme optique artificiel, qui leur permet potentiellement d'agir comme des sources de Huygens diffusant la lumière quasi uniquement dans la direction avant. Ces premiers résultats encouragent donc la poursuite des caractérisations optiques des objets élaborés, qui permettront de vérifier l'hypothèse formulée quant à leur comportement de diffusion.

III.5. Etude optique des clusters d'Ag-PVP et d'Ag-PEG

III.5.1. Détermination de la présence de magnétisme optique

Les propriétés de diffusion de la lumière des clusters d'Ag-PVP et d'Ag-PEG élaborés par auto-assemblage en émulsion ont été mesurées à l'aide d'une technique de diffusion statique de la lumière (SLS pour *Static Light Scattering*) résolue en polarisation et en angle, décrite aux Chapitres I et II. Le dispositif utilisé, schématisé en **Figure 3.28**, permet de détecter la lumière diffusée par les clusters dans une gamme de longueurs d'onde λ comprises entre 400 nm et 850 nm, à des angles de diffusion θ allant de 20° à 160° (par pas de 5°) et dans deux états de polarisation différents : vertical (VV), donc perpendiculaire au plan de diffusion, ou horizontal (VH), donc parallèle au plan de diffusion.

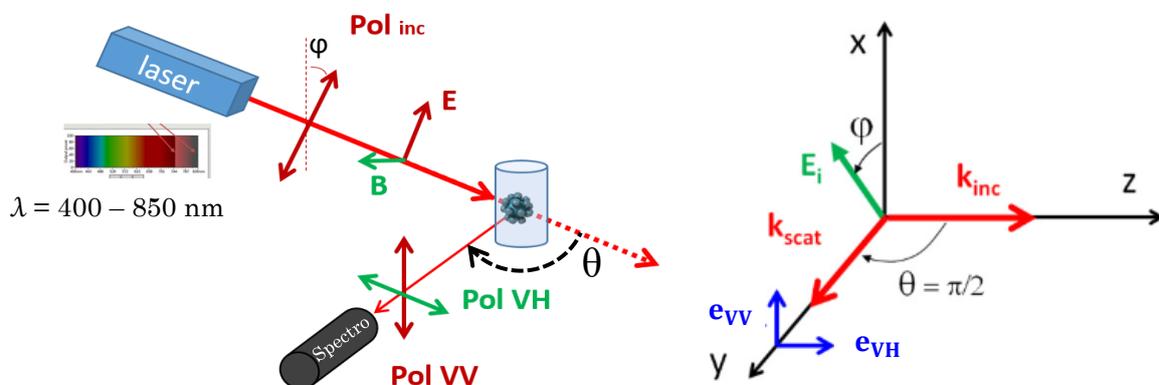


Figure 3.28 : Représentations schématiques du dispositif de SLS résolue en polarisation et en angle (à gauche) et de la géométrie de diffusion (à droite). φ est l'angle de polarisation de la lumière incidente, polarisée de façon linéaire par pas de 5° , émise par une source de lumière blanche super-continue. E et B sont les composantes électrique et magnétique du champ électromagnétique, respectivement. θ est l'angle de diffusion, variant de 20° à 160° par pas de 5° . Pol VH et Pol VV sont les polarisations de la lumière diffusée, respectivement parallèle et perpendiculaire au plan de diffusion. Spectro est le spectrophotomètre.

La première étude effectuée grâce à ce dispositif consiste à analyser la lumière diffusée par des suspensions diluées de clusters d'Ag-PVP et d'Ag-PEG, à un angle de diffusion de 90° et pour deux états de polarisation de la lumière émise : vertical (VV) et horizontal (VH). Dans cette configuration, il est possible de recueillir des informations sur la présence des modes de résonance dipolaire électrique a_1 , dipolaire magnétique b_1 , quadripolaire électrique a_2 et quadripolaire magnétique b_2 (s'il existe) des clusters. En effet, la contribution des multipôles d'ordre plus élevé peut être négligée, étant donné leur faible intensité voire leur absence des spectres UV-visibles expérimentaux et des simulations numériques réalisées pour des clusters de fraction volumique similaires ($\Phi_f = 0.3 - 0.4$) et de rayon compris entre 80 nm et 120 nm (**Figure 3.10** et **3.11**). Expérimentalement, il s'agit donc de collecter, à $\theta = 90^\circ$, la lumière diffusée par les clusters dans les états de polarisation VV et VH. Les intensités de ces rayonnements s'expriment de la façon suivante ^[38,39] :

$$I_{VV}(\lambda) = I_0(\lambda) n_c \frac{|S_1(90^\circ)|^2}{k^2} \delta\Omega T_c(\lambda) g(\lambda, \delta\Omega) \sin^2\varphi = A_{VV \text{ clusters}}(\lambda) \sin^2\varphi \quad (3.13.a)$$

$$I_{VH}(\lambda) = I_0(\lambda) n_c \frac{|S_2(90^\circ)|^2}{k^2} \delta\Omega T_c(\lambda) g(\lambda, \delta\Omega) \cos^2\varphi = A_{VH \text{ clusters}}(\lambda) \cos^2\varphi \quad (3.13.b)$$

où $I_0(\lambda)$ est l'irradiance spectrale de la source, n_c est le nombre de clusters présents dans le volume diffusant (particules.L⁻¹), S_1 et S_2 sont les coefficients de diffusion des clusters, $\delta\Omega$ est l'angle solide de la fenêtre de détection, $T(\lambda)$ est la transmission spectrale de la suspension de clusters, $g(\lambda, \delta\Omega)$ est une fonction d'appareil inconnue qui caractérise la sensibilité spectrale du détecteur et la transmission ou la réflexion spectrale de tous les éléments optiques du montage et φ est l'angle de polarisation de la lumière incidente. Les intensités mesurées sont ajustées, pour chaque valeur de λ , avec les fonctions suivantes :

$$I_{VV} = B_{VV} + A_{VV} \sin^2\varphi \quad (3.14.a)$$

$$I_{VH} = B_{VH} + A_{VH} \cos^2\varphi \quad (3.14.b)$$

où B_{VV} et B_{VH} correspondent à un bruit de fond de faible intensité, validant l'hypothèse selon laquelle les clusters sont des diffuseurs isotropes, et A_{VV} et A_{VH} sont les intensités de la lumière diffusée par les clusters en polarisations verticale et horizontale, respectivement. Comme expliqué plus en détails dans le Chapitre II, les valeurs de A_{VV} et A_{VH} extraites de cet ajustement sont ensuite normalisées à l'aide d'une référence, correspondant à une dispersion aqueuse de nano-sphères de polystyrène (PS) de rayon $R = 52$ nm. Ceci permet de déterminer les sections efficaces différentielles de diffusion des clusters, $\sigma_{VV}(\lambda)$ et $\sigma_{VH}(\lambda)$ (en nm².sr⁻¹ où sr = stéradian), pour $\theta = 90^\circ$ ^[38,39] :

$$\sigma_{VV}(\lambda) = \frac{|S_1(90^\circ)|^2}{k^2} = \frac{n_{ref}}{n_c} \cdot \frac{T_{ref}(\lambda)}{T_c(\lambda)} \cdot \frac{A_{VV \text{ clusters}}(\lambda)}{A_{VV \text{ ref}}(\lambda)} \cdot \sigma_{VV \text{ th ref}}(\lambda) \quad (3.15.a)$$

$$\sigma_{VH}(\lambda) = \frac{|S_2(90^\circ)|^2}{k^2} = \frac{n_{ref}}{n_c} \cdot \frac{T_{ref}(\lambda)}{T_c(\lambda)} \cdot \frac{A_{VH \text{ clusters}}(\lambda)}{A_{VH \text{ ref}}(\lambda)} \cdot \sigma_{VH \text{ th ref}}(\lambda) \quad (3.15.b)$$

où le rapport $T_{ref}(\lambda) / T_c(\lambda)$ est approximé à la constante 1 puisque les dispersions analysées sont très diluées et que leur transmission est dominée par le solvant. Puisque l'échantillon de référence est un latex monodisperse de matériau connu, on peut identifier sa section efficace expérimentale $\sigma_{VV \text{ ref}}$ à celle théorique $\sigma_{VV \text{ th ref}}(90^\circ, \lambda)$ calculée grâce à la théorie de Mie. La valeur prise par n_{ref} est donnée par le fournisseur des particules de PS et celle prise par n_c est déterminée grâce à des analyses par ICP-OES (pour *Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy*), effectuées sur chaque dispersion de clusters. Cette technique est expliquée en détails dans le Chapitre II. Les mesures réalisées permettent de déterminer la concentration massique totale C_m d'argent présente dans les dispersions finales de clusters, non diluées. À partir des valeurs de C_m , les valeurs de $C_{cl,dil}$ correspondant à la concentration en nombre de clusters des différentes dispersions diluées, peuvent finalement être estimées :

$$C_{cl,dil} = \frac{C_m}{m_{cl}} \cdot \frac{1}{x} = \frac{C_m}{\rho_{Ag} \cdot V_{cl} \cdot \Phi_{f \text{ exp}}} \cdot \frac{1}{x} \quad (3.16)$$

où m_{cl} est la masse moyenne d'un cluster, V_{cl} est son volume (calculé à l'aide de son rayon moyen R_0), $\Phi_{f \text{ exp}}$ est la densité en nanoparticules et ρ_{Ag} la masse volumique de l'argent (10.5 g.cm^{-3}). x est le facteur de dilution entre la dispersion de clusters initiale et celle utilisée pour la mesure de SLS, égal à 40. Le **Tableau 3.6** donne les valeurs de C_m déterminées par ICP-OES pour les résonateurs étudiés en SLS dans ce chapitre ainsi que les valeurs de $C_{cl,dil}$ correspondantes.

| Echantillon | C_m (mg.L ⁻¹) | $C_{cl,dil}$ (clusters.L ⁻¹) |
|-------------------|-----------------------------|--|
| PVP-4 | 19.564 | 2.989x10 ¹⁰ |
| PVP-6 | 18.506 | 4.144x10 ⁹ |
| PVP-8 | 70.778 | 8.982x10 ¹⁰ |
| PVP-9-bis | 42.968 | 9.855x10 ¹⁰ |
| PVP-10 | 21.855 | 3.379x10 ⁹ |
| PVP-11 | 120.000 | 5.767x10 ¹⁰ |
| Ag-PEG-800-2 | 28.476 | 3.075x10 ⁹ |
| Ag-PEG-2000 | 43.476 | 1.571x10 ¹⁰ |
| Ag-PEG-6000 | 32.645 | 1.312x10 ¹⁰ |
| Ag-PEG-6000-dépôt | 37.715 | 8.639x10 ¹⁰ |
| Au-PEG-800 | 11.871 | 4.484x10 ¹¹ |

Tableau 3.6 : Valeurs de concentration massique en argent (mg.L⁻¹) des dispersions non diluées de clusters étudiées par SLS et valeurs de concentration en nombre de clusters (clusters.L⁻¹) des dispersions diluées correspondantes, utilisées pour les mesures de SLS.

Pour une diffusion à 90° et avec des modes dipolaires et quadripolaires uniquement, les coefficients de diffusion des clusters S_1 et S_2 peuvent être calculés en fonction des premiers coefficients de Mie a_1 , b_1 , a_2 et b_2 , ce qui implique :

$$\sigma_{VV}(\lambda) \propto \frac{|S_1(\theta=90^\circ)|^2}{k^2} \approx \frac{1}{k^2} |3a_1 - 5b_2|^2 \quad (3.17.a)$$

$$\sigma_{VH}(\lambda) \propto \frac{|S_2(\theta=90^\circ)|^2}{k^2} \approx \frac{1}{k^2} |3b_1 - 5a_2|^2 \quad (3.17.b)$$

Les quatre modes de résonance sont donc séparés sur les composantes σ_{VV} et σ_{VH} : les modes dipolaire électrique (DE) et quadripolaire magnétique (QM) n'apparaissent que dans la composante σ_{VV} , tandis que les modes dipolaire magnétique (DM) et quadripolaire électrique (QE) n'apparaissent que dans la composante σ_{VH} . La représentation des valeurs de σ_{VV} et σ_{VH} en fonction de λ présente ainsi un moyen de distinguer qualitativement les différentes contributions multipolaires présentes dans la réponse électromagnétique globale des clusters et notamment de savoir si ces derniers possèdent un mode de résonance dipolaire magnétique.

La **Figure 3.29** représente ainsi les valeurs de σ_{VV} et σ_{VH} en fonction de λ pour trois dispersions de clusters d'Ag-PVP prises en exemple, présentant différentes fractions volumiques finales de nanoparticules $\Phi_{f \text{ exp}}$, différents rayons hydrodynamiques moyens et donc différents nombres supposés de nanoparticules. Ces caractéristiques sont résumées dans le **Tableau 3.7**.

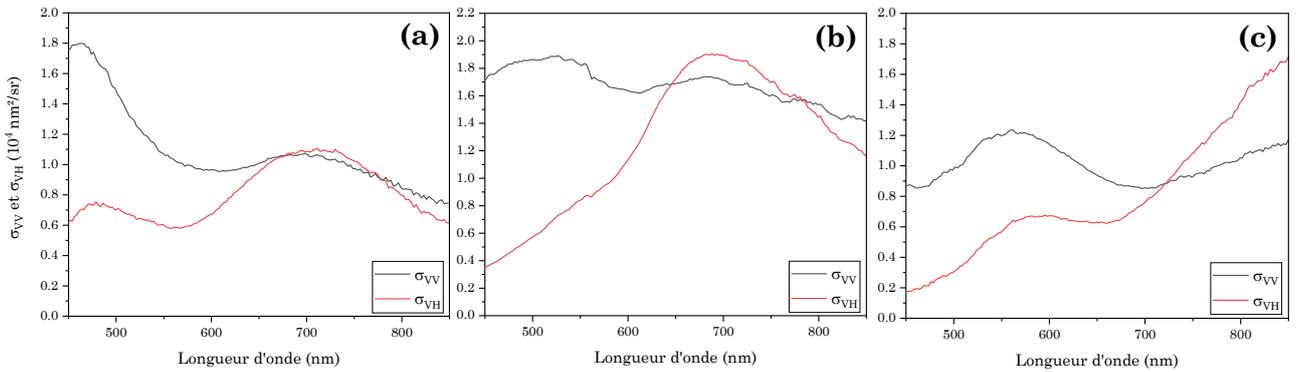


Figure 3.29 : Valeurs expérimentales de σ_{VH} (section efficace différentielle de diffusion mesurée parallèlement au plan de diffusion), en rouge, et de σ_{VV} (section efficace différentielle de diffusion mesurée perpendiculairement au plan de diffusion), en noir, en fonction de la longueur d'onde λ et pour un angle de diffusion $\theta = 90^\circ$ pour les dispersions de clusters d'argent PVP-4 (a), PVP-6 (b) et PVP-10 (c).

| Echantillon | $\Phi_{f \text{ exp}}$ | R_0 (nm) | N_{NPS} |
|-------------|------------------------|-------------------------|-----------|
| PVP-4 | 0.55 ± 0.01 | 88 ($\sigma = 0.08$) | 273 |
| PVP-6 | 0.41 ± 0.01 | 184 ($\sigma = 0.11$) | 1854 |
| PVP-10 | 0.35 ± 0.02 | 218 ($\sigma = 0.13$) | 2682 |

Tableau 3.7 : Propriétés structurales des clusters dont les valeurs expérimentales de σ_{VV} et σ_{VH} issues des analyses par diffusion statique de la lumière résolue en polarisation, effectuées à $\theta = 90^\circ$, sont présentées en Figure 3.29.

La **Figure 3.29** montre tout d’abord, pour chaque dispersion de clusters étudiée, la présence de deux bosses dans la courbe représentant $\sigma_{VV}(\lambda)$. La première de ces deux bosses est dans une gamme de longueurs d’onde située entre 450 nm et 500 nm pour la dispersion PVP-4, entre 450 nm et 550 nm pour la dispersion PVP-6 et entre 500 nm et 650 nm pour la dispersion PVP-10. La seconde bosse observée dans les courbes représentant $\sigma_{VV}(\lambda)$ se situe à λ compris entre 600 nm et 800 nm pour PVP-4 et PVP-6 et correspond pour PVP-10 à la remontée de la courbe observée à partir de $\lambda = 700$ nm. Son maximum se situe donc dans ce cas à $\lambda > 850$ nm. En se plaçant dans l’hypothèse exprimée par l’équation **3.17.a**, l’ensemble des clusters étudiés semble ainsi présenter un mode de résonance dipolaire électrique ainsi qu’un mode de résonance quadripolaire magnétique. Toutefois, des simulations numériques réalisées par Ranjeet Dwivedi et Alexandre Baron montrent que le mode quadripolaire magnétique est négligeable et que la section efficace de diffusion calculée des clusters, $\sigma_{VV\text{ simu}}$, se restreint à la section efficace de diffusion du dipôle électrique σ_{a_1} . C’est ce que montre l’exemple de la **Figure 3.30**, qui présente à gauche la courbe $\sigma_{VV}(\lambda)$ expérimentale des clusters Ag-PVP-4 et à droite la courbe $\sigma_{VV\text{ simu}}$ de clusters présentant les mêmes dimensions et valeurs de densité en nanoparticules ($R = 90$ nm ; $\Phi = 0.4$), identique à la courbe σ_{a_1} simulée pour ces mêmes clusters. Ces calculs ont été réalisés à partir des valeurs des coefficients de Mie a_1 et b_2 simulées pour ces clusters et des équations suivantes :

$$\sigma_{VV\text{ simu}} = \frac{|S_1(90^\circ)|^2}{k^2} = \frac{1}{4k^2} \cdot |3a_1 - 5b_2|^2 \quad (3.18.a)$$

$$\sigma_{a_1} = \frac{9}{4k^2} \cdot |a_1|^2 \quad (3.18.b)$$

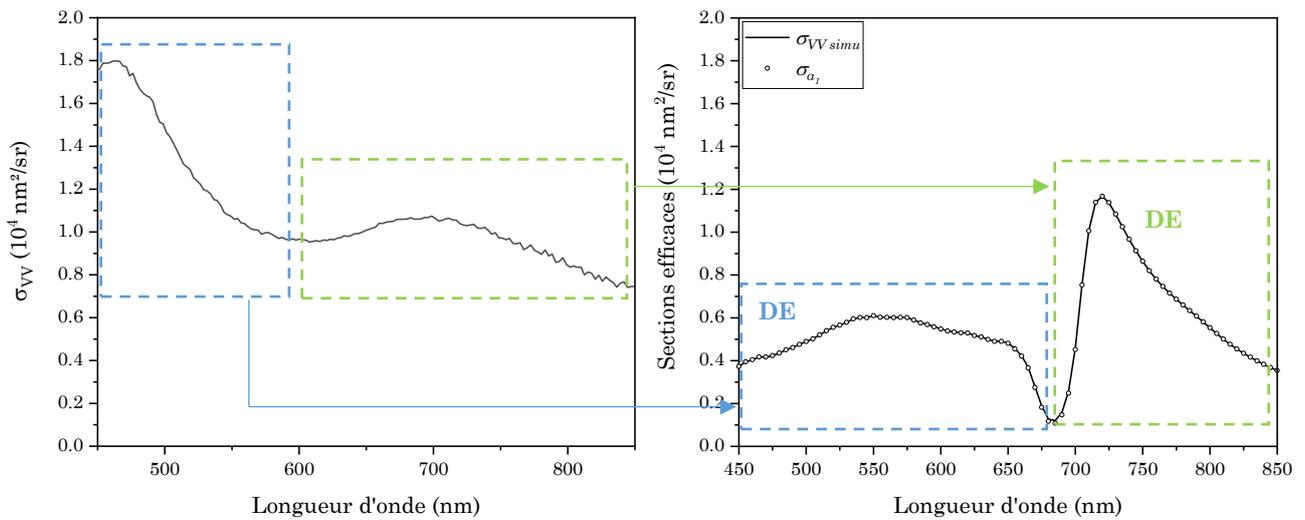


Figure 3.30 : A gauche, valeurs expérimentales de σ_{VV} (section efficace différentielle de diffusion mesurée perpendiculairement au plan de diffusion) en fonction de la longueur d’onde λ et pour un angle de diffusion $\theta = 90^\circ$ de la dispersion de clusters d’argent PVP-4 ($R_0 = 88$ nm, $\Phi_{f\text{ exp}} = 0.55$) ; à droite, simulations numériques des sections efficaces différentielles de diffusion totale ($\sigma_{VV\text{ simu}}$, ligne noire) et du dipôle électrique (σ_{a_1} , rond noirs creux) en polarisation perpendiculaire par rapport au plan de diffusion de clusters de nano-sphères d’argent ($r = 12$ nm), de rayon $R = 90$ nm et de densité en NPs $\phi = 0.4$.

La **Figure 3.30** montre par ailleurs que les valeurs des sections efficaces différentielles de diffusion expérimentales et simulées se situent dans le même ordre de grandeur, notamment en ce qui concerne la bosse de résonance située aux plus grandes valeurs de λ pour laquelle σ_{VV} et $\sigma_{VV\text{ simu}}$ sont environ égales à $1.2 \times 10^4 \text{ nm}^2/\text{sr}$.

Ainsi, les deux bosses généralement observées sur les courbes $\sigma_{VV}(\lambda)$ expérimentales des clusters correspondent probablement très majoritairement à leur mode de résonance dipolaire électrique, même s'il n'est pas exclu qu'une faible contribution de leur mode de résonance quadripolaire magnétique participe à leur réponse optique globale, notamment pour les plus grands ($R_0 > 120 \text{ nm}$, qui n'ont pas pu être simulés car le temps de calcul exigé était trop long).

L'observation des courbes $\sigma_{VH}(\lambda)$ de la **Figure 3.29** permet aussi de noter la présence de deux bosses de résonance pour les clusters PVP-4 et PVP-10. La première se situe systématiquement dans la même gamme de longueurs d'onde que la première des deux bosses observées dans la courbe $\sigma_{VV}(\lambda)$ des mêmes clusters : entre 450 nm et 500 nm pour PVP-4 et entre 500 nm et 650 nm pour PVP-10. La seconde se situe dans une gamme de λ similaire à celle où se trouve la seconde des deux bosses observées dans la courbe $\sigma_{VV}(\lambda)$ des mêmes clusters : $600 < \lambda < 800 \text{ nm}$ pour PVP-4 et $\lambda > 700 \text{ nm}$ pour PVP-10. Pour la dispersion PVP-6, une bosse de résonance est clairement observée dans la gamme de longueurs d'onde $600 < \lambda < 800 \text{ nm}$, similaire à celle où se trouve la seconde bosse de résonance de leur courbe $\sigma_{VV}(\lambda)$. Une seconde bosse pourrait également être présente et correspondre au renflement initial de la courbe à $\lambda < 600 \text{ nm}$. En se fondant sur l'hypothèse de l'équation **3.17.b** et sur des simulations numériques permettant de calculer les valeurs de $\sigma_{VH\text{ simu}}$, σ_{b_1} et σ_{a_2} selon les équations :

$$\sigma_{VH\text{ simu}} = \frac{|S_2(90^\circ)|^2}{k^2} = \frac{1}{4k^2} \cdot |3b_1 - 5a_2|^2 \quad (3.19.a)$$

$$\sigma_{b_1} = \frac{9}{4k^2} \cdot |b_1|^2 \quad (3.19.b)$$

$$\sigma_{a_2} = \frac{25}{4k^2} \cdot |a_2|^2 \quad (3.19.c)$$

une attribution des modes de résonance observés dans les courbes $\sigma_{VH}(\lambda)$ de la **Figure 3.29** peut être proposée. Ainsi, comme montré par l'exemple de la **Figure 3.31**, la bosse située aux plus petites valeurs de λ pour les dispersions PVP-4 et PVP-10 et le léger renflement observé pour l'échantillon PVP-6 correspondent au mode de résonance quadripolaire électrique des clusters. La bosse présente aux plus grandes valeurs de λ peut être attribuée au mode de résonance dipolaire magnétique.

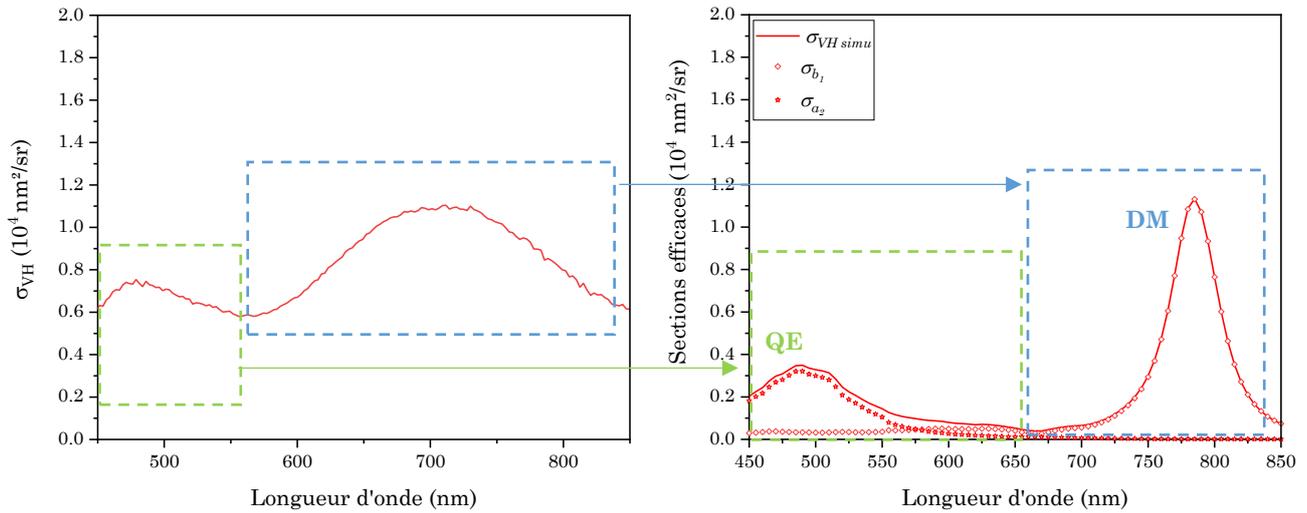


Figure 3.31 : A gauche, valeurs expérimentales de σ_{VH} (section efficace différentielle de diffusion mesurée parallèlement au plan de diffusion) en fonction de la longueur d'onde λ et pour un angle de diffusion $\theta = 90^\circ$ de la dispersion de clusters d'argent PVP-4 ($R_0 = 88$ nm, $\Phi_{f\ exp} = 0.55$) ; à droite, simulations numériques des sections efficaces différentielles de diffusion totale ($\sigma_{VV\ simu}$, ligne rouge), du dipôle magnétique (σ_{b_1} , losanges rouges creux) et du quadripôle électrique (σ_{a_2} , étoiles rouges creuses) en polarisation perpendiculaire par rapport au plan de diffusion de clusters de nano-sphères d'argent ($r = 12$ nm), de rayon $R = 90$ nm et de densité en NPs $\phi = 0.4$.

Ainsi, comme la **Figure 3.29** le montre sur trois exemple, l'ensemble des dispersions de clusters étudiées présente au minimum deux modes de résonance : une résonance dipolaire électrique et une résonance dipolaire magnétique. Par ailleurs, les clusters PVP-4 et PVP-10 présentent également de façon certaine un mode de résonance quadripolaire électrique, tout comme les clusters PVP-8 et PVP-9-bis non présentés ici, qui est moins clairement identifié dans la réponse optique des clusters PVP-6 (comme dans celle des clusters PVP-11 non présentés ici). Une contribution du mode de résonance quadripolaire magnétique à la réponse optique totale des clusters étudiés ne peut également pas être exclue, bien que sa présence soit moins évidente car probablement très inférieure à celle du mode dipolaire électrique. Par ailleurs, la seconde bosse attribuée au mode de résonance dipolaire électrique des clusters, située aux plus grandes valeurs de λ , et celle correspondant à leur mode de résonance dipolaire magnétique se situent toujours dans la même gamme de longueurs d'onde, qui se décale vers le rouge lorsque la taille des clusters et le nombre de nanoparticules qu'ils contiennent augmentent. Ces modes DE et DM se chevauchent également en amplitude, le plus souvent, ce qui signifie que la réponse dipolaire magnétique des clusters est forte et au moins aussi intense que leur réponse dipolaire électrique. D'ailleurs, elle l'est d'autant plus que leur taille et surtout le nombre de nanoparticules qui composent les clusters augmentent. C'est ce que montrent les données résumées dans le **Tableau 3.8**, indiquant le rapport maximal d'amplitude entre les réponses dipolaires magnétique et électrique des clusters, $\sigma_{VH} / \sigma_{VV}$, en fonction de leur taille et du nombre de nanoparticules qu'ils contiennent, ainsi que dans les **Figures 3.32 (a)** et **(b)**.

| Echantillon | $\sigma_{VH} / \sigma_{VV}$ max. | R_0 (nm) | N_{NPs} | $\Phi_{f\ exp}$ |
|-------------|----------------------------------|-------------------------|-----------|-----------------|
| PVP-10 | 1.49 ($\lambda = 850$ nm) | 218 ($\sigma = 0.13$) | 2682 | 0.35 ± 0.02 |
| PVP-6 | 1.11 ($\lambda = 706$ nm) | 184 ($\sigma = 0.11$) | 1854 | 0.41 ± 0.01 |
| PVP-11 | 1.07 ($\lambda = 746$ nm) | 148 ($\sigma = 0.11$) | 884 | 0.37 ± 0.02 |
| PVP-4 | 1.06 ($\lambda = 732$ nm) | 88 ($\sigma = 0.08$) | 273 | 0.55 ± 0.01 |
| PVP-8 | 0.88 ($\lambda = 800$ nm) | 109 ($\sigma = 0.08$) | 328 | 0.35 ± 0.02 |
| PVP-9-bis | 0.86 ($\lambda = 820$ nm) | 112 ($\sigma = 0.12$) | 182 | 0.18 ± 0.01 |

Tableau 3.8 : Valeur maximale du rapport d'amplitude des réponses dipolaires magnétique σ_{VH} et électrique σ_{VV} de plusieurs dispersions de clusters en fonction de leur rayon hydrodynamique moyen R_0 , du nombre de nanoparticules qu'ils contiennent N_{NPs} et de leur densité finale en nanoparticules $\Phi_{f\ exp}$.

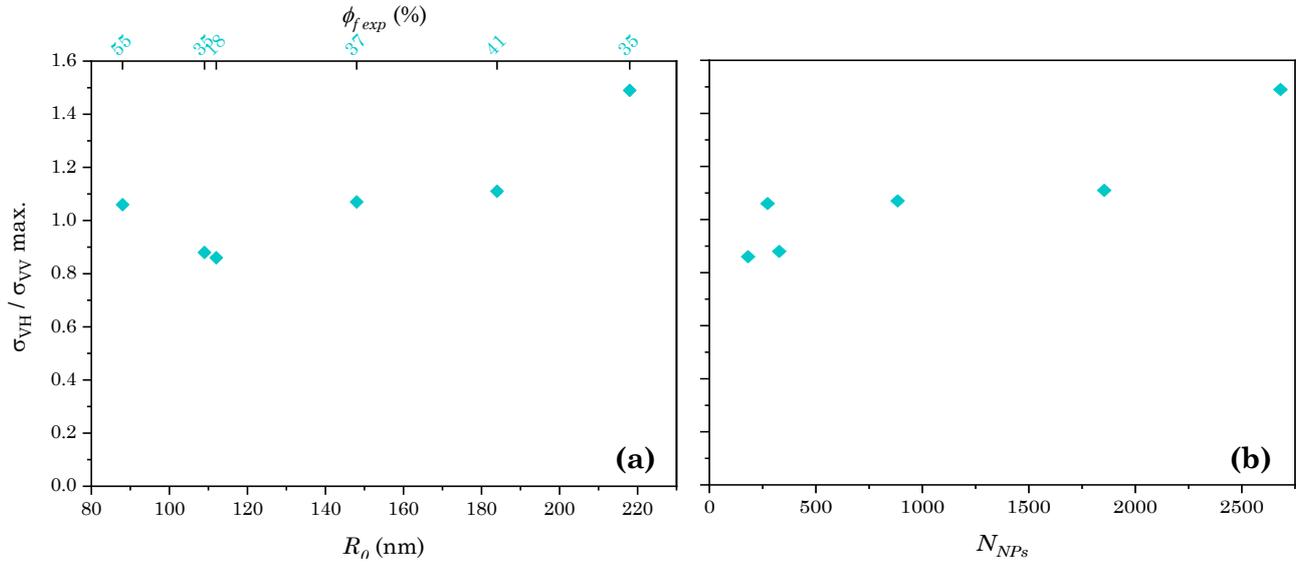


Figure 3.32 : Evolution de la valeur maximale du rapport d'amplitude des réponses dipolaires magnétique σ_{VH} et électrique σ_{VV} de plusieurs dispersions de clusters d'Ag-PVP en fonction de (a) leur rayon hydrodynamique moyen R_0 et leur densité finale en nanoparticules $\Phi_{f\ exp}$; (b) le nombre de nanoparticules qu'ils contiennent N_{NPs} .

La **Figure 3.32** montre ainsi une tendance générale des clusters à posséder un rapport $\sigma_{VH} / \sigma_{VV}$ de plus en plus élevé au fur et à mesure que leur rayon et que le nombre de nanoparticules qu'ils contiennent augmentent. Par ailleurs, les données du **Tableau 3.8** et de la **Figure 3.32** montrent également que pour des clusters possédant des valeurs de R_0 similaires (Ag-PVP-8, $R_0 = 109$ nm et Ag-PVP-9-bis, $R_0 = 112$ nm), le nombre de nanoparticules qu'ils contiennent n'a qu'une faible influence sur le rapport $\sigma_{VH} / \sigma_{VV}$. Celui-ci n'augmente en effet que très légèrement pour ceux qui en contiennent le plus, passant de 0.86 pour Ag-PVP-9-bis ($N_{NPs} = 182$) à 0.88 pour Ag-PVP-8 ($N_{NPs} = 328$). Ces données montrent en revanche que pour des clusters constitués d'un nombre de nanoparticules similaire (Ag-PVP-4, $N_{NPs} = 273$ et Ag-PVP-8, $N_{NPs} = 328$), une augmentation de leur densité finale en nanoparticules ($\Phi_{f\ exp} \approx 55\%$ pour Ag-PVP-4 et $\approx 35\%$ pour Ag-PVP-8) provoque l'augmentation de leur rapport $\sigma_{VH} / \sigma_{VV}$.

L'étude des clusters d'Ag-PEG via les mêmes analyses de SLS résolue en polarisation et effectuées à un angle de diffusion égal à 90° est présentée en **Figure 3.33**. Les caractéristiques structurales de ces clusters sont données dans le **Tableau 3.9**.

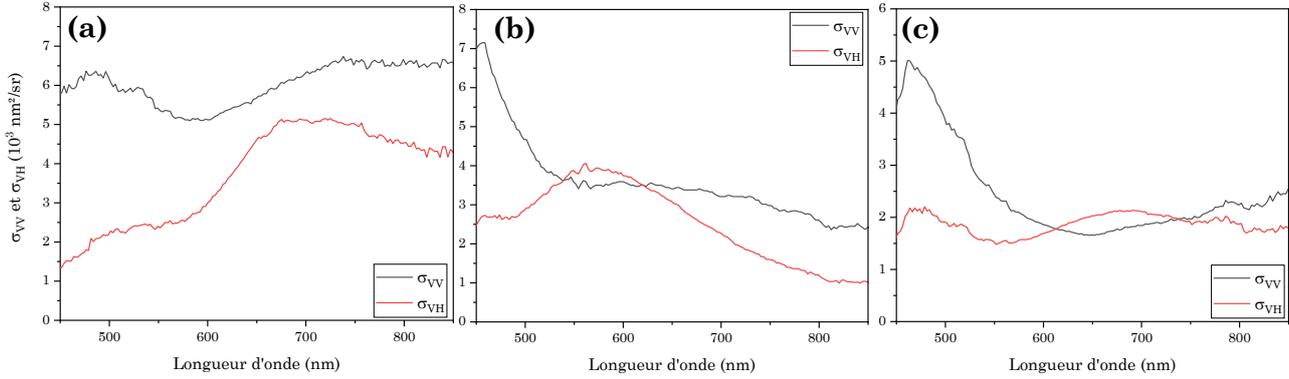


Figure 3.33 : Valeurs expérimentales de σ_{VH} (section efficace différentielle de diffusion mesurée parallèlement au plan de diffusion), en rouge, et σ_{VV} (section efficace différentielle de diffusion mesurée perpendiculairement au plan de diffusion), en noir, en fonction de la longueur d'onde λ et pour un angle de diffusion $\theta = 90^\circ$ pour les dispersions de clusters d'argent Ag-PEG-800-2 (a) ; Ag-PEG-2000 (b) et Ag-PEG-6000 (c).

| Echantillon | $\Phi_{f\text{exp}}$ | R_0 (nm) | N_{NPs} |
|--------------|----------------------|-------------------------|-----------|
| Ag-PEG-800-2 | 0.49 ± 0.02 | 222 ($\sigma = 0.12$) | 3090 |
| Ag-PEG-2000 | 0.35 ± 0.02 | 173 ($\sigma = 0.13$) | 1040 |
| Ag-PEG-6000 | 0.18 ± 0.01 | 197 ($\sigma = 0.12$) | 819 |

Tableau 3.9 : Propriétés physiques des clusters dont les valeurs expérimentales de σ_{VV} et σ_{VH} issues des analyses par diffusion statique de la lumière résolue en polarisation effectuées à 90° sont présentées en Figure 3.33.

Les courbes $\sigma_{VH}(\lambda)$ et $\sigma_{VV}(\lambda)$ des clusters d'Ag-PEG montrent la présence des mêmes modes de résonance multipolaires que ceux observés dans les résultats issus de l'analyse des clusters d'Ag-PVP. Chaque dispersion de résonateurs présentée en **Figure 3.33** présente ainsi deux bosses de résonance dans sa courbe $\sigma_{VV}(\lambda)$. La première est toujours centrée autour de $\lambda \approx 475 - 500$ nm et correspond au mode de résonance dipolaire électrique des clusters. La seconde est centrée autour de $\lambda = 700 - 750$ nm pour Ag-PEG-800-2 et Ag-PEG-2000 et à $\lambda > 850$ nm pour Ag-PEG-6000 et correspond également à la résonance dipolaire électrique des clusters, à laquelle s'ajoute potentiellement une contribution de leur mode quadripolaire magnétique. Chaque dispersion de clusters présente également deux bosses de résonance dans sa courbe $\sigma_{VH}(\lambda)$. La première est centrée vers $\lambda \approx 475 - 500$ nm et correspond au mode de résonance quadripolaire électrique des clusters. La seconde est centrée à $\lambda \approx 700$ nm pour Ag-PEG-800-2, à $\lambda \approx 575$ nm pour Ag-PEG-2000 et à $\lambda \approx 675$ nm pour Ag-PEG-6000 et correspond à leur mode de résonance dipolaire magnétique. Ces attributions sont effectuées sur la base des mêmes hypothèses que celles faites pour l'attribution des modes de résonance des clusters d'Ag-PVP.

Par ailleurs, la mise en relation des réponses optiques des clusters d'Ag-PEG présentées en **Figure 3.33** avec leurs propriétés structurales permet de déterminer que leur rapport

d'amplitude $\sigma_{VH} / \sigma_{VV}$ semble être lié à un nouveau facteur par rapport au cas des clusters d'Ag-PVP. En effet, le **Tableau 3.10** et la **Figure 3.34** mettent en évidence l'impact de leur organisation interne sur l'amplitude de leur réponse DM par rapport à celle de leur réponse DE, plutôt que celui de leur taille ou du nombre de nanoparticules qu'ils contiennent. Le degré d'organisation interne des clusters est estimé à partir de l'étalement de leur pic de structure en SAXS, qui est définie dans le **Tableau 3.10** par la largeur à mi-hauteur de ce pic dans les représentations de Kratky des données (voir **Figure 3.19**). Les clusters possédant le pic de structure le plus étroit et donc la meilleure organisation interne, Ag-PEG-6000, possèdent ainsi la valeur maximale de $\sigma_{VH} / \sigma_{VV}$ la plus élevée. Les clusters dont la structure interne semble légèrement moins organisée, Ag-PEG-2000, ont toujours une réponse DM plus élevée en amplitude que leur réponse DE, mais le rapport maximal entre ces deux amplitudes est plus faible que pour Ag-PEG-6000. Finalement, les clusters Ag-PEG-800-2, apparaissant comme les moins bien structurés, ont un mode de résonance DM dont l'amplitude est inférieure à celle de leur mode de résonance DE et présentent donc un rapport maximal $\sigma_{VH} / \sigma_{VV}$ inférieur à 1.

| Echantillon | $\sigma_{VH} / \sigma_{VV}$ max. | Étalement du pic de structure (largeur à mi-hauteur) |
|--------------|----------------------------------|---|
| Ag-PEG-6000 | 1.23 ($\lambda = 657$ nm) | 0.067 nm ⁻¹ |
| Ag-PEG-2000 | 1.13 ($\lambda = 564$ nm) | 0.082 nm ⁻¹ |
| Ag-PEG-800-2 | 0.85 ($\lambda = 672$ nm) | 0.093 nm ⁻¹ |

Tableau 3.10 : Valeur maximale du rapport d'amplitude des réponses dipolaire magnétique σ_{VH} et électrique σ_{VV} des dispersions de clusters d'Ag-PEG en fonction de leur degré d'organisation interne, exprimé par la colonne « étalement du pic de structure ». Celle-ci est définie par la largeur à mi-hauteur du pic de structure dans les représentations de Kratky des données de SAXS des clusters.

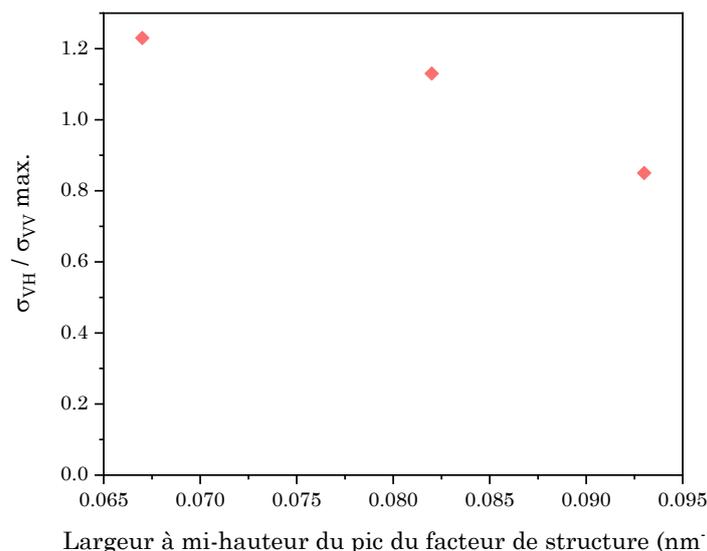


Figure 3.34 : Evolution de la valeur maximale du rapport d'amplitude des réponses dipolaires magnétique σ_{VH} et électrique σ_{VV} des dispersions d'Ag-PEG en fonction de leur degré d'organisation interne, défini par la largeur à mi-hauteur de leur pic de structure en SAXS : plus elle augmente, moins les clusters sont régulièrement structurés.

Finalement, tous les clusters d'argent élaborés par la méthode de l'auto-assemblage en émulsion, qu'ils soient stabilisés par du PVP ou du PEG, présentent plusieurs modes de

résonance. Tout d'abord, de fortes résonances dipolaires électrique et magnétique peuvent systématiquement être observées dans les courbes $\sigma_{VV}(\lambda)$ et $\sigma_{VH}(\lambda)$, respectivement, à des longueurs d'onde situées entre 700 et 800 nm. Un mode de résonance quadripolaire électrique est aussi généralement observé dans les courbes $\sigma_{VH}(\lambda)$ des clusters, aux plus petites longueurs d'onde. En revanche, la présence d'une contribution quadripolaire magnétique au signal observé sur les courbes $\sigma_{VV}(\lambda)$ des clusters ne peut être clairement établie.

La présence d'un mode de résonance DM fort au sein des clusters d'argent confirme ainsi l'efficacité de ce type d'objets à produire une réponse optique originale et extraordinaire, au sens strict. Cette résonance magnétique, artificiellement créée, représente donc un nouveau levier pour pouvoir manipuler le champ électrique mais aussi magnétique des ondes incidentes [13], afin d'en contrôler l'amplitude et la phase [38,39,40]. Par ailleurs, les modes dipolaires électrique et magnétique des clusters sont souvent de la même amplitude et se situent dans des gammes de longueurs d'onde relativement proches. Cette observation est alors un premier argument permettant d'attribuer à ces clusters un comportement de résonateur de Huygens respectant la première condition de Kerker, $a_1 = b_1$, qui leur permet de diffuser la lumière quasi uniquement vers l'avant. En outre, étant donné l'impact de certaines de leurs propriétés structurales sur la valeur maximale de leur rapport $\sigma_{VH} / \sigma_{VV}$ (**Figures 3.32** et **3.34**), leur efficacité à diffuser la lumière de façon directionnelle devrait croître avec l'augmentation de leurs dimensions, du nombre de nanoparticules d'argent qu'ils contiennent ou de leur degré d'organisation interne.

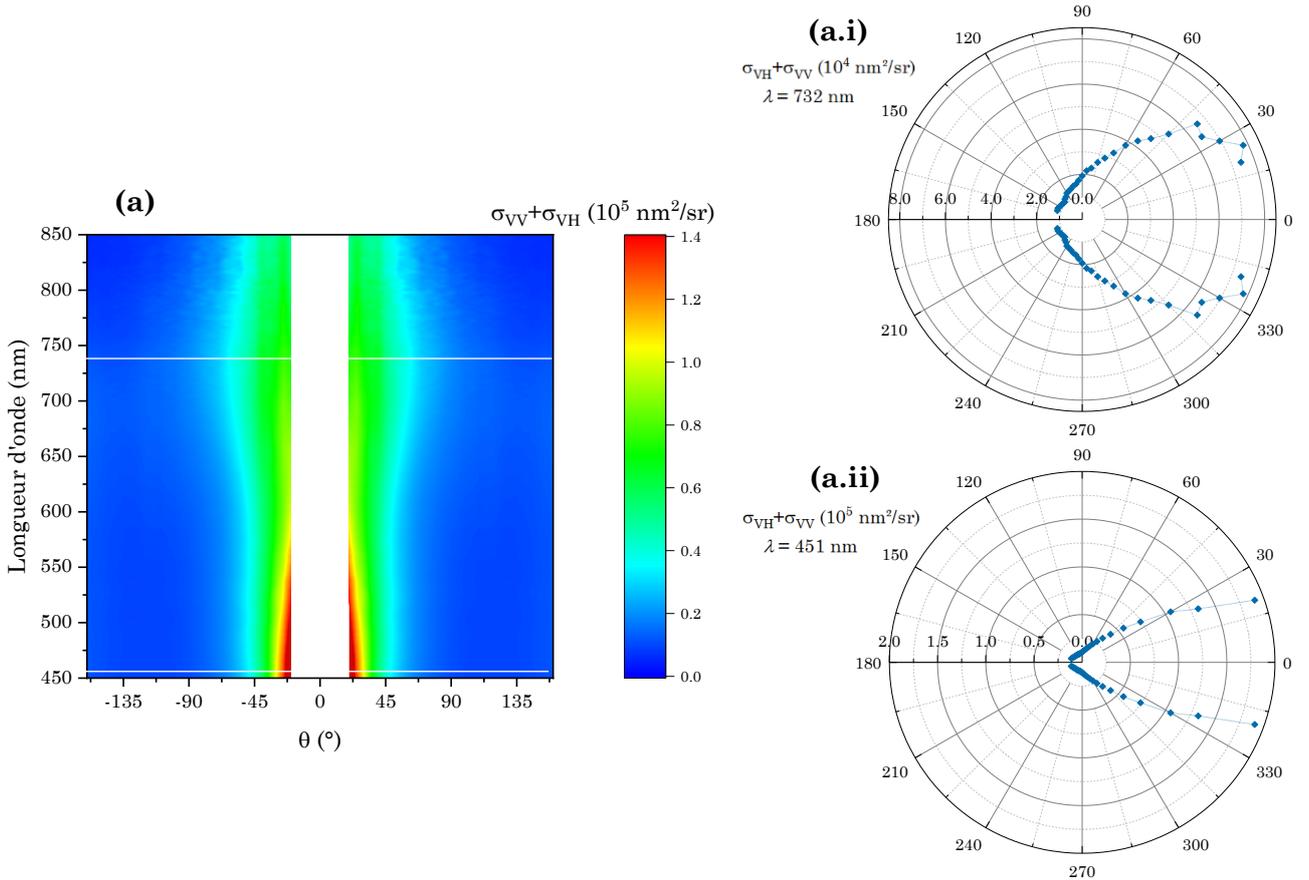
III.5.2. Mise en évidence d'une diffusion directionnelle de la lumière

Pour vérifier cette hypothèse, un second type d'analyse a été mené grâce au dispositif de SLS résolue en polarisation. Il s'agit ici de collecter la lumière émise par les suspensions de clusters, diluées, en polarisation verticale et horizontale, à plusieurs angles de diffusion θ allant de 20° à 160° par pas de 5° . L'objectif est de sonder le caractère directionnel de la diffusion de lumière, en comparant la section efficace de diffusion totale et normalisée $\sigma_{VV} + \sigma_{VH}$ des clusters dans la direction avant ($\theta = 20^\circ - 90^\circ$) et dans la direction arrière ($\theta = 90^\circ - 160^\circ$) pour chaque valeur de λ . $\sigma_{VV} + \sigma_{VH}(\theta, \lambda)$ correspond à la somme des sections efficaces différentielles de diffusion normalisées des clusters, mesurées en polarisation verticale, $\sigma_{VV}(\theta, \lambda)$, et en polarisation horizontale, $\sigma_{VH}(\theta, \lambda)$. De la même manière que pour les mesures effectuées à $\theta = 90$, elles sont obtenues à partir de l'enregistrement puis de la normalisation avec la dispersion de référence des intensités de diffusion des clusters enregistrées en polarisations verticale et horizontale, pour chaque valeur de θ et de λ . Cette normalisation, qui permet de s'affranchir de la fonction d'appareil et du spectre de la source, permet de déterminer $\sigma_{VV}(\theta, \lambda)$ et $\sigma_{VH}(\theta, \lambda)$ selon les équations :

$$\sigma_{VV}(\theta, \lambda) = \frac{A_{VV \text{ clusters}}(\theta, \lambda)}{A_{VV \text{ ref}}(\theta, \lambda)} \cdot \sigma_{VV \text{ th ref}}(\theta, \lambda) \cdot \frac{n_{\text{ref}}}{n_c} \quad (3.20.a)$$

$$\sigma_{VH}(\theta, \lambda) = \frac{A_{VH \text{ clusters}}(\theta, \lambda)}{A_{VH \text{ ref}}(\theta, \lambda)} \cdot \sigma_{VH \text{ th ref}}(\theta, \lambda) \cdot \frac{n_{\text{ref}}}{n_c} \quad (3.20.b)$$

Les résultats de l'étude des clusters par SLS résolue en polarisation et en angle peuvent être présentés sous deux formes différentes, dont la **Figure 3.35** présente des exemples pour les dispersions PVP-4, PVP-6 et PVP-10. Tout d'abord, un graphique en couleurs permettant de cartographier l'intensité de la diffusion totale de la lumière par les clusters peut être réalisé, présentant les valeurs de $\sigma_{VV} + \sigma_{VH}$ en fonction de θ et de λ . Par ailleurs, il peut être associé à des graphiques polaires, représentant les valeurs de $\sigma_{VV} + \sigma_{VH}$ des clusters en fonction de θ à une longueur d'onde choisie. Dans les exemples montrés en **Figure 3.35**, les longueurs d'onde choisies pour chaque dispersion de clusters correspondent à celle où le rapport d'amplitude entre leurs résonances dipolaires magnétique et électrique est maximal et à celle où leur valeur $\sigma_{VV} + \sigma_{VH}(\theta, \lambda)$ est maximale.



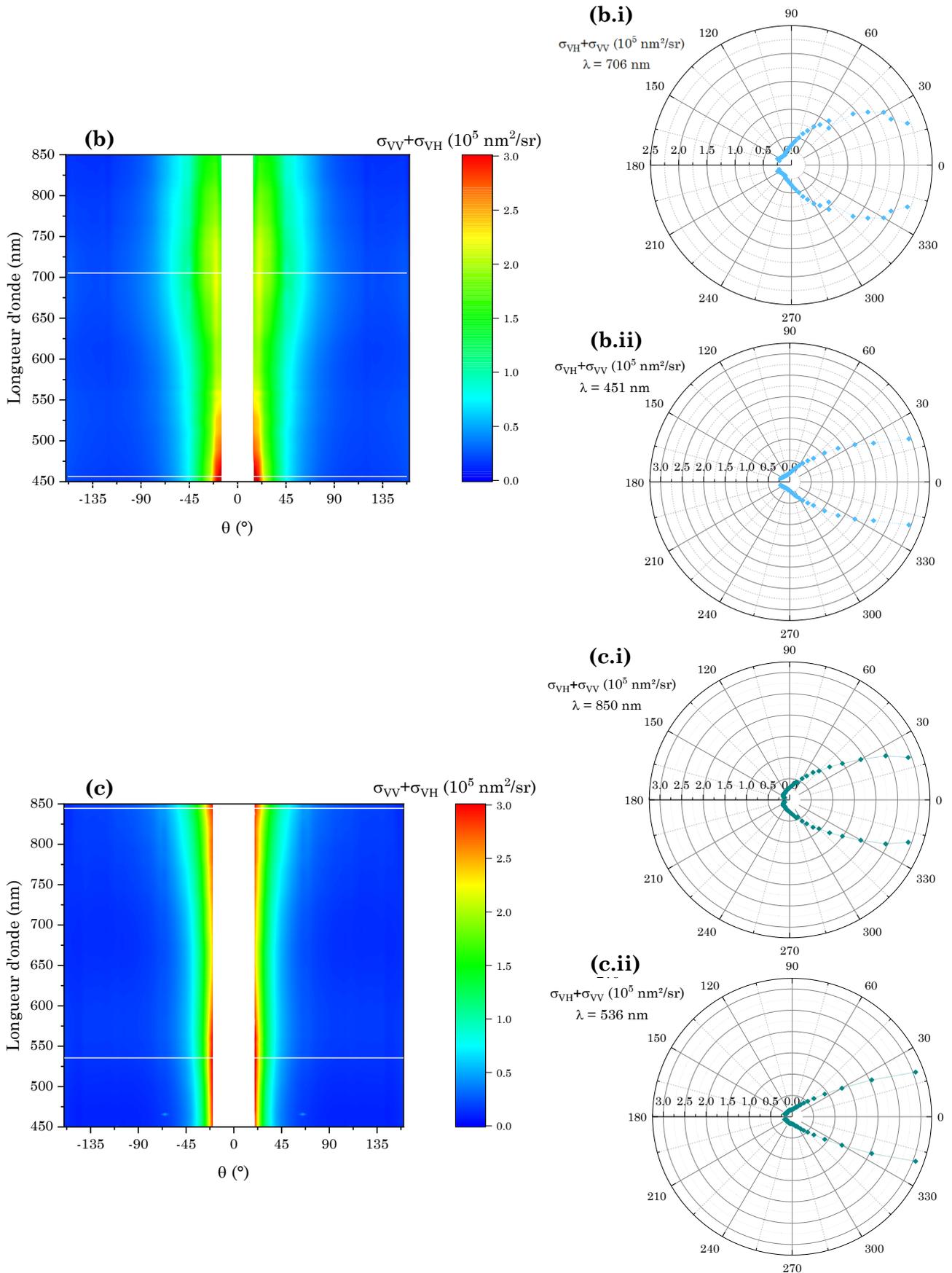


Figure 3.35 : (a), (b) et (c) : Motifs de diffusion expérimentaux représentant les valeurs de $\sigma_{VV} + \sigma_{VH}$ en fonction de θ et de λ pour : (a) PVP-4 ; (b) PVP-6 ; (c) PVP-10. L'échelle de couleurs est en nm^2/sr où sr = stéradians. Les lignes blanches sont les longueurs d'onde auxquelles ont été tracés les graphiques polaires représentant les valeurs de $\sigma_{VV} + \sigma_{VH}$ des dispersions PVP-4 (a.i et a.ii), PVP-6 (b.i et b.ii) et PVP-10 (c.i et c.ii) en fonction de θ : $\lambda = 732 \text{ nm}$ (a.i) ; 451 nm (a.ii) ; 709 nm (b.i) ; 451 nm (b.ii) ; 850 nm (c.i) ; 536 nm (c.ii). Les lignes en pointillés sont des guides pour l'œil. L'échelle radiale est en nm^2/sr . Pour chaque figure, les mesures expérimentales ont été faites uniquement pour les valeurs positives de θ mais il a été supposé que $\sigma_{VV} + \sigma_{VH}(\theta) = \sigma_{VV} + \sigma_{VH}(-\theta)$.

La **Figure 3.35** montre tout d’abord que chaque dispersion de clusters d’Ag-PVP étudiée présente un motif de diffusion de la lumière dont les intensités maximales se situent dans des gammes de longueurs d’onde spécifiques. En effet, les graphiques colorés présentés en **Figures 3.35 (b) et (c)** montrent que les valeurs maximales de $\sigma_{VV} + \sigma_{VH}$ des clusters, en jaune et rouge, se situent dans deux zones spectrales distinctes, correspondant aux gammes de λ identifiées dans les **Figures 3.29 (b) et (c)** comme étant celles où résonnent leurs modes QE et DE d’une part et leurs modes DE et DM d’autre part. Par exemple, pour les clusters PVP-10, une première région spectrale de forte diffusion de la lumière se situe à $450 \text{ nm} < \lambda < 650 \text{ nm}$, qui correspond à la région de résonance des modes QE et DE de ces clusters. Une deuxième région spectrale de forte diffusion de lumière est ensuite visible à $650 \text{ nm} < \lambda < 875 \text{ nm}$, qui correspond à la gamme de longueurs d’onde où se croisent leurs modes DE et DM. En ce qui concerne les clusters PVP-6, la **Figure 3.35 (b)** montre que la région spectrale où leur diffusion de lumière est la plus forte, située à $\lambda < 500 \text{ nm}$, correspond à celle où se trouve leur première bosse de résonance dipolaire électrique, dont l’amplitude est légèrement plus grande que celle de la deuxième bosse de résonance associée à ce mode. Cette région correspond également à celle où se trouve potentiellement leur bosse de résonance quadripolaire électrique, non clairement visible sur la **Figure 3.29 (b)**. La **Figure 3.35 (a)** permet d’effectuer la même observation : seule la zone spectrale de résonance du mode quadripolaire électrique et de la première bosse du mode dipolaire électrique des clusters (de plus grande amplitude que la seconde), située à $\lambda < 600 \text{ nm}$, présente une forte intensité de diffusion de la lumière. Les mêmes résultats ont été obtenus pour les dispersions de clusters PVP-8, PVP-9-bis et PVP-11, non présentés ici. Ainsi, la présence de la première bosse de résonance du mode dipolaire électrique des clusters, visualisée par exemple dans l’encadré bleu de la simulation numérique de la **Figure 3.30**, semble avoir un fort impact sur les propriétés de diffusion de la lumière des clusters lorsqu’elle est de plus forte amplitude que sa deuxième bosse de résonance. De même, lorsqu’il est présent, le mode de résonance quadripolaire électrique des clusters apparaît également jouer un rôle important sur l’intensité de diffusion de la lumière des clusters.

Par ailleurs, cette diffusion de la lumière est fortement directionnelle et dirigée vers l’avant. En effet, les **Figures 3.35 (a), (b) et (c)** montrent que les valeurs maximales de $\sigma_{VV} + \sigma_{VH}$ des clusters se situent dans une gamme de θ très réduite, située entre 20° et 30° . Les graphiques polaires présentés en **Figures 3.35** permettent également de mettre en évidence ce motif directionnel de diffusion de lumière des clusters. Chacun d’eux montre en effet une diminution systématique et drastique des valeurs de $\sigma_{VV} + \sigma_{VH}$ au fur et à mesure que les valeurs de θ augmentent, jusqu’à des angles de diffusion supérieurs à 120° . Ils montrent ainsi, pour chaque dispersion de clusters, une forte asymétrie de diffusion entre la direction avant, correspondant à $20^\circ < \theta < 90^\circ$, et la direction arrière, correspondant à $90^\circ < \theta < 160^\circ$.

Cette observation a été vérifiée à l'aide d'un paramètre calculé numériquement : le facteur d'asymétrie de la diffusion g . Il permet de mettre en évidence l'importance avec laquelle la lumière est davantage diffusée vers l'avant que vers l'arrière. Pour une longueur d'onde donnée, il s'exprime par l'équation suivante ^[17] :

$$g = \frac{\sum_{20}^{160} (\sigma_{VH} + \sigma_{VV}) \cdot \sin(\theta) \cdot \cos(\theta)}{\sum_{20}^{160} (\sigma_{VH} + \sigma_{VV}) \cdot \sin(\theta)} \quad (3.21)$$

Comme la valeur de $\cos(\theta)$ est positive pour $\theta < 90^\circ$ et négative pour $\theta > 90^\circ$, le signe de g indique alors la direction dans laquelle la lumière est diffusée majoritairement par les clusters. Ainsi, on obtient $g = 0$ pour une diffusion isotrope, $g > 0$ pour une diffusion majoritairement vers l'avant et $g < 0$ pour une diffusion majoritairement vers l'arrière. De même, la valeur de ce paramètre indique l'intensité relative de cette diffusion directionnelle : plus sa valeur absolue est grande (sa valeur maximale possible étant de 1 pour une diffusion totalement dirigée vers l'avant), plus la diffusion est focalisée dans une direction précise. La valeur de ce paramètre d'asymétrie est calculée pour chaque longueur d'onde de diffusion, ce qui permet finalement de tracer un graphique représentant g en fonction de λ . C'est ce que représente la **Figure 3.36**, illustrant $g(\lambda)$ pour les dispersions PVP-4, PVP-6, et PVP-10.

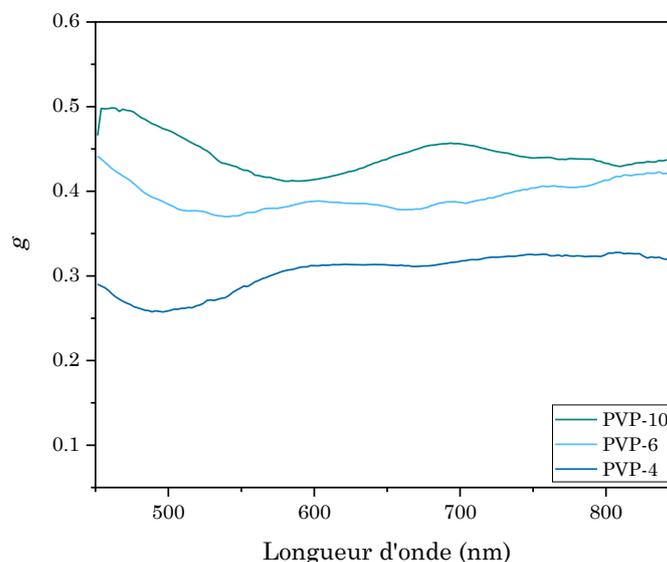


Figure 3.36 : Evolution du paramètre d'asymétrie de la diffusion g en fonction de la longueur d'onde pour les clusters PVP-4, PVP-6, et PVP-10.

La **Figure 3.36** montre que, pour chaque dispersion de clusters, la valeur de g est positive et supérieure à 0.25 sur toute la gamme de longueurs d'onde sondée. Les mêmes observations peuvent être effectuées pour les clusters PVP-8, PVP-9-bis et PVP-11, non présentés ici. Ceci confirme le fait que l'ensemble de ces clusters présente une diffusion de la lumière fortement dirigée vers l'avant. Par ailleurs, les valeurs prises par g en fonction de λ diffèrent selon les dispersions de clusters et sont d'autant plus élevées que leur taille et le nombre de nanoparticules qu'ils contiennent augmentent : g se situe par exemple entre 0.25 et 0.33 pour

PVP-4, entre 0.37 et 0.44 pour PVP-6 et entre 0.41 et 0.50 pour PVP-10. Par ailleurs, les clusters qui ont les valeurs de g les plus élevées correspondent de manière générale à ceux ayant la réponse dipolaire magnétique la plus forte, c'est-à-dire à ceux dont la valeur maximale du rapport $\sigma_{VH} / \sigma_{VV}$ présenté dans le **Tableau 3.8** est la plus élevée. Ceci confirme l'hypothèse selon laquelle les clusters les plus grands et contenant le plus grand nombre de nanoparticules sont les plus efficaces pour diffuser la lumière davantage vers l'avant que vers l'arrière, grâce à leur plus forte réponse dipolaire magnétique.

Finalement, l'observation de l'échelle des valeurs de $\sigma_{VV} + \sigma_{VH}$ de chaque graphique polaire (en $\text{nm}^2/\text{stéradians}$) présenté en **Figure 3.35** permet de constater que l'intensité de la lumière diffusée par les clusters augmente aussi de manière générale avec leur taille et le nombre de nanoparticules qu'ils contiennent. Ainsi, les clusters PVP-10 ont des valeurs de $\sigma_{VV} + \sigma_{VH}$ légèrement supérieures à celles des clusters PVP-6, qui sont elles-mêmes plus élevées que celles des clusters PVP-4 d'un facteur environ égal à 2. Ces observations, généralement effectuées sur l'ensemble des clusters étudiés, permettent de confirmer que les clusters de plus grandes dimensions et constitués de davantage de nanoparticules sont des résonateurs plus efficaces pour diffuser la lumière. L'efficacité de diffusion expérimentale des clusters a par ailleurs été estimée par un calcul numérique, détaillé dans le Chapitre II, donnant une approximation de la valeur réelle de leur efficacité de diffusion selon l'équation suivante :

$$Q_{diff,exp}(\lambda) = \frac{\pi \sum_{20}^{160} (\sigma_{VV} + \sigma_{VH}) \cdot \sin(\theta) \cdot \delta\theta}{\pi \cdot R_0^2} \quad (3.22)$$

où $\delta\theta$ représente le pas de la mesure (5°). L'estimation de cette valeur d'efficacité expérimentale permet d'évaluer la capacité des clusters à interagir avec la lumière incidente dans une section plus grande que leur dimension géométrique, ce qui est le cas lorsqu'elle est supérieure à 1. Elle sous-estime néanmoins l'efficacité réelle des clusters, car les mesures de $\sigma_{VV} + \sigma_{VH}$ n'ont été effectuées que pour des angles de diffusion compris entre 20° et 160° et ne comptabilisent donc pas la diffusion importante aux angles $\theta < 20^\circ$. La **Figure 3.37** présente ainsi l'évolution du paramètre $Q_{diff,exp}$ en fonction de λ pour les dispersions de clusters PVP-4, PVP-6 et PVP-10. Les données montrent que tous les clusters étudiés ont une efficacité de diffusion expérimentale supérieure à 1 sur toute la gamme de longueurs d'onde sondée, et dont les valeurs maximales correspondent aux régions où se croisent leurs modes de résonance DE et DM. Ceci montre qu'ils interagissent tous avec la lumière incidente dans une section plus grande que leur section géométrique, ce qui représente une caractéristique très intéressante notamment pour la réalisation de métasurfaces.

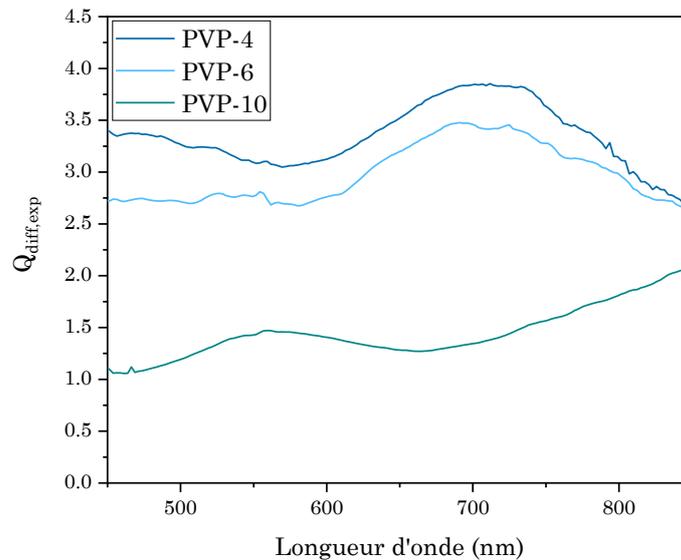


Figure 3.37 : Efficacité de diffusion expérimentale $Q_{diff,exp}$ des dispersions de clusters PVP-4, PVP-6 et PVP-10 en fonction de la longueur d'onde.

Par ailleurs, les valeurs de $Q_{diff,exp}$ présentées montrent que l'efficacité des clusters décroît lorsque leur taille et le nombre de nanoparticules qu'ils contiennent augmentent. Ce constat, qui peut sembler contradictoire avec les conclusions émises en pages 210 et 211, est lié au fait que les données sont ici normalisées par la surface effective des clusters, donc par leur taille. En revanche, $Q_{diff,exp}$ augmente avec la densité finale en nanoparticules des clusters : $\Phi_{f,exp} \approx 55\%$ pour PVP-4, 41% pour PVP-6 et 35% pour PVP-10. La primordialité de ce paramètre sur celui de la taille dans l'efficacité de diffusion des clusters a aussi été mise en avant dans des simulations numériques réalisées par Ranjeet Dwivedi et Alexandre Baron, effectuées selon la méthode de calcul décrite dans la partie 3.2 de ce chapitre. Elles permettent d'estimer l'efficacité de diffusion de clusters isotropes de nano-sphères d'argent, de densités finales en nanoparticules et de rayons variables. La **Figure 3.38** présente un exemple de ces simulations, traçant $Q_{diff}(\lambda)$ pour des clusters dont les couples de valeurs $(\Phi; R)$ sont : 0.3 ; 120 nm **(a)** et 0.4 ; 100 nm **(b)**.

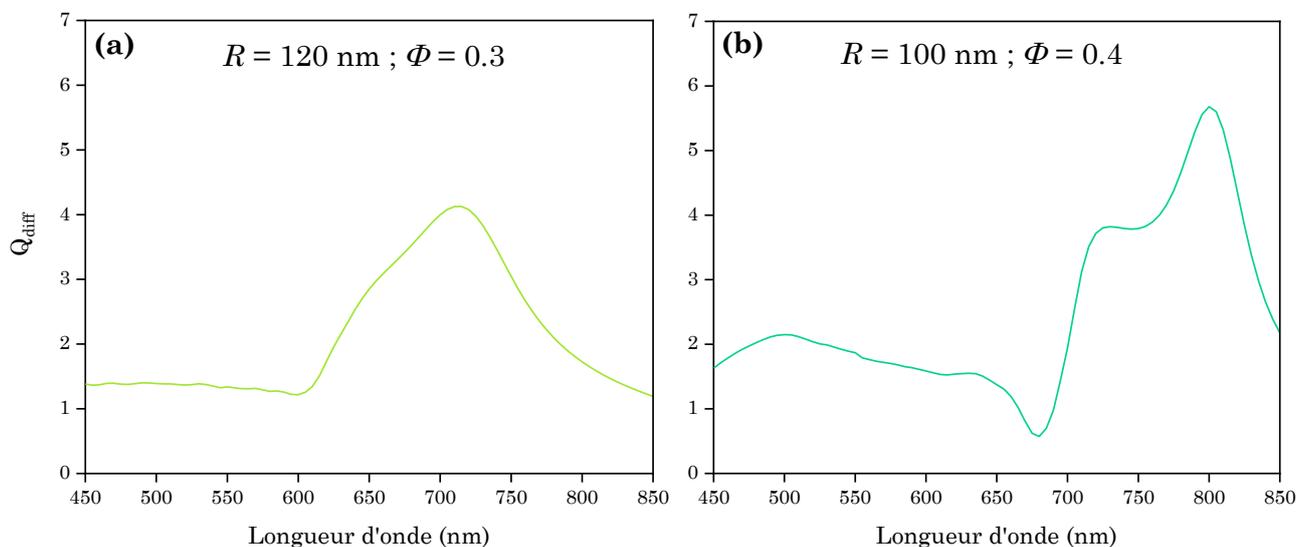
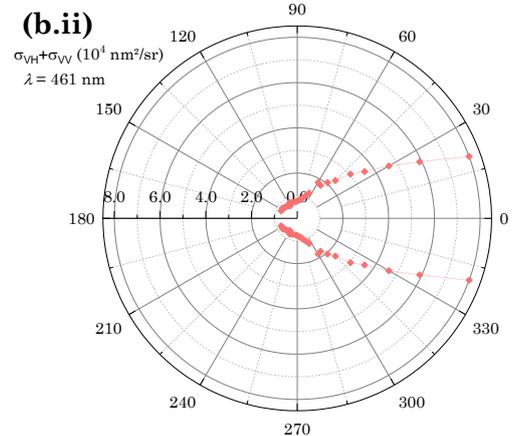
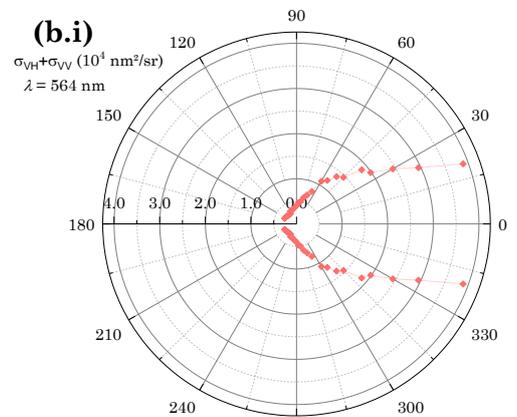
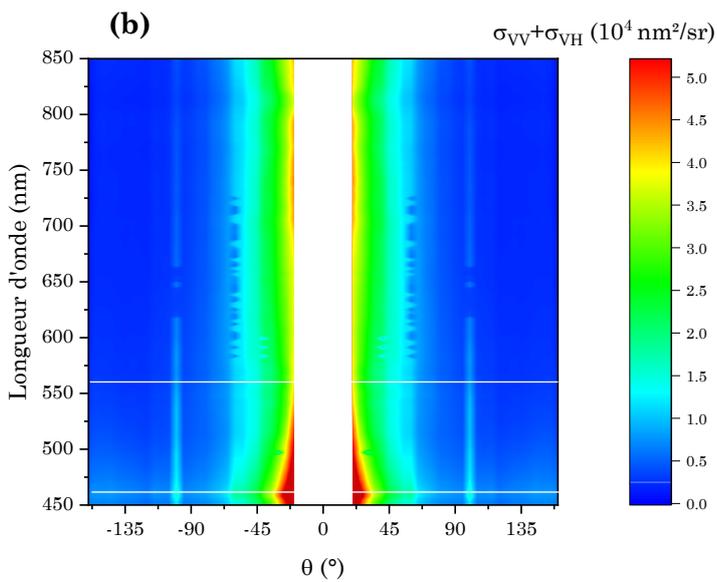
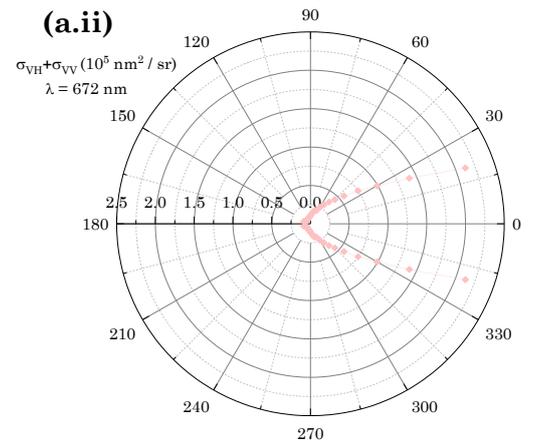
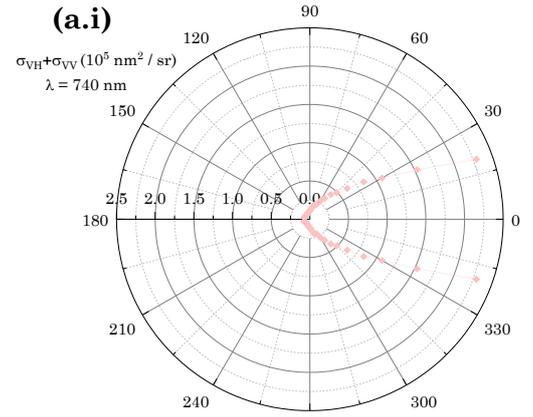
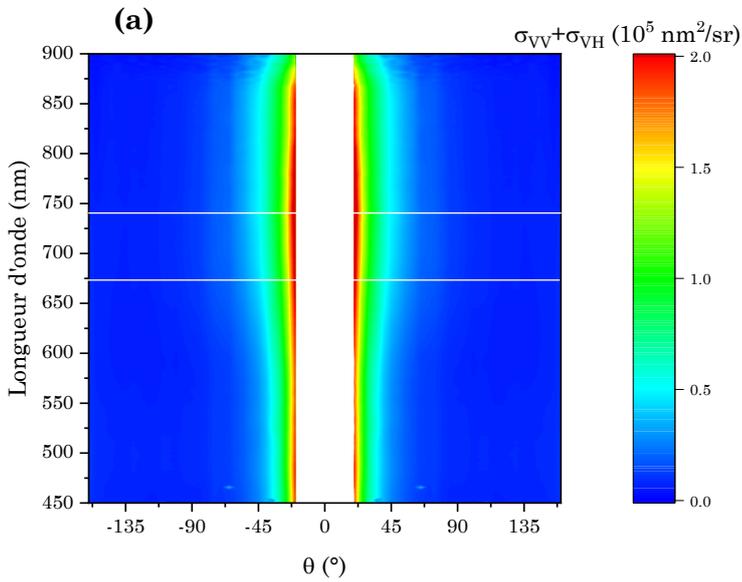


Figure 3.38 : Simulations numériques de l'efficacité de diffusion de clusters d'argent isotropes (a) de rayon 120 nm et de densité en nanoparticules = 0.3 ; (b) de rayon 100 nm et de densité en nanoparticules = 0.4.

Ces simulations numériques permettent ainsi d’avoir une représentation relativement proche des clusters PVP-10 et PVP-6, respectivement, puisqu’ils présentent les mêmes valeurs de fraction volumique finale en nanoparticules et que le rapport entre leur rayon moyen, égal à 1.18, correspond à celui existant entre les clusters simulés en **(a)** et **(b)**, égal à 1.20. Toutefois, la comparaison entre les simulations numériques et les valeurs d’efficacité expérimentale déterminées pour les clusters ne peut être que qualitative, puisque celles-ci ne prennent en compte que les angles de diffusion θ compris entre 20° et 160° . La **Figure 3.38** montre ainsi que la densité finale en nanoparticules des clusters semble bien être un paramètre plus primordial que leur taille pour l’efficacité de diffusion. En effet, bien que plus petits, ce sont les clusters les plus denses qui présentent la valeur de Q_{diff} la plus importante dans ces simulations : $Q_{diff} = 5.6$ au maximum pour les clusters avec $R = 100$ nm et $\Phi = 0.4$ alors que $Q_{diff} = 4.1$ au maximum pour les clusters avec $R = 120$ nm et $\Phi = 0.3$. Par ailleurs, les valeurs des efficacités de diffusion issues de ces simulations, typiquement comprises entre 1 et 6, sont numériquement assez proches de celles trouvées expérimentalement, comprises entre 1 et 4.

Les clusters d’Ag-PEG synthétisés en dispersion ont également été analysés à l’aide du dispositif de SLS résolue en polarisation et en angle. La **Figure 3.39** présente ainsi les graphiques colorés obtenus à l’issue de l’analyse des clusters Ag-PEG-800-2, Ag-PEG-2000 et Ag-PEG-6000. Ils sont chacun accompagnés de deux graphiques polaires, tracés à la longueur d’onde où le rapport d’amplitude $\sigma_{VH} / \sigma_{VV}$ des clusters est maximal et à celle où leur section efficace différentielle de diffusion totale normalisée, $\sigma_{VV} + \sigma_{VH}$, est maximale.



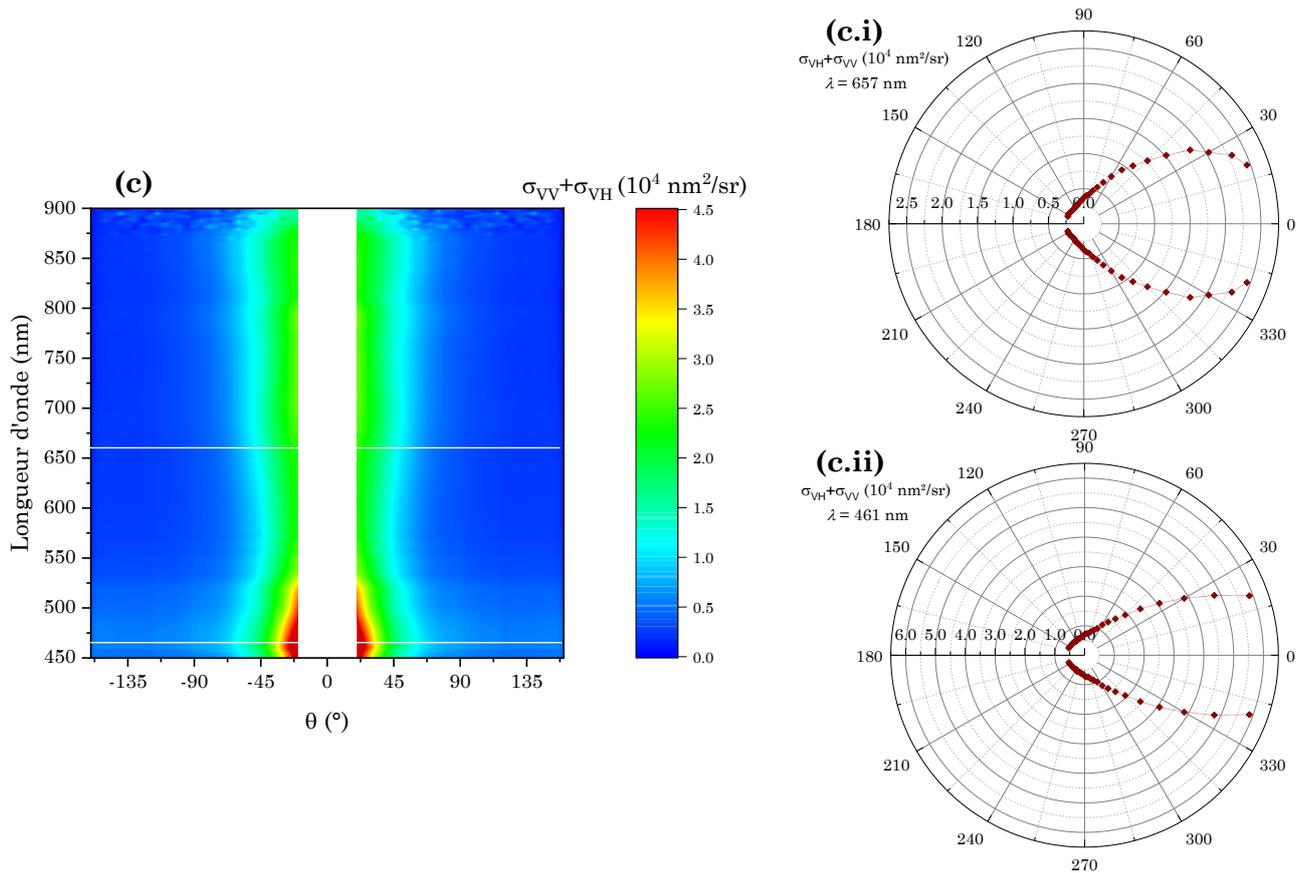


Figure 3.39 : Motifs de diffusion expérimentaux représentant les valeurs de $\sigma_{VV} + \sigma_{VH}$ en fonction de θ et de λ pour (a) Ag-PEG-800-2 ; (b) Ag-PEG-2000 ; (c) Ag-PEG-6000. L'échelle de couleurs est en nm^2/sr où sr = stéradians. Les lignes blanches sont les longueurs d'onde auxquelles sont tracés les graphiques polaires représentant les valeurs de $\sigma_{VV} + \sigma_{VH}$ des dispersions Ag-PEG-800-2 (a.i et a.ii), Ag-PEG-2000 (b.i et b.ii) et Ag-PEG-6000 (c.i et c.ii) en fonction de θ : $\lambda = 740 \text{ nm}$ (a.i) ; 672 nm (a.ii) ; 564 nm (b.i) ; 461 nm (b.ii) ; 657 nm (c.i) ; 461 nm (c.ii). Les lignes en pointillés sont des guides pour l'œil. L'échelle radiale est en nm^2/sr . Pour chaque figure, les mesures ont été faites uniquement pour les valeurs positives de θ mais il a été supposé que $\sigma_{VV} + \sigma_{VH}(\theta) = \sigma_{VV} + \sigma_{VH}(-\theta)$.

La **Figure 3.39** montre que les résonateurs Ag-PEG-800-2, Ag-PEG-2000 et Ag-PEG-6000 présentent une forte diffusion directionnelle de la lumière, vers l'avant. Celle-ci est en effet réduite à une très faible gamme d'angles de diffusion θ , située entre 20° et 35° . Cette diffusion directionnelle de la lumière se situe sur toute la gamme de longueurs d'onde sondée, sans discontinuité, pour les clusters Ag-PEG-800-2, comme montré par les fortes valeurs de $\sigma_{VV} + \sigma_{VH}$ visualisées en rouge sur le graphique coloré de la **Figure 3.39 (a)**. Cette diffusion directionnelle de la lumière est donc présente sur l'ensemble du domaine optique du visible, bien qu'elle semble légèrement plus forte dans la gamme de longueurs d'onde où résonnent leurs dipôles électrique et magnétique : $\lambda > 600 \text{ nm}$. En revanche, les clusters Ag-PEG-2000 et Ag-PEG-6000 présentent une diffusion directionnelle de la lumière davantage intense dans la gamme spectrale $450 - 550 \text{ nm}$, où se situe leur première bosse de résonance dipolaire électrique en **Figure 3.33**, dont l'amplitude est supérieure à celle de la deuxième bosse de résonance du même mode (présente aux plus grandes longueurs d'onde). Ainsi, de la même façon que pour les clusters d'Ag-PVP, il semble que la présence d'une première bosse de résonance du mode DE des clusters de forte amplitude ait un fort impact sur les propriétés de diffusion de la lumière des clusters d'Ag-PEG.

L'aspect directionnel de la diffusion de la lumière par les clusters d'Ag-PEG a également été vérifié grâce au calcul du paramètre d'asymétrie g pour chaque dispersion. Les résultats de cette étude sont présentés dans la **Figure 3.40**.

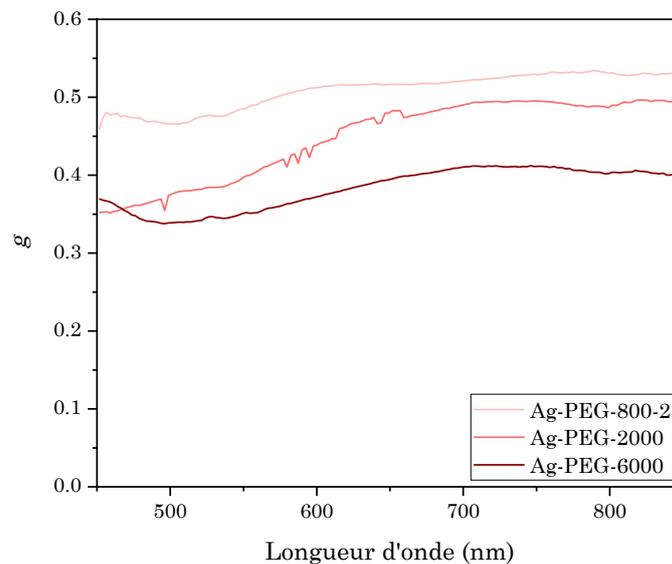


Figure 3.40 : Evolution du paramètre d'asymétrie de la diffusion g en fonction de la longueur d'onde pour les clusters Ag-PEG-800-2, Ag-PEG-2000 et Ag-PEG-6000. Les pics observés sur la courbe de la dispersion Ag-PEG-2000 sont des artefacts liés aux mesures expérimentales de l'intensité de diffusion de ces clusters.

La **Figure 3.40** montre que, pour chaque dispersion de clusters, la valeur de g est positive et supérieure à 0.3 sur toute la gamme de longueurs d'onde sondée. Ceci confirme le fait que l'ensemble de ces clusters présente une diffusion de la lumière fortement dirigée vers l'avant. Par ailleurs, les valeurs prises par g en fonction de λ diffèrent selon les dispersions : elles se situent entre 0.34 et 0.41 pour Ag-PEG-6000, entre 0.35 et 0.49 pour Ag-PEG-2000 et entre 0.46 et 0.53 pour Ag-PEG-800-2. Il semblerait donc que le facteur permettant aux clusters de diffuser la lumière vers l'avant plus ou moins fortement ne soit pas tant la qualité de leur structuration interne mais plutôt leurs propriétés géométriques et notamment le nombre de nanoparticules qu'ils contiennent, comme pour les clusters d'Ag-PVP. Par ailleurs, une légère augmentation des valeurs de g associées à ces clusters dans la gamme de longueurs d'onde où résonnent leurs modes dipolaires électrique et magnétique est systématiquement observée.

Finalement, l'efficacité expérimentale des clusters d'Ag-PEG a également été calculée pour chaque longueur d'onde, comme le montrent les résultats présentés dans la **Figure 3.41**. Celle-ci montre que, de la même manière que pour les clusters d'Ag-PVP, la densité finale en nanoparticules des clusters étudiés semble jouer un rôle important sur leur efficacité de diffusion. En effet, cette dernière diminue globalement lorsque la valeur de $\Phi_{f\ exp}$ des clusters diminue, selon l'ordre décroissant suivant : Ag-PEG-800-2 ($\Phi_{f\ exp} = 49\%$) puis Ag-PEG-2000 ($\Phi_{f\ exp} = 35\%$) et enfin Ag-PEG-6000 ($\Phi_{f\ exp} = 18\%$).

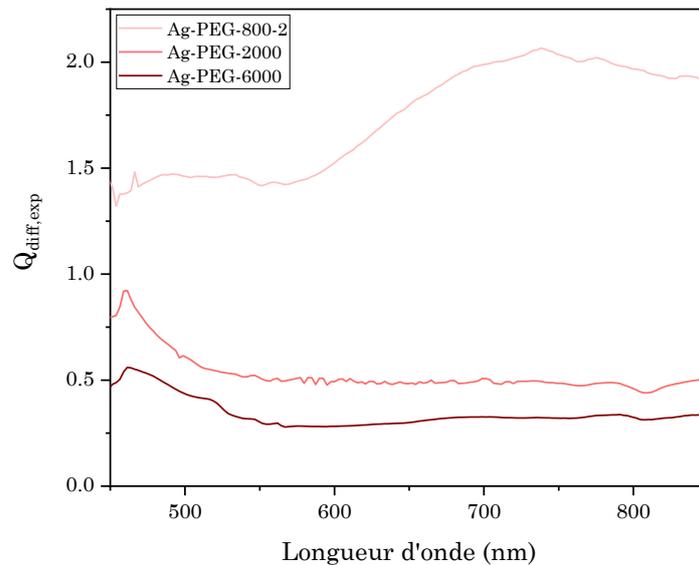


Figure 3.41 : Efficacité de diffusion expérimentales $Q_{diff,exp}$ des dispersions de clusters Ag-PEG-800-2, Ag-PEG-2000 et Ag-PEG-6000 en fonction de la longueur d'onde.

Par ailleurs, deux des trois dispersions présentées en **Figure 3.41**, Ag-PEG-2000 et Ag-PEG-6000, ont des valeurs de $Q_{diff,exp}$ inférieures à 1 sur toute la gamme de longueurs d'onde analysée. Ceci signifierait donc que, bien qu'efficaces pour diffuser la lumière de façon directionnelle, cette interaction de diffusion n'est pas forte et ne dépasse pas leur section géométrique. Cependant, il faut garder à l'esprit que les valeurs d'efficacité ici présentées sous-estiment l'efficacité réelle des clusters, du fait de la non prise en compte des angles de diffusion inférieurs à 20° .

Finalement, l'ensemble des clusters d'argent élaborés en dispersion, qu'ils soient constitués de nanoparticules d'Ag-PVP ou d'Ag-PEG, présentent des propriétés de diffusion de la lumière originales. En effet, ils interagissent tous avec la lumière incidente selon plusieurs modes de résonance et présentent généralement une réponse dipolaire électrique et quadripolaire électrique, mais aussi un mode de résonance dipolaire magnétique. Par ailleurs, les multipôles de même ordre, DE et DM, résonnent dans la même gamme de longueurs d'onde, située à des valeurs de λ comprises entre 550 et 850 nm, et présentent souvent un chevauchement de leurs amplitudes de résonance. De ce fait, les clusters élaborés en dispersion remplissent les critères de la première condition de Kerker, $a_1 = b_1$, et agissent comme des résonateurs de Huygens diffusant la lumière de façon fortement directionnelle, vers l'avant.

Certaines corrélations entre les paramètres géométriques et structuraux des clusters et leurs propriétés optiques ont également pu être montrées, bien qu'il demeure complexe de les relier de manière ferme et définitive. La taille des clusters d'Ag-PVP et le nombre de nanoparticules qu'ils contiennent ont ainsi un fort impact sur l'amplitude de leurs modes de résonance, notamment dipolaire magnétique, alors que ce paramètre semble plutôt évoluer en

fonction du degré d'organisation interne des résonateurs dans le cas des clusters d'Ag-PEG, de synthèse mieux maîtrisée. En termes d'intensité de diffusion vers l'avant, ce sont les dimensions des résonateurs et le nombre de nanoparticules qu'ils contiennent qui semblent généralement leur permettre d'être des résonateurs de Huygens efficaces. Comme le montrent les **Figures 3.42** et **3.43**, ce sont en effet les clusters les plus grands et ceux qui contiennent le plus grand nombre de nanoparticules qui, globalement, diffusent la lumière le plus intensément (**Figure 3.42**) mais surtout le plus fortement vers l'avant puisqu'ils possèdent les paramètres d'asymétrie de la diffusion g les plus grands (**Figure 3.43**). Par ailleurs, pour des clusters possédant un nombre de nanoparticules similaire, Ag-PVP-4 ($N_{NPS} = 273$) et Ag-PVP-8 ($N_{NPS} = 328$ nm), il semble que leur densité finale en nanoparticules ait un impact sur leur intensité de diffusion de la lumière : la valeur maximale de $\sigma_{VH} + \sigma_{VV}$ est de 1.4×10^5 nm²/sr pour les clusters Ag-PVP-4 ($\Phi_{f\ exp} \approx 55\%$) et de 1.2×10^4 nm²/sr pour Ag-PVP-9-bis ($\Phi_{f\ exp} \approx 35\%$). En revanche, il ressort très clairement que la valeur de $\Phi_{f\ exp}$ des clusters a un impact fort sur leur efficacité de diffusion, comme le montre la **Figure 3.44**. En effet, plus cette densité en nanoparticules est élevée et plus l'efficacité de diffusion des clusters augmente. Par ailleurs, les données de ce graphique indiquent également que, pour des résonateurs possédant une fraction volumique finale en nanoparticules identique ($\Phi_{f\ exp} \approx 35\%$), leur efficacité de diffusion augmente avec la valeur de leur rayon hydrodynamique moyen.

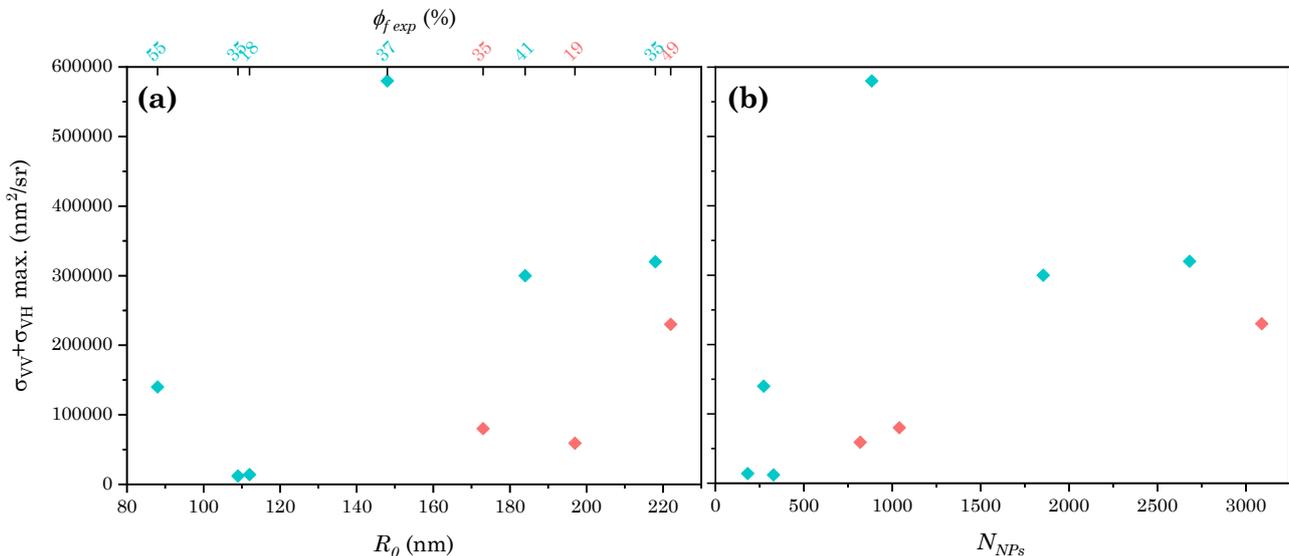


Figure 3.42 : Evolution de la valeur maximale de la section efficace de diffusion totale $\sigma_{VH} + \sigma_{VV}$ des dispersions de clusters d'Ag-PVP (points bleus) et d'Ag-PEG (points rouges) en fonction de (a) leur rayon hydrodynamique moyen R_0 et leur densité finale en nanoparticules $\Phi_{f\ exp}$; (b) le nombre de nanoparticules qu'ils contiennent N_{NPS} .

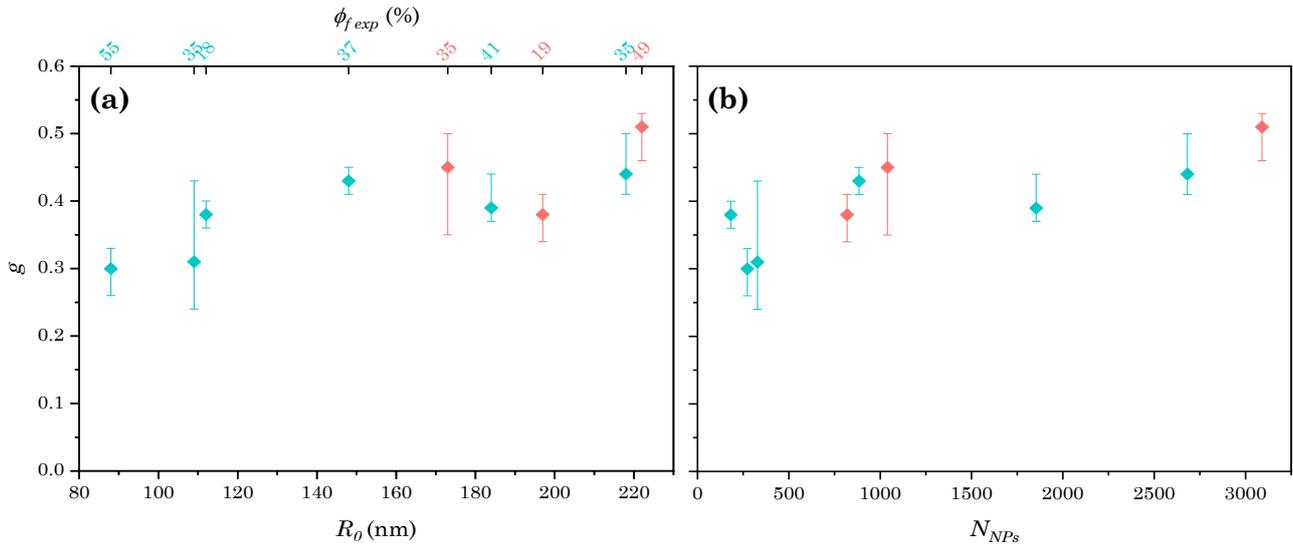


Figure 3.43 : Evolution de la valeur moyenne du facteur d'asymétrie de la diffusion g , bornée par ses valeurs minimales et maximales, des dispersions de clusters d'Ag-PVP (points bleus) et d'Ag-PEG (points rouges) en fonction de (a) leur rayon hydrodynamique moyen R_0 et leur densité finale en nanoparticules $\Phi_{f,exp}$; (b) le nombre de nanoparticules qu'ils contiennent N_{NPs} .

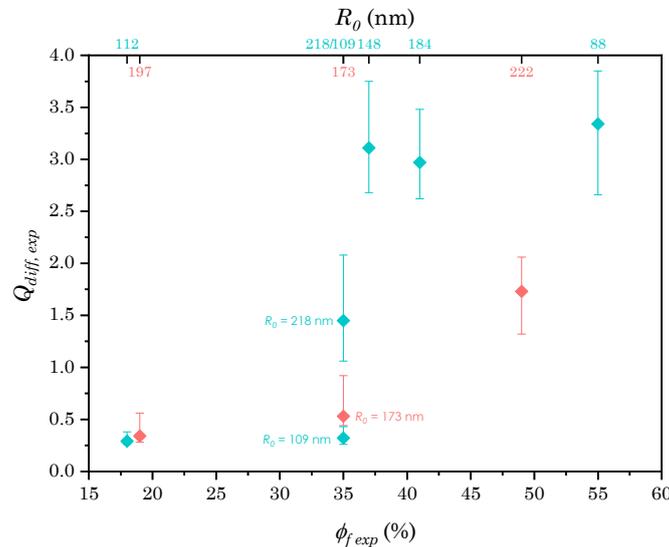


Figure 3.44 : Evolution de la valeur moyenne de l'efficacité de diffusion expérimentale $Q_{diff,exp}$, bornée par ses valeurs minimales et maximales, des dispersions de clusters d'Ag-PVP (points bleus) et d'Ag-PEG (points rouges) en fonction de leur densité finale en nanoparticules $\Phi_{f,exp}$ et de leur rayon hydrodynamique moyen R_0 .

L'impact d'un dernier paramètre jouant un rôle important sur la réponse optique des résonateurs reste finalement à analyser : la nature des nanoparticules utilisées pour synthétiser les clusters. Une dernière étude visant à comparer les propriétés optiques de clusters d'argent et de clusters d'or a donc été réalisée.

III.5.3. Comparaison des propriétés optiques de clusters d'argent et de clusters d'or

Afin de mettre en évidence l'impact de la nature chimique des nano-sphères composant les clusters, plusieurs dispersions de résonateurs d'or et d'argent ont été étudiées en SLS résolue en polarisation et en angle. Il s'agit de comparer deux à deux les données obtenues pour des résonateurs d'or (Au) et d'argent (Ag) qui partagent des caractéristiques géométriques et

structurales relativement similaires, notamment en ce qui concerne leurs dimensions et leur densité finale en nanoparticules (bien que le rayon moyen des nanoparticules qui composent les clusters d'argent et d'or soit différent : $R = 11\text{-}12$ nm et $R = 6.5$ nm, respectivement). Ces caractéristiques sont présentées dans le **Tableau 3.11**. Les clusters Ag-PEG-6000-D, Ag-PEG-800-D et Au-PEG-800-D ont été synthétisés par la méthode de dépôt d'une émulsion puis séchage qui sera présentée dans le Chapitre IV. Les clusters d'or Au-PEG-800-4 et Au-PEG-6000-2 ont été synthétisés par Rajam Elancheliyan au cours de son doctorat, via la méthode d'auto-assemblage en émulsion ^[1].

| Echantillon | R_{NPS} (nm) | $\Phi_{f\ exp}$ | R_0 (nm) | N_{NPS} |
|---------------|----------------|-----------------|-------------------------|-----------|
| Ag-PEG-6000-D | 11.1 ± 1.6 | 0.43 ± 0.01 | 83 ($\sigma = 0.07$) | 144 |
| Au-PEG-800-D | 6.5 ± 1.1 | 0.47 ± 0.03 | 70 ($\sigma = 0.07$) | 592 |
| Ag-PVP-9-bis | 11.1 ± 1.6 | 0.18 ± 0.01 | 112 ($\sigma = 0.12$) | 182 |
| Au-PEG-6000-2 | 6.5 ± 1.1 | 0.19 | 120 | 1196 |
| Ag-PEG-800-D | 12 ± 2 | 0.47 ± 0.02 | 155 ($\sigma = 0.12$) | 1009 |
| Au-PEG-800-4 | 6.5 ± 1.1 | 0.46 | 120 | 2894 |

Tableau 3.11 : Propriétés structurales de clusters d'Ag-PVP, d'Ag-PEG et d'Au-PEG, synthétisés par auto-assemblage en émulsion (Ag-PVP-9-bis, Au-PEG-6000-2 et Au-PEG-800-4) ou dépôt d'une émulsion suivie de son séchage (Ag-PEG-6000-D Ag-PEG-800-D et Au-PEG-800-D).

La présence de modes de résonance multipolaires chez les différents clusters a tout d'abord été étudiée, comme montré par la **Figure 3.45** qui présente par exemple les valeurs de $\sigma_{VV}(\lambda)$ et $\sigma_{VH}(\lambda)$ à $\theta = 90^\circ$ des clusters Ag-PEG-6000-D et Au-PEG-800-D.

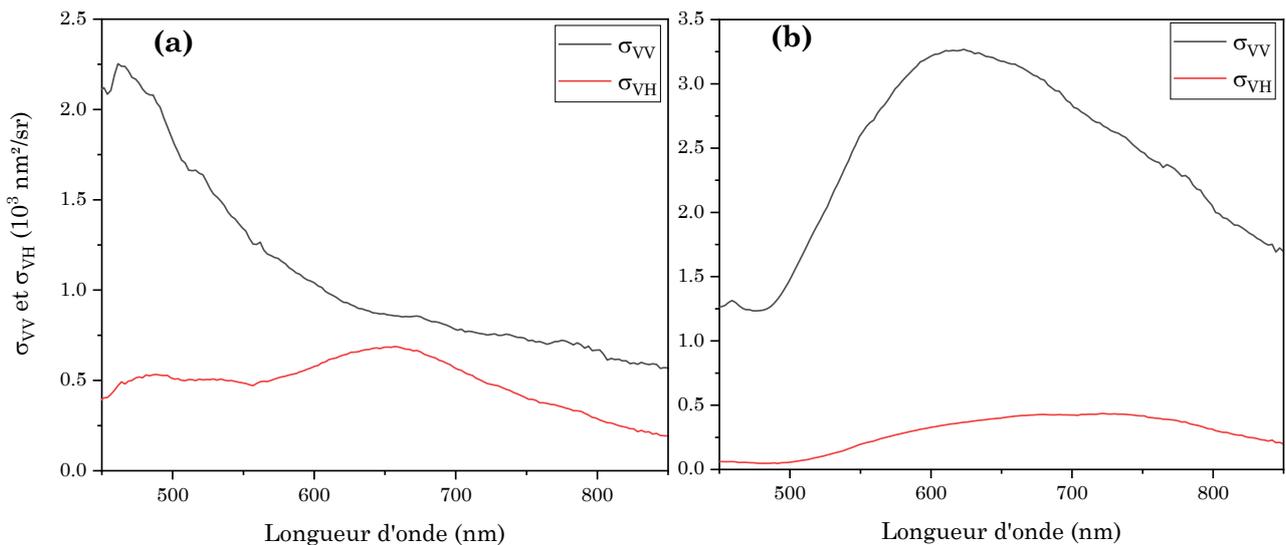


Figure 3.45 : Valeurs expérimentales de σ_{VH} (section efficace différentielle de diffusion mesurée parallèlement au plan de diffusion), et σ_{VV} (section efficace différentielle de diffusion mesurée perpendiculairement au plan de diffusion), en fonction de la longueur d'onde et pour un angle de diffusion $\theta = 90^\circ$ des dispersions de clusters Ag-PEG-6000-D (a) et Au-PEG-800-D (b).

Ces figures, représentatives de l'ensemble des échantillons étudiés, montrent que la dispersions de clusters d'argent, (a), présentent des modes de résonance dipolaires électrique et magnétique

à des longueurs d'onde supérieures à 550 nm, ainsi qu'un mode de résonance quadripolaires électrique pour $\lambda < 550$ nm. L'identification de ces modes de résonance est effectuée sur la base des hypothèses faites dans la partie 5.1. de ce chapitre. Les clusters d'or, **(b)**, présentent quant à eux des modes de résonance dipolaires électrique et magnétique, dont l'identification est tirée des simulations numériques réalisées par Romain Dezert pour la thèse de doctorat de Rajam Elancheliyan et des résultats expérimentaux que cette dernière a obtenus ^[1]. La **Figure 3.45** illustre également des différences quant au rapport d'amplitude entre les modes de résonance DM et DE des résonateurs d'argent et d'or. En effet, bien qu'aucun croisement entre ces modes ne soit visible, leur différence d'amplitude est plus importante dans le cas des clusters d'or que dans celui de clusters d'argent. Cette observation peut être effectuée pour deux des trois couples d'échantillons Ag/Au ici comparés, comme présentés dans le **Tableau 3.12** à travers les valeurs maximales de leur rapport σ_{VH}/σ_{VV} . Ainsi, malgré leurs propriétés géométriques similaires, il semblerait que les résonateurs d'or soient globalement moins efficaces que ceux d'argent pour respecter la première condition de Kerker, impliquant un chevauchement en fréquence et en amplitude des modes dipolaires électrique et magnétique.

| Echantillon | $\Phi_f \text{ exp}$ | R_0 (nm) | N_{NPs} | σ_{VH}/σ_{VV} max. |
|---------------|----------------------|-------------------------|-----------|--------------------------------|
| Ag-PEG-6000-D | 0.43 ± 0.01 | 83 ($\sigma = 0.07$) | 144 | 0.80 ($\lambda = 657$ nm) |
| Au-PEG-800-D | 0.47 ± 0.03 | 70 ($\sigma = 0.07$) | 592 | 0.17 ($\lambda = 751$ nm) |
| Ag-PVP-9-bis | 0.18 ± 0.01 | 112 ($\sigma = 0.12$) | 182 | 0.86 ($\lambda = 820$ nm) |
| Au-PEG-6000-2 | 0.19 | 120 | 1196 | 0.24 ($\lambda = 613$ nm) |
| Ag-PEG-800-D | 0.47 ± 0.02 | 155 ($\sigma = 0.12$) | 1009 | 0.36 ($\lambda = 657$ nm) |
| Au-PEG-800-4 | 0.46 | 120 | 2894 | 0.65 ($\lambda = 657$ nm) |

Tableau 3.12 : Valeur maximale du rapport d'amplitude des réponses dipolaires magnétique σ_{VH} et électrique σ_{VV} de plusieurs couples de dispersions de clusters d'argent et d'or partageant des propriétés structurales similaires (densité finale en nanoparticules $\Phi_f \text{ exp}$, rayon hydrodynamique moyen R_0 et nombre de nanoparticules qu'ils contiennent N_{NPs}).

Des mesures permettant d'étudier la lumière diffusée par les clusters d'argent et d'or à différents angles ont également été effectuées. La **Figure 3.46** présente les résultats obtenus pour les couples Ag-PEG-6000-D / Au-PEG-800-D **(a et b)** et Ag-PVP-9-bis / Au-PEG-6000-2 **(c et d)**. Il s'agit de graphiques en couleurs, présentant les valeurs de $\sigma_{VH} + \sigma_{VV}$ des clusters en fonction de θ et de λ . Malheureusement, aucune comparaison quantitative ne peut être effectuée entre les résonateurs d'or synthétisés par Rajam Elancheliyan pendant son doctorat et ceux d'argent élaborés au cours de cette thèse, car la concentration des premiers (en clusters.L-1) n'avait pas été déterminée de façon précise mais seulement évaluée de façon très approximative. Par ailleurs, les rayons des nanoparticules composant les clusters d'or et d'argent sont très différents : environ 11-12 nm pour celles d'argent et 6.5 nm pour celles d'or. Ces graphiques 2D montrent toutefois que l'ensemble des clusters étudiés présentent une forte diffusion

directionnelle de la lumière, limitée aux petites valeurs de θ (20° - 45°). Pour les dispersions de clusters d'argent (**a** et **c**), elle est fortement localisée dans la gamme de longueurs d'onde correspondant à la première bosse de résonance de leur mode dipolaire électrique et à la résonance de leur mode quadripolaire électrique ($450 < \lambda < 550$ nm). Pour les clusters d'or (**b** et **d**), elle se situe dans la région spectrale de résonance de leurs modes dipolaires électrique et magnétique ($500 < \lambda < 800$ nm).

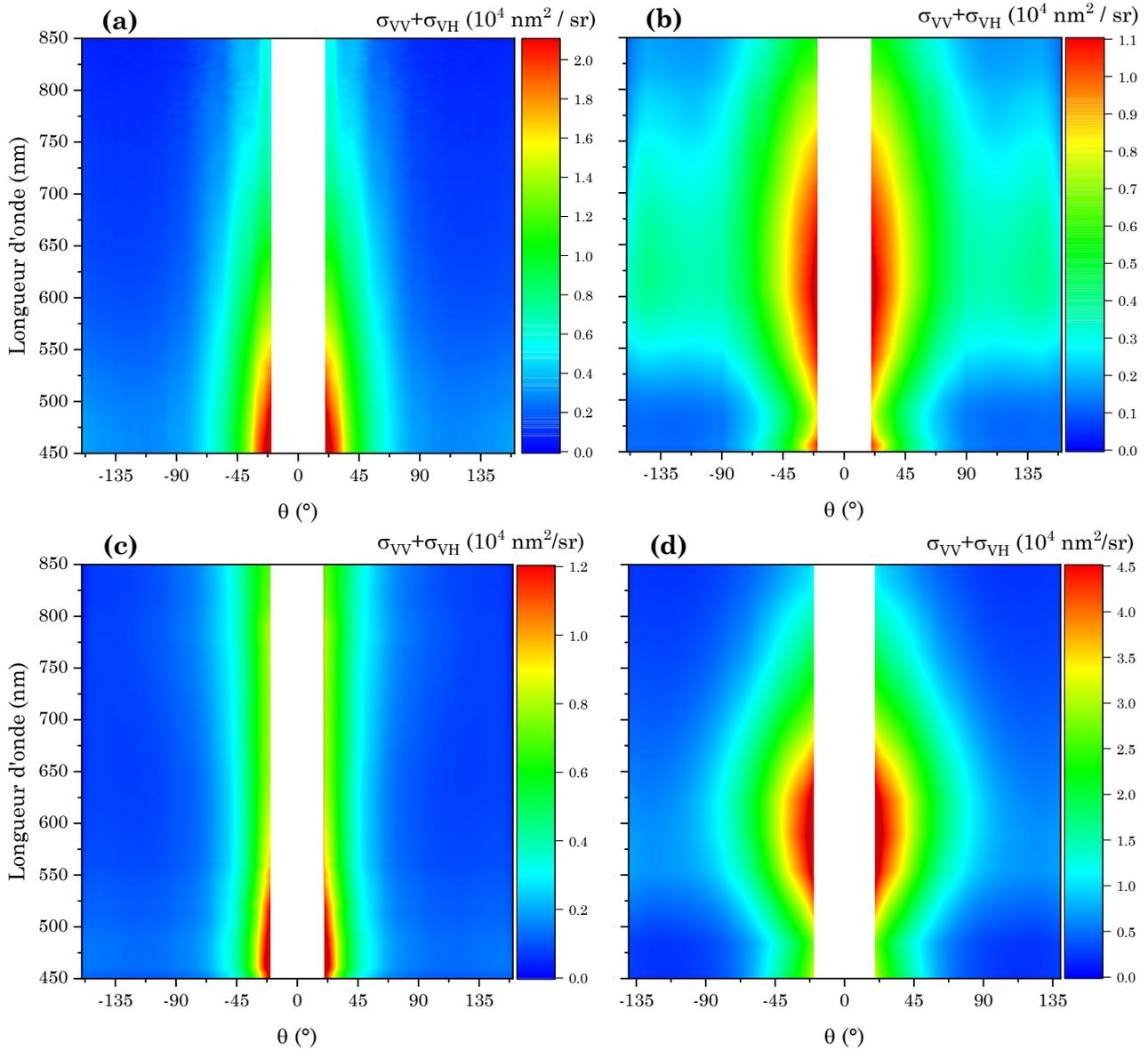


Figure 3.46 : Motifs de diffusion expérimentaux représentant les valeurs de $\sigma_{VV} + \sigma_{VH}$ en fonction de θ et de λ pour : (a) Ag-PEG-6000-D ; (b) Au-PEG-800-D ; (c) Ag-PVP-9-bis ; (d) Ag-PEG-6000-2. L'échelle de couleurs est en nm^2/sr ou $\text{sr} = \text{stéradians}$. Pour chaque figure, les mesures expérimentales ont été faites uniquement pour les valeurs positives de θ mais il a été supposé que $\sigma_{VV} + \sigma_{VH}(\theta) = \sigma_{VV} + \sigma_{VH}(-\theta)$.

Une étude de l'aspect directionnel de la diffusion des clusters d'argent et d'or a finalement été effectuée, via le calcul du paramètre d'asymétrie de la diffusion $g(\lambda)$. Ce calcul ne dépendant pas de la concentration en clusters, il peut donc être utilisé pour effectuer une comparaison entre ces deux systèmes. Les résultats de cette étude, présentés en **Figure 3.47**, montrent que l'ensemble des clusters étudiés, qu'ils soient d'argent ou d'or, ont une valeur de g

positive sur toute la gamme spectrale sondée. Ils diffusent donc tous la lumière davantage vers l'avant que vers l'arrière. Par ailleurs, les valeurs trouvées pour ce facteur g sont très proches les unes des autres pour les trois couples de résonateurs étudiés. Ainsi, il n'est pas possible à ce stade des recherches de trancher entre les efficacités relatives de l'or et de l'argent en tant que constituants des résonateurs. Cette étude reste à effectuer et devrait bien sûr, dans la mesure du possible, être réalisée en utilisant des nanoparticules de même taille pour les deux types de clusters.

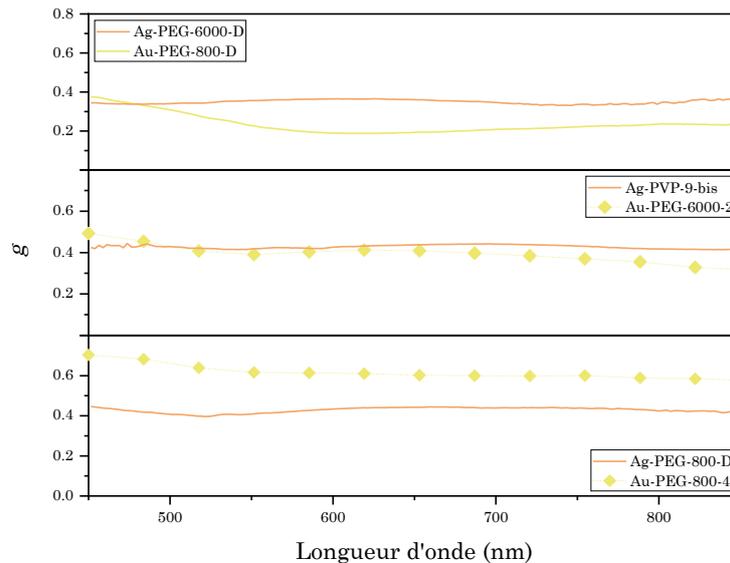


Figure 3.47 : Paramètre d'asymétrie de la diffusion g en fonction de la longueur d'onde pour les couples de clusters Ag-PEG-6000-D / Au-PEG-800-D (en haut) ; Ag-PVP-9-bis / Au-PEG-6000-2 (au milieu) ; Ag-PEG-800-D / Au-PEG-800-4 (en bas).

III.6. Conclusion

Le procédé d'auto-assemblage de nanoparticules plasmoniques au sein de gouttes d'émulsion, précédemment utilisé dans l'équipe pour élaborer des clusters d'or, s'est révélé également efficace pour former des agrégats de nanoparticules d'argent dispersés dans une phase organique. Les différentes analyses de caractérisation effectuées sur ces derniers ont permis de mettre en évidence leurs propriétés géométriques et structurales. Des clusters de nanoparticules d'argent de dimensions nanométriques, sphériques, denses, homogènes et présentant une organisation interne régulière ont ainsi été obtenus. Par ailleurs, le rôle majeur joué par les molécules de ligand stabilisant les nanoparticules d'argent dans l'élaboration d'objets bien structurés a été montré. Une méthode expérimentale permettant d'échanger les ligands PVP par des ligands mPEG-SH a ainsi été développée et son efficacité a été confirmée par spectroscopie Raman. L'importance de la nature et de la longueur des chaînes de polymère PEG utilisées sur les propriétés physiques finales des clusters a par ailleurs été démontrée, ce qui a donné accès à une meilleure maîtrise de ces dernières. En utilisant des nanoparticules d'argent stabilisées par du mPEG-SH, nous avons atteint un niveau de contrôle des paramètres structuraux des résonateurs plus élevé que lors de l'utilisation de nanoparticules d'Ag-PVP, de même qu'une meilleure reproductibilité des dispersions finales obtenues.

L'ensemble des clusters obtenus a fait l'objet d'une étude optique grâce à des analyses par spectroscopie UV-visible et SLS résolue en polarisation et en angle. Il en ressort que les résonateurs synthétisés présentent tous un fort magnétisme optique ainsi qu'une diffusion très directionnelle de la lumière, vers l'avant. Les propriétés optiques mesurées de ces clusters sont par ailleurs en bon accord avec les simulations numériques. La comparaison simulation / expérience met ainsi en évidence la présence majoritaire du mode dipolaire électrique, qui se manifeste par deux bosses observées expérimentalement dans la géométrie VV (polarisation perpendiculaire au plan de diffusion, modes pairs). Dans l'autre cas (géométrie VH, polarisation parallèle au plan de diffusion, modes impairs), les simulations confirment l'existence de deux modes distincts, quadripolaire électrique et dipolaire magnétique, respectivement observés aux petites et grandes longueurs d'onde de la gamme du visible. Il ressort également de cette étude optique que les valeurs des efficacités de diffusion des clusters dépendent nettement des fractions volumiques en nanoparticules qu'ils contiennent, ce qui est aussi en bon accord avec les simulations numériques effectuées. Ainsi, des résonateurs optiques de taille sub-longueur d'onde, dont l'efficacité de diffusion peut être expérimentalement modulée de façon contrôlée et prendre des valeurs jusqu'à $Q_{diff,exp} \approx 3-4$ ont finalement été synthétisés.

III.7. Références bibliographiques

- [1] Elanchelivan R., *Directed assembly of hybrid colloids for optics*, Thèse de doctorat, Physico-chimie de la matière condensée, Université de Bordeaux, **2020**
- [2] Klein S. M., Manoharan V. N., Pine D. J., Lange F. F., « Synthesis of Spherical Polymer and Titania Photonic Crystallites », *Langmuir*, **2005**, *21* (15), 6669–6674
- [3] Hocine S. et Li M.-H., « Thermoresponsive Self-Assembled Polymer Colloids in Water », *Soft Matter*, **2013**, *9* (25), 5839
- [4] Sakellariou P., « Theta Temperature of Poly(N-Vinyl Pyrrolidone) in Water », *Polymer*, **1992**, *33* (6), 1339–1342
- [5] Jumeaux C., Chapman R., Chandrawati R., Stevens M. M., « Synthesis and Self-Assembly of Temperature-Responsive Copolymers Based on N-Vinylpyrrolidone and Triethylene Glycol Methacrylate », *Polym. Chem.*, **2015**, *6* (22), 4116–4122
- [6] Jiao J., Burgess D. J., « Ostwald Ripening of Water-in-Hydrocarbon Emulsions », *Journal of Colloid and Interface Science*, **2003**, *264* (2), 509–516
- [7] Schatzberg P., « Solubilities of Water in Several Normal Alkanes from C7 to C16 », *J. Phys. Chem.*, **1963**, *67* (4), 776-779
- [8] Liu W., Midya J., Kappl M., Butt H.-J., Nikoubashman A., « Segregation in Drying Binary Colloidal Droplets », *ACS Nano*, **2019**, *13* (5), 4972–4979
- [9] Schmitt J., Hajiw S., Lecchi A., Degrouard J., Salonen A., Impéror-Clerc M., Pansu B., « Formation of Superlattices of Gold Nanoparticles Using Ostwald Ripening in Emulsions: Transition from Fcc to Bcc Structure », *J. Phys. Chem. B*, **2016**, *120* (25), 5759–5766
- [10] Bendejacq D., Unpublished
- [11] Maier S. A., *Plasmonics: Fundamentals and Applications*, Springer US: New York, NY, **2007**
- [12] Dintinger J., Mühlig S., Rockstuhl C., Scharf T., « A Bottom-up Approach to Fabricate Optical Metamaterials by Self-Assembled Metallic Nanoparticles », *Opt. Mater. Express*, **2012**, *2* (3), 269
- [13] Lee S., Woods C. N., Ibrahim O., Kim S. W., Pyun S. B., Cho E. C., Fakhraai Z., Park S.-J., « Distinct Optical Magnetism in Gold and Silver Probed by Dynamic Metamolecules », *J. Phys. Chem. C*, **2020**, *124* (37), 20436–20444
- [14] Mao P., Chen J., Xu R., Xie G., Liu Y., Gao G., Wu S., « Self-Assembled Silver Nanoparticles: Correlation between Structural and Surface Plasmon Resonance Properties », *Appl. Phys. A*, **2014**, *117* (3), 1067–1073
- [15] Mackowski D. W., Mishchenko M. I., « Calculation of the T Matrix and the Scattering Matrix for Ensembles of Spheres », *J. Opt. Soc. Am. A*, **1996**, *13* (11), 2266
- [16] Dwivedi R., Aradian A., Ponsinet V., Vynck K., Baron A., « Electromagnetic Homogenization of Dense Clusters of Metallic Nanoparticles : Numerical Evidence of Nonlocal Contributions », *arXiv preprint arXiv :2212.02434*, **2022**

- [17] Bohren C. F., Huffman D. R., *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, John Wiley & Sons, **1998**
- [18] Panigrahi S., Praharaj S., Basu S., Ghosh S. K., Jana S., Pande S., Vo-Dinh T., Jiang H., Pal T., « Self-Assembly of Silver Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Optical Properties, and Application in Surface-Enhanced Raman Scattering », *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110* (27), 13436–13444
- [19] Mao P., Chen J., Xu R., Xie G., Liu Y., Gao G., Wu S., « Self-Assembled Silver Nanoparticles: Correlation between Structural and Surface Plasmon Resonance Properties », *Appl. Phys. A*, **2014**, *117* (3), 1067–1073
- [20] Cho Y.-S., Yi G.-R., Kim S.-H., Pine D. J., Yang S.-M., « Colloidal Clusters of Microspheres from Water-in-Oil Emulsions », *Chem. Mater.*, **2005**, *17* (20), 5006–5013
- [21] Vogel N., Utech S., England G. T., Shirman T., Phillips K. R., Koay N., Burgess I. B., Kolle M., Weitz D. A., Aizenberg J., « Color from Hierarchy: Diverse Optical Properties of Micron-Sized Spherical Colloidal Assemblies », *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **2015**, *112* (35), 10845–10850
- [22] Manoharan V. N., « Colloidal Spheres Confined by Liquid Droplets: Geometry, Physics, and Physical Chemistry », *Solid State Communications*, **2006**, *139* (11–12), 557–561
- [23] Torquato S., Truskett T. M., Debenedetti P. G., « Is Random Close Packing of Spheres Well Defined? », *Phys. Rev. Lett.*, **2000**, *84* (10), 2064–2067
- [24] Elancheliyan R., Dezert R., Castano S., Bentaleb A., Nativ-Roth E., Regev O., Barois P., Baron A., Mondain-Monval O., Ponsinet V., « Tailored Self-Assembled Nanocolloidal Huygens Scatterers in the Visible », *Nanoscale*, **2020**, *12* (47), 24177–24187
- [25] Tejamaya M., Römer I., Merrifield R. C., Lead J. R., « Stability of Citrate, PVP, and PEG Coated Silver Nanoparticles in Ecotoxicology Media », *Environ. Sci. Technol.*, **2012**, *46* (13), 7011–7017
- [26] Moran C. H., Rycenga M., Zhang Q., Xia Y., « Replacement of Poly(Vinyl Pyrrolidone) by Thiols: A Systematic Study of Ag Nanocube Functionalization by Surface-Enhanced Raman Scattering », *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115* (44), 21852–21857
- [27] Boubekeur-Lecaque L., Felidj N., Lamy De La Chapelle M., « Comprendre. La diffusion Raman exaltée de surface », *Photoniques*, **2018**, *90*, 41–44
- [28] Djaoued Y., Robichaud J., Brüning R., Albert A.-S., Ashrit P. V., « The Effect of Poly(Ethylene Glycol) on the Crystallisation and Phase Transitions of Nanocrystalline TiO₂ Thin Films », *Materials Science – Poland*, **2005**, *23* (1), 15-27
- [29] Koenig J. L., Angood A. C., « Raman Spectra of Poly(Ethylene Glycols) in Solution », *J. Polym. Sci. A-2 Polym. Phys.*, **1970**, *8* (10), 1787–1796
- [30] Pinzaru I., Coricovac D., Dehelean C., Moacă E.-A., Mioc M., Baderca F., Sizemore I., Brittle S., Marti D., Calina C. D., Tsatsakis A. M., Şoica C., « Stable PEG-Coated Silver Nanoparticles – A Comprehensive Toxicological Profile », *Food and Chemical Toxicology*, **2018**, *111*, 546–556
- [31] Shang Z., Li L., Zhang D., Wang C., Tang Z., Zou M., Gong H., Yu Z., Jin S., Liang P., « Competitive Adsorption of Residual Polyvinylpyrrolidone and Detection Molecular on Flower

- Liked Silver Nanoparticles », *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **2021**, *255*, 119717
- [32] Xu S., Cao X., Zhou Y., « Polyvinylpyrrolidone-Functionalized Silver Nanoparticles for SERS Based Determination of Copper(II) », *Microchim. Acta*, **2019**, *186* (8), 562
- [33] Yamini D., Devanand Venkatasubbu G., Kumar J., Ramakrishnan V., « Raman Scattering Studies on PEG Functionalized Hydroxyapatite Nanoparticles », *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **2014**, *117*, 299–303
- [34] Xu M., Liu J., Xu X., Liu S., Peterka F., Ren Y., Zhu X., « Synthesis and Comparative Biological Properties of Ag-PEG Nanoparticles with Tunable Morphologies from Janus to Multi-Core Shell Structure », *Materials*, **2018**, *11* (10), 1787
- [35] Martina I., « Micro-Raman Characterisation of Silver Corrosion Products: Instrumental Set Up and Reference Database », *e-PS*, **2012**, *9*, 1-8
- [36] Heidari B., Salmani S., Sasani Ghamsari M., Ahmadi M., Majles-Ara M. H., « Ag/PVP Nanocomposite Thin Film with Giant Optical Nonlinearity », *Opt. Quant. Electron.*, **2020**, *52* (2), 86
- [37] Dhafer C. E. B., Mezni A., Smiri L. S., « Surface-Enhanced Raman Scattering Study of Ag-PVP Interactions in the Biocompatible Ag@PVP Nanoparticles », *Journal of the tunisian chemical society*, **2017**, *19*, 152-157.
- [38] Many V., Dézert R., Duguet E., Baron A., Jangid V., Ponsinet V., Ravaine S., Richetti P., Barois P., Tréguer-Delapierre M., « High Optical Magnetism of Dodecahedral Plasmonic Meta-Atoms », *Nanophotonics*, **2018**, *8* (4), 549–558
- [39] Ponsinet V., Barois P., Gali S. M., Richetti P., Salmon J. B., Vallecchi A., Albani M., Le Beulze A., Gomez-Grana S., Duguet E., Mornet S., Treguer-Delapierre M., « Resonant Isotropic Optical Magnetism of Plasmonic Nanoclusters in Visible Light », *Phys. Rev. B*, **2015**, *92* (22), 220414
- [40] Gomez-Graña S., Le Beulze A., Treguer-Delapierre M., Mornet S., Duguet E., Grana E., Cloutet E., Hadziioannou G., Leng J., Salmon J.-B., Kravets V. G., Grigorenko A. N., Peyyety N. A., Ponsinet V., Richetti P., Baron A., Torrent D., Barois P., « Hierarchical Self-Assembly of a Bulk Metamaterial Enables Isotropic Magnetic Permeability at Optical Frequencies », *Mater. Horiz.*, **2016**, *3* (6), 596–601
- [41] Dezert R., *Theoretical study of isotropic Huygens particles for metasurfaces*, Thèse de doctorat, Physique, Université de Bordeaux, **2019**
- [42] Dezert R., Richetti P., Baron A., « Isotropic Huygens Dipoles and Multipoles with Colloidal Particles », *Phys. Rev. B*, **2017**, *96* (18), 180201

Chapitre IV : Dépôts de résonateurs optiques

| | |
|--|------------|
| IV.1. INTRODUCTION | 230 |
| IV.2. DÉPÔT DE CLUSTERS PRÉALABLEMENT SYNTHÉTISÉS..... | 231 |
| IV.2.1. SÉDIMENTATION D'UN MÉTAFLUIDE | 231 |
| IV.2.2. AUTO-ASSEMBLAGE DE CLUSTERS À L'INTERFACE LIQUIDE-LIQUIDE..... | 233 |
| IV.2.2.1. <i>Choix des fluides permettant de créer une interface liquide-liquide</i> | 233 |
| IV.2.2.2. <i>Dispositif expérimental</i> | 236 |
| IV.2.2.3. <i>Essais de dépôts</i> | 237 |
| IV.3. ÉLABORATION ET DÉPÔT SIMULTANÉS DE RÉSONATEURS OPTIQUES | 242 |
| IV.3.1. PARAMÈTRES DE CRÉATION ET DE SÉCHAGE DES ÉMULSIONS SUR UN SUBSTRAT | 242 |
| IV.3.1.1. <i>Formulation des émulsions</i> | 242 |
| IV.3.1.2. <i>Procédé de séchage</i> | 244 |
| IV.3.1.3. <i>Choix et préparation du substrat</i> | 245 |
| IV.3.1.4. <i>Essais préliminaires et optimisation de la méthode</i> | 249 |
| IV.3.1.5. <i>Optimisation des dépôts finaux</i> | 254 |
| IV.3.2. SURFACES RECOUVERTES DE CLUSTERS D'ARGENT | 260 |
| IV.3.2.1. <i>Elaboration des dépôts</i> | 260 |
| IV.3.2.2. <i>Etude de l'arrangement final des surfaces</i> | 262 |
| IV.3.2.3. <i>Analyse des clusters individuels</i> | 271 |
| IV.3.2.4. <i>Caractérisation optique des films 2D de résonateurs</i> | 278 |
| IV.3.3. ASSEMBLAGE ET DÉPÔT DE RÉSONATEURS SUR UN SUBSTRAT TEXTURÉ | 284 |
| IV.4. CONCLUSION | 288 |
| IV.5. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES..... | 289 |

IV.1. Introduction

Ce chapitre aborde le second objectif de ces travaux de thèse, correspondant à la fabrication de métasurfaces composées de nano-résonateurs optiques déposés sur un substrat. Il s'agit donc de créer un métamatériau en deux dimensions, pouvant interagir fortement avec la lumière incidente. L'élaboration de telles surfaces implique plusieurs étapes de synthèse, qui peuvent être simultanées ou successives. Tout d'abord, il s'agit de créer les résonateurs optiques qui constitueront la métasurface et qui correspondent à des clusters denses de nanoparticules plasmoniques. Ensuite, ces derniers sont déposés en voie liquide, de la façon la plus contrôlée possible, sur un substrat dont la nature et la chimie de surface ont préalablement été ajustées. Enfin, une étape de séchage des dépôts est effectuée, afin d'obtenir *in fine* une surface dépourvue de toute phase liquide et ne supportant plus qu'une fine couche de résonateurs optiques.

Une première stratégie a été mise en place pour répondre à cet objectif et obtenir un dépôt final le plus dense et régulier possible. Il s'agit dans ce cas de déposer sur un substrat des résonateurs optiques préalablement synthétisés. Un métafluide composé de clusters de nanoparticules d'argent est donc premièrement créé puis utilisé pour élaborer la métasurface, selon deux techniques différentes : le dépôt du métafluide sur un substrat solide, suivi de la sédimentation des clusters et du séchage de la surface ; l'auto-arrangement des clusters du métafluide à une interface liquide-liquide, suivi du transfert de la couche formée sur un substrat solide et de son séchage.

Par ailleurs, une seconde stratégie a été employée pour obtenir une métasurface homogène de manière relativement simple et rapide par rapport aux méthodes évoquées plus haut. Elle correspond à un procédé réunissant les différentes phases de création du dépôt en une seule étape. L'avantage principal de cette méthode est qu'elle permet d'économiser du temps et surtout de la matière en comparaison des techniques classiques de dépôt (*spin-coating*, *dip-coating*, etc.). Il s'agit tout d'abord de formuler une émulsion inverse renfermant dans ses gouttes une dispersion aqueuse de nanoparticules plasmoniques, puis de la concentrer et de la déposer sur un substrat solide. La synthèse des résonateurs optiques, par séchage des gouttes et auto-assemblage des nanoparticules qui y sont contenues, s'effectue alors directement sur le substrat, en même temps que la création du dépôt final. L'utilisation de ce protocole nécessite ainsi de porter une attention particulière aux paramètres de formulation de l'émulsion initiale, de son interaction avec la surface mais aussi aux conditions de son séchage, afin d'obtenir un dépôt final homogène et idéalement monocouche. L'ensemble des surfaces élaborées selon cette stratégie a ensuite été étudié grâce à plusieurs techniques de caractérisation, permettant de déterminer leur structure et leur degré d'organisation mais aussi d'analyser les clusters formés. De même, une étude optique des dépôts obtenus a été menée afin de vérifier l'efficacité de ces derniers à interagir avec un rayonnement lumineux incident, dans le domaine du visible.

IV.2. Dépôt de clusters préalablement synthétisés

La première stratégie mise en place afin d'obtenir une surface recouverte de façon relativement régulière et dense par des résonateurs optiques consiste à employer une méthode en deux étapes. Il s'agit de déposer des clusters de nanoparticules d'argent préalablement synthétisés en dispersion grâce au protocole décrit dans le Chapitre III, de dimensions nanométriques, sur un substrat. Deux principales stratégies ont été testées pour y parvenir et sont présentées dans cette partie. La première repose sur le dépôt d'un volume homogène de dispersion de clusters sur un substrat, suivi de la sédimentation de ces derniers en une monocouche uniforme. La seconde consiste à déposer des clusters à une interface liquide-liquide, où ils s'auto-organisent en une couche régulière qui est ensuite transférée sur un substrat solide.

IV.2.1. Sédimentation d'un métafluide

La première voie de dépôt de clusters déjà élaborés consiste donc à introduire un volume de métafluide à l'intérieur d'un réservoir relativement réduit, posé sur un substrat, puis à laisser les clusters y sédimer de façon naturelle. La **Figure 4.1** illustre le principe de cette méthode, en schématisant les différentes étapes du processus de dépôt. Le réservoir utilisé doit être non mouillant pour le métafluide, afin que les particules n'adhèrent pas à ses parois lors de leur sédimentation. Des plots de téflon et de PVC ont ainsi été utilisés. De même, le substrat doit permettre de maintenir l'intégrité et la forme sphérique des clusters qui s'y déposent. Ils correspondent donc à des lamelles de verre dont la surface a été couverte de silane, à l'aide de la méthode qui sera décrite en détails dans la partie 3.1.3. de ce chapitre.

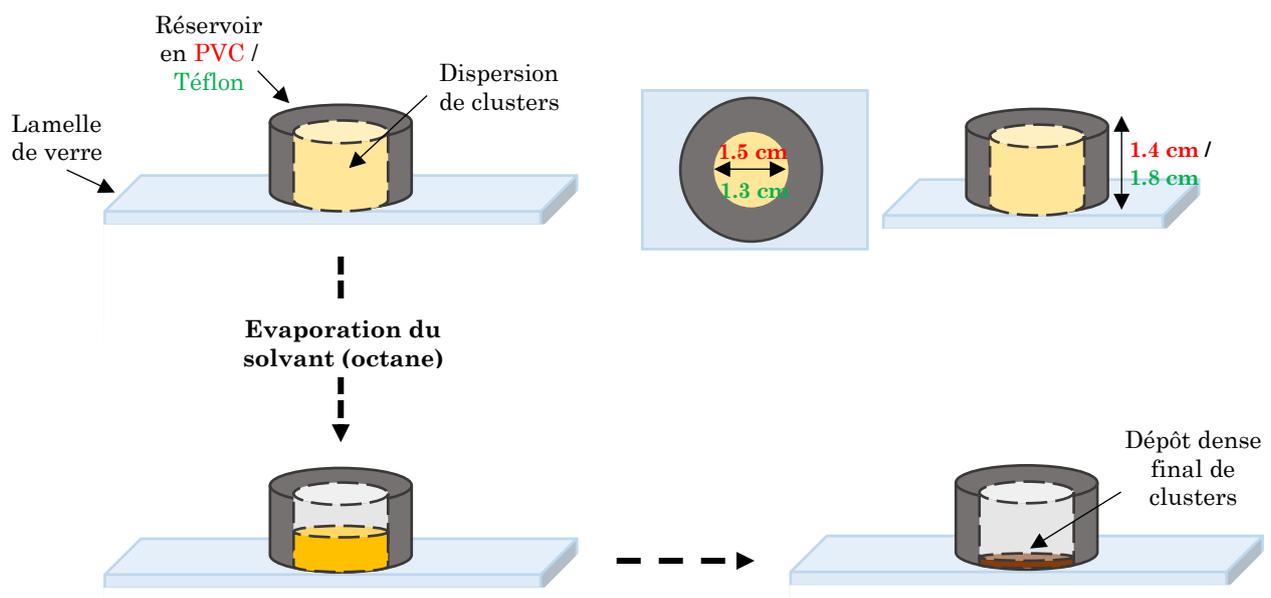


Figure 4.1 : Représentation schématique du procédé de dépôt par sédimentation des clusters d'un métafluide sur un substrat. Un volume de dispersion de clusters dans de l'octane est introduit dans un réservoir de PVC ou de Téflon, où les clusters sédimentent en même temps que le solvant s'évapore pour former un dépôt final dense de particules.

Plusieurs essais de dépôt ont été réalisés grâce à ce procédé, en utilisant des dispersions de clusters élaborées en suivant la méthode décrite dans le Chapitre III et préalablement caractérisées. Pour chacune, un changement de solvant a été réalisé, par centrifugation, afin de remplacer le dodécane initial par de l'octane, ce qui permet de faciliter le séchage naturel final du dépôt. Par ailleurs, pour chaque test, le volume de dispersion $V_{dispersion}$ nécessitant d'être introduit dans le réservoir pour obtenir *in fine* une monocouche de clusters sur le substrat a été calculé selon l'équation suivante :

$$V_{dispersion} = \rho \cdot \frac{A_{substrat}}{A_{Cl}} \cdot \frac{1}{C_{Cl}} \quad (4.1)$$

avec ρ le facteur de compacité maximale d'un arrangement 2D de sphères monodisperses, égal à 0.9069, $A_{substrat}$ l'aire du substrat disponible pour le dépôt (délimité par les bords internes du réservoir), A_{Cl} l'aire d'un cercle dont le rayon correspond à celui d'un cluster et C_{Cl} la concentration en clusters de la dispersion utilisée (en particules.L⁻¹). Les clusters synthétisés en dispersion n'étant pas monodisperses en taille, le volume $V_{dispersion}$ calculé n'est qu'une approximation du volume réel nécessaire. Par ailleurs, comme il peut s'avérer être supérieur au volume du réservoir (2.39 mL pour le plot en Téflon et 2.47 mL pour le plot en PVC), une étape de concentration des dispersions, par centrifugation, a parfois été nécessaire.

Les différentes surfaces réalisées ont finalement été observées en microscopie optique et en microscopie électronique à balayage (MEB), en mode électrons rétrodiffusés. Ces images étant fondées sur des contrastes chimiques, chaque point brillant blanc y figurant correspond à un objet contenant de l'argent, composé d'atomes plus lourds que l'environnement. La **Figure 4.2** montre des exemples d'images obtenues grâce à cette étude, pour deux dépôts finaux différents. Ces images montrent l'inefficacité du procédé employé pour produire des surfaces régulièrement recouvertes de clusters bien individualisés. Au contraire, une présence importante d'agrégats de clusters de très grandes dimensions (plusieurs dizaines de μm) et répartis de façon inhomogène sur les substrats peut être observée. Ces amas compacts ont pu se former lors de l'étape de centrifugation initiale permettant le changement de solvant, ou lors des étapes de sédimentation puis de séchage des suspensions de clusters, où la présence d'une forte concentration de colloïdes peut provoquer leur agrégation. Cette méthode n'a donc pas été retenue pour la suite des expérimentations, puisqu'elle ne correspond pas à un moyen efficace d'obtenir des surfaces finales densément couvertes de clusters isolés les uns des autres. Cependant, la réflexion initiée pour la mise en œuvre de cette stratégie de dépôt a permis d'ouvrir la voie vers une autre méthode d'élaboration de surfaces mettant en jeu l'utilisation d'un métafluide : l'auto-assemblage de résonateurs à une interface liquide-liquide.

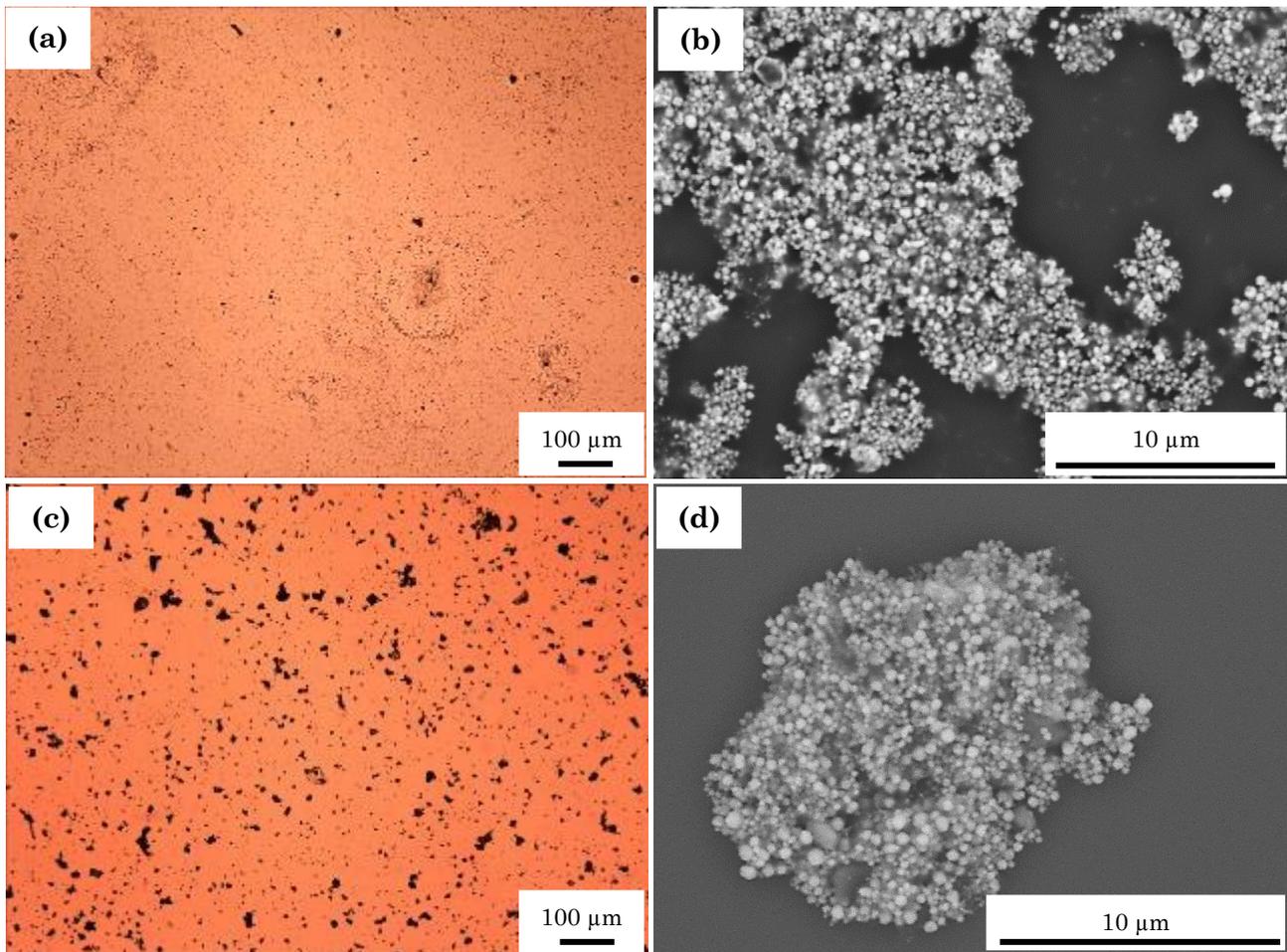


Figure 4.2 : (a) et (c) Images de microscopie optique de deux dépôts fins obtenus par la méthode de sédimentation sur un substrat des clusters d'un métafluide. De nombreux agrégats micrométriques de clusters sont visibles et détaillés grâce à des observations MEB dont les images (b) et (d), correspondant respectivement aux dépôts observés en (a) et (c), sont des exemples.

IV.2.2. Auto-assemblage de clusters à l'interface liquide-liquide

La seconde tentative visant à obtenir une surface finale recouverte de façon homogène par des clusters repose sur une technique d'auto-organisation de ces derniers à une interface liquide-liquide. L'avantage de cette méthode réside dans le dépôt des particules sur une interface fluide, où ils sont libres de se déplacer pour se réarranger dans une position d'équilibre les uns par rapport aux autres. Ils peuvent ainsi « s'auto-assembler » en une monocouche dense et régulière, qui peut ensuite être transférée sur un substrat solide ^[1,2].

IV.2.2.1. Choix des fluides permettant de créer une interface liquide-liquide

Pour mener à bien cette stratégie de dépôt, la première étape consiste à déterminer la nature chimique des deux phases liquides utilisées pour créer l'interface sur laquelle les clusters peuvent sédimenter. Plusieurs considérations doivent alors être prises en compte, dont la plus cruciale est que les deux fluides soient immiscibles. Par ailleurs, le liquide situé au-dessus de

l'interface doit constituer un bon solvant pour les clusters, qui permet de les maintenir en dispersion tout en préservant leur intégrité. Il doit aussi posséder une viscosité relativement faible permettant à ces derniers de facilement sédimenter, ainsi qu'une forte volatilité permettant au dépôt final d'être facilement séché. Le fluide situé en-dessous de l'interface ne doit quant à lui pas être un bon solvant pour les clusters afin d'éviter qu'ils ne traversent l'interface pour aller s'y disperser. Il doit également pouvoir être séché à la fin du procédé de dépôt. De nombreux essais ont ainsi été nécessaires afin de trouver le couple de fluides permettant de remplir l'ensemble de ces conditions. Le **Tableau 4.1** résume les tests de non-miscibilité ayant tout d'abord été effectués, permettant de répondre au premier critère de la méthode mise en œuvre.

| | | Phase située au-dessus de l'interface | | | |
|--|--|---------------------------------------|-------------|---------|--------|
| | | Hexane | Cyclohexane | Heptane | Octane |
| Phase située sous l'interface | Krytox ® (Perfluoropolyéther) | X | X | X | X |
| | Fluorinert ® FC-40 ($C_{21}F_{48}N_2$) | X | - | X | X |
| | Acétonitrile | X | X | X | X |
| | Acétone | X | - | - | - |
| | Toluène | X | - | - | - |

Tableau 4.1 : Tableau résumant les différents couples de fluides dont la miscibilité a été testée. Une croix verte correspond à un mélange de deux liquides non miscibles, une croix rouge représente un mélange de deux liquides miscibles.

Le choix des fluides utilisés lors de ces essais a en partie été inspiré de la littérature, notamment en ce qui concerne le couple acétonitrile / hexane ou cyclohexane ^[3]. Plus généralement, le choix d'utiliser du toluène et des alcanes découle également de la littérature, où chacun de ces fluides a pu être utilisé comme constituant d'un mélange de deux liquides non miscibles ^[2,3,4]. L'utilisation de l'eau, souvent présente dans ces mélanges, n'a ici pas été retenue en raison de la dégradation des clusters qui y sont dispersés. Un essai a ainsi confirmé leur destruction et le retour à une suspension de nanoparticules individuelles lorsqu'ils sont mis dans de l'eau (ou de l'éthanol). Finalement, les résultats obtenus à l'issue de ces tests ont permis d'éliminer deux liquides qui auraient pu être utilisés comme sous-nageant : le toluène et l'acétone. En effet, ces derniers n'ont pas permis d'élaborer une interface nette lorsqu'ils ont été mélangés avec de l'hexane. Les autres couples de fluides, ayant macroscopiquement montré leur immiscibilité, ont alors fait l'objet d'un second test, au cours duquel des clusters d'argent ont été introduits et dont les résultats sont donnés dans le **Tableau 4.2**. Il s'agissait alors de vérifier la résistance des interfaces formées à la présence de particules solides, qui ne doivent pas pouvoir les traverser, mais aussi d'examiner l'uniformité de la répartition des clusters sur celles-ci.

| | | Phase située au-dessus de l'interface | | | |
|-------------------------------|--|---------------------------------------|------------------------|--------------------|-------------------|
| | | Hexane + clusters | Cyclohexane + clusters | Heptane + clusters | Octane + clusters |
| Phase située sous l'interface | Krytox ® (Perfluoropolyéther) | - | - | - | X |
| | Fluorinert ® FC-40 (C ₂₁ F ₄₈ N ₂) | - | - | - | X |
| | Acetonitrile | X | X | X | X |

Tableau 4.2 : Tableau présentant les résultats des tests visant à vérifier la stabilité de l'interface entre deux liquides non miscibles face à la présence de clusters et la répartition de ces derniers sur l'interface. Une croix verte correspond à une interface stable, que les clusters n'ont pas traversée, et où ils se répartissent de manière uniforme. Une croix orange correspond à une interface stable mais où les clusters ne se répartissent pas de manière uniforme.

Les résultats des tests impliquant la présence de clusters d'argent à l'interface entre deux liquides non miscibles ont mis en avant des différences de comportement de ces derniers. Ainsi, pour certains couples de fluides comme celui formé par le Krytox ® et l'octane, les clusters se déposent de façon homogène sur l'interface et y restent piégés, comme montré par la **Figure 4.3 (a)**. En revanche, pour d'autres mélanges de liquide, comme le couple acétonitrile / cyclohexane, les clusters restent bien à l'interface mais sont concentrés dans une zone de dépôt privilégiée, qui ne s'étend pas sur toute sa surface, comme illustré par la **Figure 4.3 (b)**.

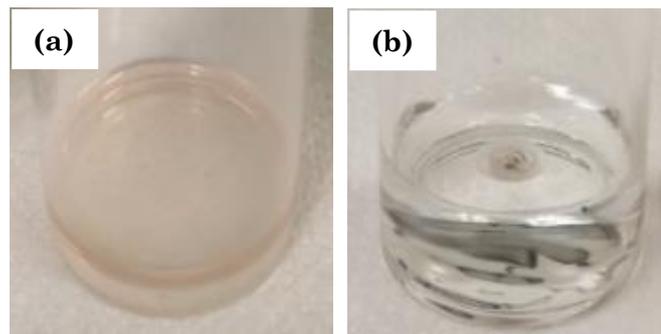


Figure 4.3 : Photographies prises à l'issue du test de stabilité de l'interface entre deux liquides non miscibles face à la présence de clusters / de répartition des clusters sur l'interface pour (a) le couple de fluides Krytox ® / octane ; (b) acétonitrile / cyclohexane.

Ainsi, seuls les trois couples de fluides représentés par des croix vertes dans le **Tableau 4.2** ont été sélectionnés pour le dernier test, qui vise à estimer la facilité qu'ont ces liquides à sécher, ce qui permettra de ne laisser qu'un dépôt de clusters secs à l'issue des essais réels qui seront par la suite effectués. Les résultats de ce dernier test sont présentés dans le **Tableau 4.3**.

| | | Phase située au-dessus de l'interface | | | |
|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------|------------------------|--------------------|-------------------|
| | | Hexane + clusters | Cyclohexane + clusters | Heptane + clusters | Octane + clusters |
| Phase située sous l'interface | Krytox ® (Perfluoropolyéther) | - | - | - | X |
| | Acetonitrile | - | - | X | X |

Tableau 4.3 : Tableau présentant les résultats du test de séchage des phases liquides utilisées pour créer une interface liquide-liquide, enregistrés à t₀ + 2 jours. Une croix verte signifie un séchage complet des deux phases liquides, une croix rouge signifie un séchage incomplet des deux phases liquides.

Les résultats de ce dernier test ont ainsi permis de déterminer les deux couples de fluides qui seront utilisés par la suite pour les essais de dépôt : acétonitrile / heptane et acétonitrile / octane. En effet, après deux jours de repos à l'air libre, ces deux mélanges ont pu s'évaporer complètement, ce qui permet de penser que le séchage final de dépôts n'en contenant que des traces pourra être rapide. En revanche, le mélange composé de Krytox et d'octane ne s'est pas complètement évaporé au cours de ces deux jours. De plus, les particules qui étaient initialement répandues de manière homogène sur l'interface formée par ce mélange ont fini par se regrouper au centre de celle-ci, et une partie d'entre elles l'a même traversée puis s'est désagrégée dans le Krytox®. En effet, cette phase fluide est devenue jaunâtre après les deux jours de repos, ce qui laisse à penser qu'une partie des clusters s'y est décomposée en nanoparticules individuelles, suspendues dans le fluide perfluoré.

IV.2.2.2. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé pour mener à bien les essais de dépôt à l'interface liquide-liquide a été créé au laboratoire. Il s'agit d'un assemblage de plusieurs pièces, déjà existantes ou spécifiquement fabriquées, chacune choisie pour remplir les différents critères indispensables à la réussite des dépôts. Tout d'abord, le choix ayant été fait de transférer le film de clusters formé à l'interface sur le substrat par une vidange des phases liquides, l'utilisation d'un récipient pouvant être vidé facilement et lentement était nécessaire, afin de ne pas impacter le dépôt par de trop fortes turbulences. Ainsi, un bécher en verre équipé d'un robinet droit, dont le pas de vis permet d'ajuster à la main le débit d'écoulement, a été utilisé comme contenant principal des fluides. Cependant, la surface d'interface proposée par un liquide versé dans ce bécher est très grande ($\approx 42 \text{ cm}^2$) et ne peut donc pas être densément recouverte de clusters au vu des volumes élaborés en dispersion. De ce fait, la surface d'interface mise en jeu pour le dépôt des clusters a été réduite, grâce à l'emploi de tubes en verre de diamètre $D = 3 \text{ cm}$ ou $D = 4 \text{ mm}$ selon les essais, introduits au centre du bécher. Par ailleurs, pour permettre aux clusters de bien sédimenter à l'intérieur de ces tubes et d'adhérer le moins possible à leurs parois, ils ont chacun été revêtus d'une fine couche de silane selon la méthode décrite au Chapitre II pour le traitement des ballons à fond rond. Le substrat utilisé, une lamelle de verre complète ou un fragment de cette dernière selon le diamètre du tube utilisé, a également été traité pour être revêtu de molécules de silanes. La méthode utilisée correspond à celle décrite dans la partie 3.1.3. de ce chapitre. Ce substrat est chaque fois placé à l'intérieur du tube en verre, sous l'interface, sur un support suffisamment étroit pour ne pas entraver la vidange ultérieure des liquides. La **Figure 4.4** présente finalement le schéma des deux dispositifs (« 1 » à gauche, « 2 » à droite) utilisés pour réaliser les essais de dépôt à l'interface liquide-liquide.

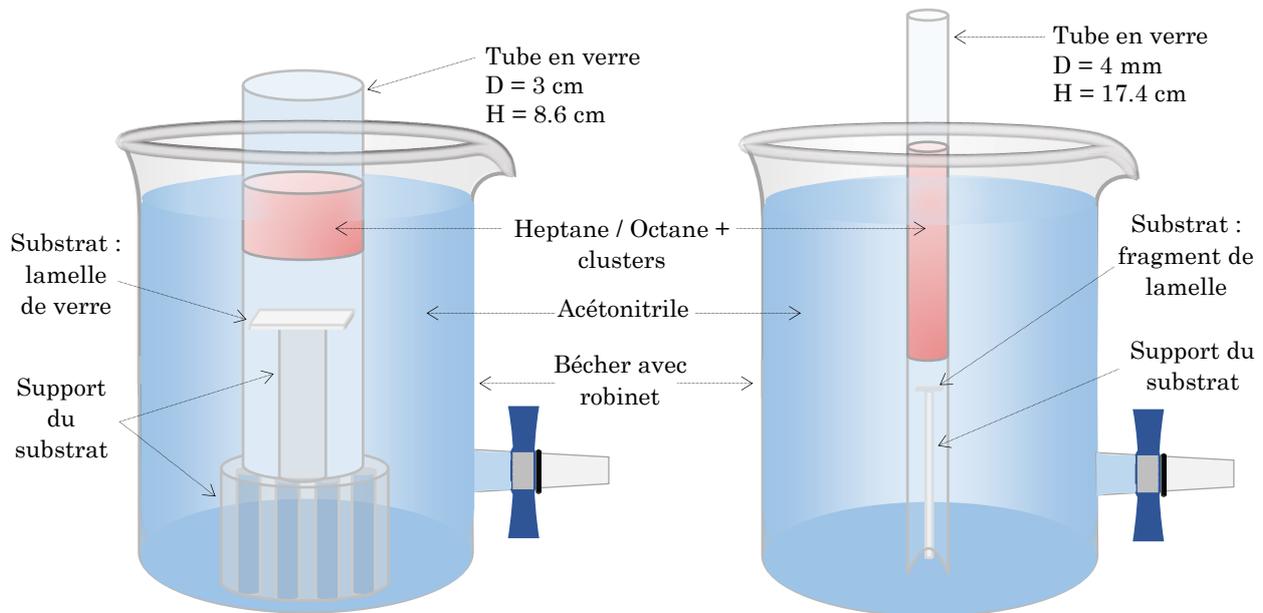


Figure 4.4 : Schéma des dispositifs expérimentaux utilisés pour réaliser les essais de dépôts de clusters à l'interface liquide-liquide. A gauche : dispositif 1 ; à droite : dispositif 2.

IV.2.2.3. Essais de dépôts

Les premiers essais de dépôts ont été réalisés avec le dispositif 1 et le couple de fluides « acétonitrile / heptane ». Il s'agit tout d'abord de remplir le bécher contenant le tube en verre de diamètre $D = 3$ cm, à l'intérieur duquel est positionné le substrat, avec de l'acétonitrile, jusqu'à dépasser ce dernier. Ensuite, un volume de dispersion de clusters est précautionneusement déposé à la surface de l'acétonitrile, à l'intérieur du tube en verre, à l'aide d'une seringue. Le volume de dispersion introduit est alors conditionné par le volume restant inoccupé du tube, émergeant de l'acétonitrile, mais aussi par le volume toujours disponible des suspensions de clusters ayant subi différentes analyses de caractérisation. Ainsi, les essais effectués avec le dispositif 1, pour lequel la surface d'interface totale est de 7 cm^2 , n'ont permis de couvrir que moins de 10% théoriques de cette dernière avec des colloïdes, selon l'équation 4.1. Toutefois, ils ont servi de tests permettant de vérifier l'efficacité de la méthode employée à former un film homogène de particules à l'interface acétonitrile / heptane et à le récupérer sur un substrat. L'un de ces essais, nommé « GT-1 », est présenté dans la suite de cette partie. Il a été réalisé à partir d'une dispersion de clusters de rayon $R_0 = 143 \text{ nm}$, dont 2 mL ont été prélevés, centrifugés pour effectuer le changement de solvant dodécane / heptane puis introduits dans le dispositif 1, permettant théoriquement de recouvrir 3% de la surface d'interface liquide-liquide.

L'observation du système GT-1 à t_0 , c'est-à-dire juste après l'introduction de la dispersion de clusters, a mis en évidence une répartition uniforme de ces derniers sur l'interface acétonitrile / heptane, comme le montre la **Figure 4.5**. Cette observation confirme donc les essais préliminaires réalisés et valide le choix de ces deux fluides.

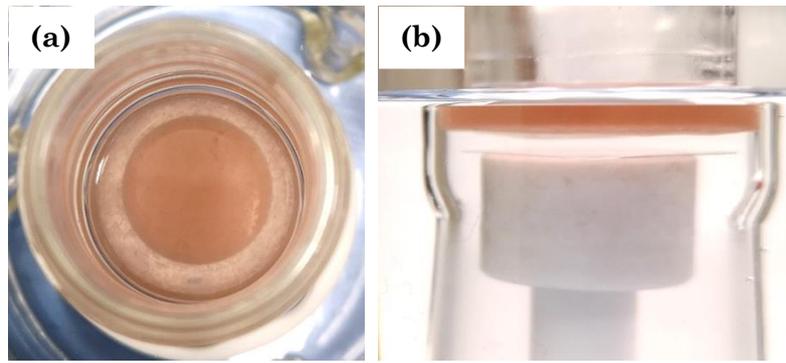


Figure 4.5 : Photographies de l'essai de dépôt de clusters d'argent à l'interface liquide-liquide GT-1, mettant en jeu le dispositif 1 et le couple de fluides acétonitrile / heptane, à t_0 juste après l'introduction de la phase « heptane + clusters ».

À l'issue du dépôt de la phase liquide contenant les clusters, l'ensemble du système est laissé au repos pendant quelques heures, afin de laisser ces derniers sédimenter sur l'interface. Pendant ce délai, l'heptane commence également à s'évaporer, ce qui accélère le processus de sédimentation des particules. Finalement, à $t_0 + xh$, où x est déterminé macroscopiquement par l'observation d'une fine couche colorée à l'interface entre les deux liquides et d'un surnageant transparent, la vidange des fluides est effectuée. Il s'agit alors de lentement vider le contenu du bécher, afin d'éviter la création de turbulences pouvant affecter le dépôt formé. Le débit utilisé se situe entre 0.05 mL.s^{-1} et 0.16 mL.s^{-1} selon les essais. Pour l'essai GT-1, il est de 0.05 mL.s^{-1} . Cette vidange est réalisée jusqu'à ce que le substrat traverse l'interface liquide-liquide, provoquant le transfert de la couche de clusters formée, puis l'interface surnageant-air. La lamelle de verre est alors récupérée puis laissée à sécher naturellement pendant une nuit. Le dépôt final GT-1 obtenu grâce à ce protocole est montré en **Figure 4.6**.



Figure 4.6 : Photographie de la surface finale obtenue par la méthode de dépôt à l'interface liquide-liquide mettant en jeu le dispositif 1 et le couple de fluides « acétonitrile / heptane », GT-1, récupérée après la vidange des fluides.

Cette photographie illustre l'efficacité du transfert de la couche de clusters formée à l'interface sur le substrat, bien que celui-ci ne soit pas recouvert de façon uniforme par des clusters. Cette inhomogénéité du dépôt n'est toutefois pas liée à la méthode utilisée mais à une erreur humaine (un souffle a été porté sur une partie de la lamelle de verre après que celle-ci ait été récupérée, avant son séchage). Au contraire, la partie du dépôt la plus densément recouverte par des clusters, de couleur brune sur la **Figure 4.6**, semble à l'œil nu présenter une organisation plutôt régulière de ces derniers. Le débit de vidange relativement faible utilisé (0.05 mL.s^{-1}) ne semble ainsi pas avoir causé de turbulences néfastes pour le dépôt.

Les observations effectuées au microscope optique puis au MEB, en mode électrons rétrodiffusés, de la partie la plus densément couverte par des résonateurs du dépôt GT-1 montrent cependant une distribution hétérogène des clusters sur le substrat. En effet, comme l'illustre la **Figure 4.7**, certaines zones apparaissent régulièrement couvertes de clusters individuels alors que d'autres présentent des agrégats de particules, dont les dimensions peuvent atteindre plusieurs dizaines de μm . Leur présence pourrait être liée à l'agrégation des clusters pendant leur centrifugation initiale, nécessaire à l'étape de changement de solvant du procédé, et/ou pendant l'étape de sédimentation des clusters à l'interface liquide-liquide.

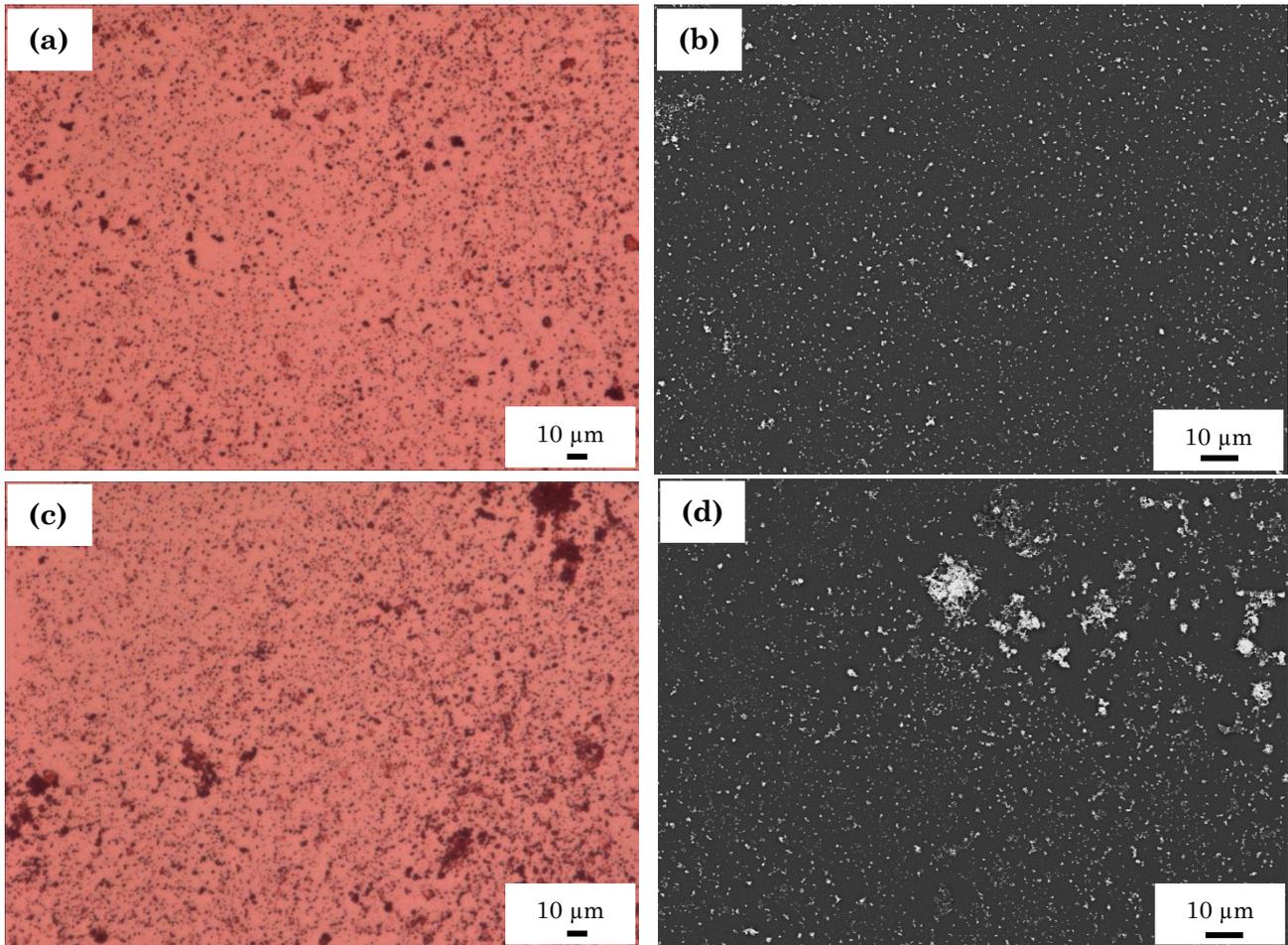


Figure 4.7 : (a) et (c) : images de microscopie optique de la zone la plus dense en clusters du dépôt final GT-1 ; (b) et (d) : images de MEB de cette même zone du dépôt densément couverte de clusters.

Les premiers dépôts effectués avec le dispositif 1 ont ainsi permis de montrer l'efficacité du procédé pour obtenir une couche de clusters à l'interface liquide-liquide mais aussi pour assurer son transfert sur un substrat. Toutefois, la grande surface d'interface procurée par ce dispositif limite l'obtention de surfaces densément couvertes de clusters. Elle entraîne également la consommation de relativement grands volumes de dispersions de clusters, ce qui ne permet pas de multiplier les essais. C'est pourquoi les dépôts suivants, résumés dans le **Tableau 4.4**, ont été réalisés avec le dispositif 2, présentant une surface totale d'interface réduite, de l'ordre de 12.5 mm^2 .

| Essai | Couple de fluides | % théorique d'interface couverte | Dispersion de clusters |
|-------|------------------------|----------------------------------|------------------------|
| PT-1 | Acétonitrile / heptane | 55 % | A |
| PT-2 | | 225% | B |
| PT-3 | | 224% | B |
| PT-4 | | 73% | C |
| PT-5 | Acétonitrile / octane | 54% | D |

Tableau 4.4 : Tableau récapitulatif des paramètres de formulation des essais de dépôt à l'interface liquide-liquide réalisés avec le dispositif 2.

Chacun des systèmes liquide-liquide réalisé a été laissé au repos pendant un temps compris entre 14h et 39h selon les dispersions de clusters et les volumes introduits, puis vidangé avec un débit moyen de 0.2 mL.s^{-1} . La **Figure 4.8** présente les différentes surfaces finales obtenues grâce à ce protocole.

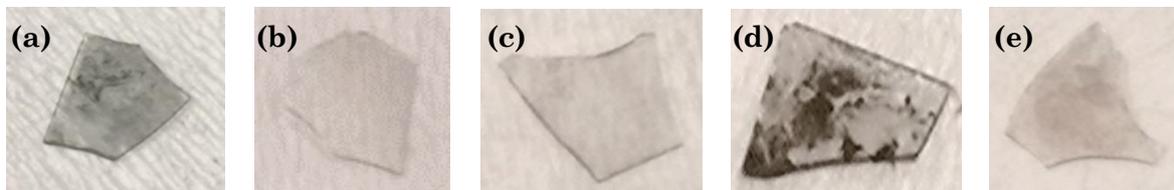


Figure 4.8 : Photographies des surfaces finales issues des essais de dépôt à l'interface liquide-liquide réalisés avec le dispositif 2 : (a) PT-1 ; (b) PT-2 ; (c) PT-3 ; (d) PT-4 ; (e) PT-5.

L'observation macroscopique des surfaces finales obtenues permet tout d'abord de constater que, pour les systèmes impliquant le couple de fluides « acétonitrile/heptane », les deux essais réalisés avec la plus grande concentration de clusters et avec la même dispersion B (PT-2 et PT-3) ont permis d'obtenir des dépôts apparemment uniformes et reproductibles. En revanche, les essais PT-1 et PT-4, réalisés avec une plus faible concentration de clusters et une dispersion à chaque fois différente, présentent une forte irrégularité de leurs dépôts finaux. En effet, des régions possédant une accumulation de clusters et/ou de matière organique y sont visibles. Pour ce qui est du système PT-5, ayant mis en jeu le couple « acétonitrile / octane », la présence d'une surface finale recouverte de façon relativement homogène par des clusters peut être observée. Ainsi, la nature chimique du solvant permettant de disperser les clusters ne semble pas jouer un rôle crucial sur l'efficacité du procédé de dépôt. Au contraire, la concentration initiale de particules introduites et/ou leur provenance ont une grande importance sur l'aspect final des dépôts réalisés. Notamment, des états de stabilité ou d'agrégation variables des clusters, à l'issue de leur centrifugation (permettant le changement de solvant nécessaire au procédé) et/ou de leur sédimentation à l'interface liquide-liquide, peuvent être présents au sein des différentes dispersions utilisées, particulièrement selon leur ancienneté. Cet état de stabilité ou d'instabilité des clusters peut alors affecter l'uniformité finale des surfaces obtenues.

L'ensemble des observations macroscopiques effectuées sur les surfaces finales ont également pu être confirmées lors de leur visualisation au microscope optique et au MEB (en mode électrons rétrodiffusés), dont la **Figure 4.9** donne des exemples. Les différences d'uniformité des dépôts observées à l'œil nu, en fonction de la concentration initiale de particules introduite et de leur origine, sont en effet à nouveau visibles sur ces images.

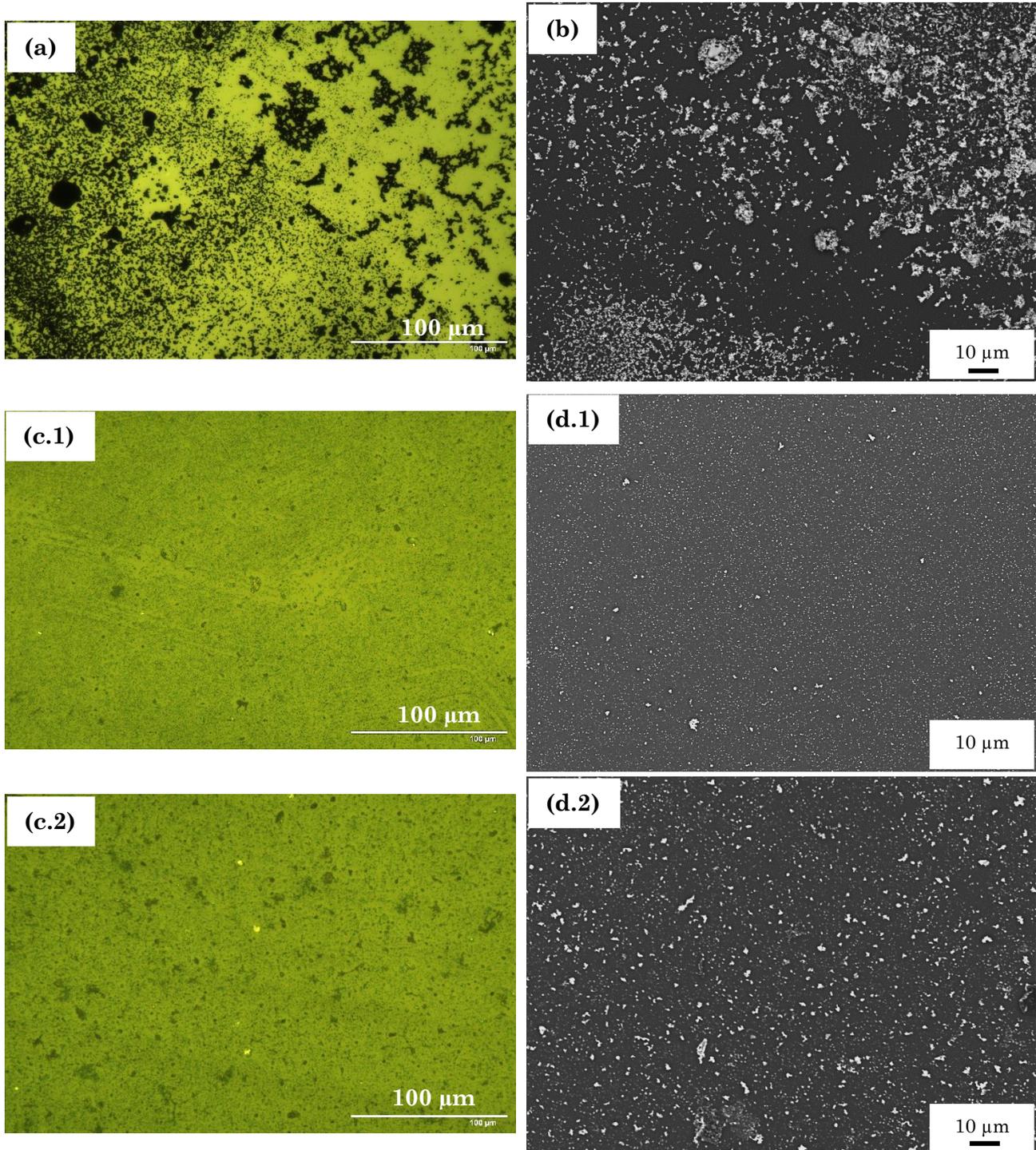


Figure 4.9 : Images de microscopie optique des dépôts finaux PT-1 (a) et PT-3 (c.1) et (c.2), accompagnées d'images de MEB de ces mêmes dépôts : PT-1 (b) et PT-3 (d.1) et (d.2). Les deux images de microscopie optiques de l'essai PT-3 illustrent deux zones différentes du même dépôt, l'une plutôt régulièrement recouverte de clusters (c.1) et l'autre présentant de nombreux agrégats de particules (c.2). Ces différentes zones sont aussi respectivement représentées dans les images de MEB (d.1) et (d.2).

Par ailleurs, l'étude par microscopie optique et électronique des dépôts paraissant les plus homogènes, dont un exemple est montré en **Figure 4.9 (c) et (d)**, a montré que des

variations internes d'uniformités y sont également présentes. Notamment, de petits agrégats de clusters non visibles à l'œil nu sont systématiquement observés, en proportions fortement variables d'une zone sondée à l'autre, comme l'illustre la différence entre les **Figures 4.9 (c.1)** et **(d.1)** et les **Figures 4.9 (c.2) et (d.2)**. Ces agrégats ont pu se former pendant l'étape de centrifugation nécessaire au changement de solvant des clusters ou lors de l'étape de sédimentation de ces derniers à l'interface liquide-liquide. De ce fait, l'estimation de la densité surfacique finale moyenne en clusters de ces dépôts ainsi que de leur régularité s'est révélée complexe voire impossible. Il en va de même pour l'étude optique de ces surfaces finales, dont les résultats ne peuvent pas être considérés comme fiables. En effet, ils ne sont pas représentatifs d'un dépôt de résonateurs individuels et sont fortement impactés par l'état d'agrégation de la plupart des clusters qui y sont présents, quel que soit le dépôt étudié.

Finalement, les différents essais de dépôt à l'interface liquide-liquide réalisés avec le dispositif 1 ou 2, différentes dispersions initiales et concentrations de clusters et différents couples de fluides, ont malgré tout montré des résultats encourageants. En effet, l'efficacité du procédé à former une couche de clusters répartis de façon homogène à l'interface entre les deux liquides utilisés et à transférer cette dernière sur un substrat où ils adhèrent durablement a été montrée. Par ailleurs, certains des dépôts réalisés peuvent montrer une relative homogénéité de distribution des particules, que ce soit macroscopiquement ou microscopiquement. Toutefois, la présence systématique d'agrégats de résonateurs, de dimensions variables et de concentration plus ou moins importante selon les dispersions utilisées, a mis en lumière l'importance de l'état de stabilité de ces derniers, tout au long du procédé de dépôt, sur la régularité des surfaces finales. Ainsi, les prochains essais devront être réalisés avec des dispersions de clusters les plus récentes possibles et dont la stabilité sera contrôlée par des études de caractérisation approfondies. De même, il pourrait être intéressant d'injecter directement les clusters à l'interface liquide-liquide et d'ainsi éliminer l'étape de sédimentation de ces derniers à travers le surnageant, qui peut potentiellement provoquer la formation d'agrégats. Enfin, un dispositif permettant de mieux maîtriser le débit de vidange des liquides pourrait être installé et permettre de diminuer fortement le risque de dégrader le dépôt formé à l'interface entre les fluides lors de cette étape.

IV.3. Élaboration et dépôt simultanés de résonateurs optiques

IV.3.1. Paramètres de création et de séchage des émulsions sur un substrat

IV.3.1.1. Formulation des émulsions

Le procédé d'élaboration de métasurfaces reposant sur la formation et le dépôt simultanés de résonateurs optiques sur un substrat nécessite une première étape de

formulation d'émulsions, dont les gouttes permettent de contraindre l'auto-assemblage de nanoparticules plasmoniques en clusters. Par rapport aux expérimentations détaillées dans le Chapitre III de ce manuscrit, une nouvelle problématique entre ici en jeu. En effet, il s'agit de synthétiser une émulsion stable, qui permette d'abord l'évaporation de la phase aqueuse dispersée dans les gouttes mais aussi celle de la phase organique, dans un second temps, afin d'obtenir un dépôt final sec. De même, la phase huileuse utilisée ne doit pas être trop visqueuse pour permettre aux gouttes de l'émulsion de sédimenter jusqu'à la surface du substrat. De nombreux essais de formulation, résumés dans le **Tableau 4.5**, ont ainsi été réalisés afin de tester différentes phases organiques pouvant répondre à ces problématiques. Des suspensions de nanoparticules d'or stabilisées par du PEG-800 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ dans de l'eau ultra-pure, introduites à 20% volumique de la formulation totale, ont été utilisées comme phase aqueuse pour élaborer ces émulsions. Elles étaient en effet à disposition au laboratoire en quantité importante et étaient relativement faciles à synthétiser le cas échéant. De plus, leur forte coloration permettait de facilement mettre en évidence pour chaque essai la création d'une émulsion ou bien la présence de deux phases liquides distinctes. Toutes les émulsions ont été élaborées avec un mélangeur Ultra-Turrax, utilisé à une vitesse d'agitation de 8000 rotations/min pendant 8 minutes.

| Fluide organique | Tensioactif | Nature chimique du tensioactif | Phase aqueuse | Création d'une émulsion |
|-----------------------|---------------------|---|-----------------------------------|-------------------------|
| Dodécane | DOWSIL 5225C ® | | | Oui |
| Décane | DOWSIL 5225C ® | Mélange de cyclopentasiloxane et de diméthicone PEG/PPG-18/18 | | Oui |
| Octane | DOWSIL 5225C ® | | | Oui |
| | 2-octyl-1-dodécanol | - | Suspension de nanoparticules d'or | Non |
| Hexaméthylsiloxane | Silube J208-812 ® | Diméthicone Lauryl PEG-8 | | Oui |
| | 2-octyl-1-dodécanol | - | | Non |
| Octaméthyltrisiloxane | Silube J208-812 ® | Diméthicone Lauryl PEG-8 | | Oui |

Tableau 4.5 : Tableau récapitulatif des différentes phases huileuses expérimentées dans le cadre de la formulation d'émulsions « suspension aqueuse de nanoparticules d'or-dans-huile » utilisables pour l'élaboration de métasurfaces.

Les premiers essais présentés dans le **Tableau 4.5** reprennent l'utilisation du tensioactif DOWSIL 5225C, qui avait préalablement été sélectionné pour la formulation des émulsions permettant de fabriquer des clusters en dispersion. Trois phases organiques continues ont été associées à cet agent de surface, correspondant à trois alcanes linéaires de différentes longueurs de chaînes : le dodécane, le décane et l'octane. Chacun des mélanges « alcane + DOWSIL 5225C » ainsi obtenu a ensuite été centrifugé afin de retirer la partie du tensioactif insoluble dans les alcanes. L'ensemble des tests finalement réalisés avec ces trois phases organiques a permis la création d'une émulsion stable. Cependant, l'objectif étant de formuler une émulsion dont la phase continue peut être facilement évaporée tout en permettant le séchage préalable de l'eau contenue dans les gouttes, le mélange octane – DOWSIL 5225C représente le meilleur candidat

pour la suite des tests. En effet, l'octane possède une pression de vapeur saturante plus élevée que les autres alcanes utilisés, bien que sa volatilité reste inférieure à celle de l'eau et que sa température d'ébullition soit au contraire plus haute que celle de cette dernière. Il respecte ainsi les deux critères indispensables à la bonne exécution du procédé de dépôt, tout en possédant l'avantage d'être plus facilement évaporable que le décane et le dodécane.

Un autre tensioactif a ensuite été utilisé pour formuler une émulsion inverse dont l'octane constitue la phase organique. Il s'agit du 2-octyl-1-dodécanol, sélectionné pour la pureté de sa composition et la simplicité de sa formule chimique par rapport au DOWSIL 5225C, qui est un mélange de plusieurs polymères dont certains sont insolubles dans les alcanes. Cependant, les essais effectués avec ce tensioactif n'ont jamais pu produire d'émulsion stable, comme montré dans la **Figure 4.10 (a)**. Une autre phase organique continue, l'hexaméthylsiloxane, a donc également été testée pour la formulation d'émulsions inverses impliquant le 2-octyl-1-dodécanol. Cette huile a été choisie car l'octyldodécanol est connu pour avoir une bonne affinité avec les huiles silicones. Toutefois, les essais réalisés n'ont encore une fois pas permis d'atteindre cet objectif, puisque les résultats obtenus après l'émulsification sont tout à fait similaires à ceux obtenus avec l'octane, comme montré par la **Figure 4.10 (b)**.

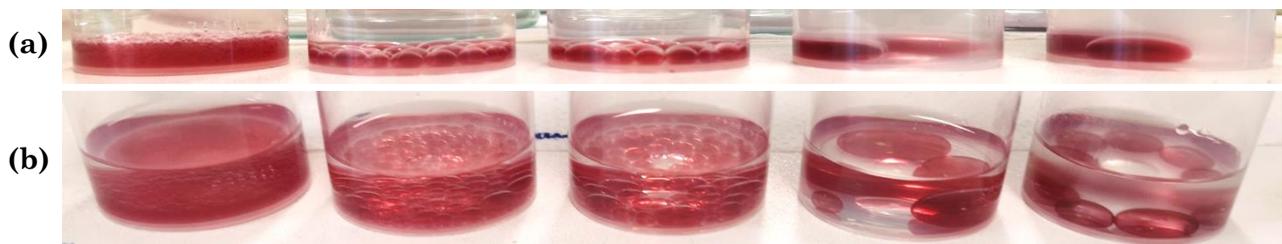


Figure 4.10 : Photographies des mélanges obtenus à l'issue de l'émulsification des phases (a) octane + 2-octyl-1-dodécanol + suspension aqueuse de nanoparticules d'or et (b) hexaméthylsiloxane + 2-octyl-1-dodécanol + suspension aqueuse de nanoparticules d'or. Le tensioactif représente de gauche à droite, pour (a) et (b), 0,5% - 1% - 2% - 5% et 10% massique de la phase huileuse. Sur les photos de droite, les gouttes formées par coalescence et visibles à l'œil nu se distinguent clairement.

Finalement, cette huile silicone ainsi qu'une seconde, l'octaméthyltrisiloxane, ont également été utilisées conjointement à un dernier tensioactif, le Silube J208-812, qui est un polyéther de silicone. Les différents essais réalisés ont montré que ces phases organiques permettaient de formuler des émulsions inverses stables, qui ont donc ensuite été testées pour l'élaboration de métasurfaces.

IV.3.1.2. Procédé de séchage

Plusieurs essais ont été menés afin de déterminer le procédé de séchage optimal des émulsions formulées, permettant l'auto-assemblage des nanoparticules contenues dans les gouttes en même temps que le dépôt des clusters formés. Tout d'abord, une méthode similaire à celle utilisée pour synthétiser des clusters en dispersion a été testée. Il s'agit de placer une

émulsion, préalablement déposée sur une surface plane, dans un dessiccateur à température ambiante, puis de la soumettre à un vide relatif en régulant la pression à l'intérieur de l'appareil à environ 1 mbar. L'émulsion est alors laissée à sécher pour que l'eau présente dans les gouttes puis la phase organique s'évaporent et laissent un dépôt sec de clusters sur le substrat. Cette méthode, simple de mise en œuvre, ne s'est toutefois pas révélée satisfaisante puisque le test réalisé a montré qu'après plusieurs jours de séchage (5 jours), le procédé d'auto-assemblage des nanoparticules dans les gouttes ne semblait macroscopiquement pas terminé. En effet, bien que l'opacité de l'émulsion initiale ait disparue, aucun changement de couleur, témoin de la modification structurale des objets, n'a été observé.

Un second procédé permettant d'accélérer l'auto-assemblage des nanoparticules dans les gouttes d'émulsion et le séchage complet de ces dernières a alors été expérimenté. Il s'agit dans ce cas de placer les émulsions dans un environnement de vide relatif et au sein duquel la température est régulée et légèrement augmentée par rapport à l'ambient. La valeur de cette température doit alors permettre la finalisation du processus, tout en étant suffisamment faible pour ne pas le brusquer ni déstabiliser les matériaux polymériques contenus dans les émulsions (ligand et tensioactif). Celles-ci sont donc mises à sécher dans une étuve, avec une consigne de température $T = 40^{\circ}\text{C}$ et une consigne de pression $P = 80$ mbar ou 550 mbar selon les équipements. L'efficacité de cette méthode a pu être macroscopiquement démontrée, par l'observation en quelques heures seulement de la dessiccation complète des dépôts ainsi que de leur changement d'opacité et de couleur. C'est donc ce procédé de séchage des émulsions qui a été utilisé pour réaliser l'ensemble des tests décrits dans ce chapitre.

IV.3.1.3. Choix et préparation du substrat

Afin d'obtenir une surface finale correspondant le plus possible à un arrangement régulier et homogène de particules, le choix du substrat et sa préparation se révèlent être des étapes clés dans l'élaboration de la méthode de dépôt. Ainsi, les émulsions initiales ont été déposées à l'intérieur de boîtes de Pétri en verre sodocalcique, de diamètre $\varnothing = 70$ mm et de hauteur $h = 13$ mm. Une lamelle de microscope en verre a également été introduite dans chaque boîte, préalablement au dépôt des émulsions. Faisant partie intégrante de la surface finalement recouverte par les résonateurs, elle a été ajoutée pour servir de « substrat amovible » pouvant être isolé du dépôt final global et récupéré. Cette petite surface (3.24 cm² ou 14.4 cm² selon le modèle utilisé), facilement morcelable, peut alors être utilisée pour étudier les dépôts avec différentes techniques de caractérisation, telles que le MEB ou la microspectrophotométrie.

Par ailleurs, pour assurer la bonne répartition de l'émulsion sur les surfaces et maintenir la forme sphérique des gouttes, dont le contenu est hydrophile, tout au long du procédé de dépôt,

un traitement hydrophobe des substrats a été effectué. Il permet d'obtenir *in fine* des clusters bien individualisés et compacts, résultant d'une évaporation uniforme au sein des gouttes et non pas majoritairement limitée aux bords de ces dernières [5]. Il s'agit tout d'abord de nettoyer les surfaces vitreuses avec une solution aqueuse d'acide nitrique puis avec une exposition à un plasma d'oxygène, qui augmente également leur réactivité. Ensuite, une fine couche de silane y est appliquée et réagit avec les substrats par un processus d'hydrolyse – condensation – création de liaisons covalentes. Ces molécules, comportant des chaînes latérales organiques, permettent ainsi de modifier la tension de surface critique du verre et d'augmenter leur angle de contact avec les gouttes d'émulsions. La première méthode utilisée pour obtenir ce résultat repose sur l'immersion des substrats dans un bain de toluène contenant 4-5% massique de silane, leur repos dans cette phase liquide et finalement leur séchage. Cette étape permet de transformer les liaisons hydrogènes initiales reliant les substrats aux molécules de silane en liaisons covalentes stables. La seconde méthode utilisée est un procédé de *spin-coating*, permettant de déposer rapidement une fine couche de solution de silane, introduit à 0.6% massique dans du toluène, sur les substrats vitreux. Ce traitement est également suivi d'une étape de séchage des surfaces, fixant les liaisons silane – verre et éliminant les traces de toluène pouvant être encore présentes. Par ailleurs, trois types de silanes ont été testés afin de déterminer les molécules les plus efficaces pour modifier la nature hydrophile du verre : l'octyltrichlorosilane ($C_8H_{17}Cl_3Si$), l'octadécyltrichlorosilane ($C_{18}H_{37}Cl_3Si$) et l'octadécyltriéthoxysilane ($C_{24}H_{52}O_3Si$).

Une étude des propriétés de mouillage de ces surfaces a par la suite été réalisée, grâce à des mesures d'angle de contact θ . Ce paramètre permet d'estimer la mouillabilité des substrats et leurs interactions avec les liquides, comme indiqué par la loi de Young-Dupré :

$$\cos(\theta) = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (4.2)$$

où γ_{SV} , γ_{SL} et γ_{LV} sont respectivement les tensions de surface des interfaces solide/vapeur, solide/liquide et liquide/vapeur. De manière générale, si $\theta > 90^\circ$ la surface est désignée comme non mouillante et si $\theta < 90^\circ$ elle est désignée comme mouillante.

La première expérimentation menée, dont les résultats sont présentés dans le **Tableau 4.6**, consiste à mesurer, dans l'air et en mode statique, l'angle de contact formé entre une goutte d'eau et les surfaces traitées avec les différents silanes et selon les différentes techniques utilisées. Des mesures sont aussi faites sur une référence correspondant à une lamelle de verre non traitée. Par ailleurs, des mesures ont également été effectuées en mode dynamique. Elles permettent de déterminer l'hystérèse moyenne des angles de contact mesurés pour chaque

substrat, comme présenté dans le **Tableau 4.7**. Ces mesures visent à estimer l'homogénéité de la couche de silane déposée et l'éventuelle présence de rugosités de surface.

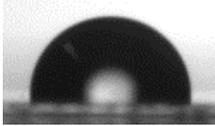
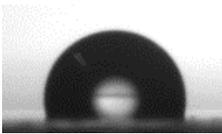
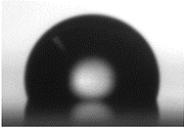
| | $C_8H_{17}Cl_3Si$ (Sigma-Aldrich) | $C_{18}H_{37}Cl_3Si$ (Acros Organics) | $C_{24}H_{52}O_3Si$ (Alfa Aesar) | $C_{24}H_{52}O_3Si$ (Sigma-Aldrich) |
|---|---|---|---|--|
| Immersion (4 m% silane, 3h repos) | 104° | 108° |  92° | 95° |
| Immersion (5 m% silane, 23h repos) |  106° | 109° | 99° | 105° |
| Spin-coating | 101° |  110° | 88° |  85° |
| Référence |  30° | | | |

Tableau 4.6 : Tableau présentant les angles de contact moyens mesurés entre une goutte d'eau et des substrats de verre traités avec différents types de silanes et selon différents protocoles. La référence est une lamelle de verre non traitée. m% signifie pourcentage massique.

| | $C_8H_{17}Cl_3Si$ (Sigma-Aldrich) | $C_{18}H_{37}Cl_3Si$ (Acros Organics) | $C_{24}H_{52}O_3Si$ (Alfa Aesar) | $C_{24}H_{52}O_3Si$ (Sigma-Aldrich) |
|---|--------------------------------------|--|-------------------------------------|--|
| Immersion (4 m% silane, 3h repos) | 16° | 25° | 12° | 22° |
| Immersion (5 m% silane, 23h repos) | 28° | 38° | 23° | 15° |
| Spin-coating | 16° | 23° | 17° | 21° |

Tableau 4.7 : Tableau présentant les valeurs moyennes d'hystérèse des angles de contact mesurés entre une goutte d'eau et des substrats de verre traités avec différents types de silanes et selon différents protocoles. m% signifie pourcentage massique.

Les données présentées dans le **Tableau 4.6** montrent l'efficacité de chaque silane utilisé à faire varier les propriétés de mouillabilité des substrats de verre et à rendre leur surface hydrophobe. En effet, l'ensemble des lamelles traitées grâce à ces molécules, peu importe la méthode employée, présente un angle de contact θ compris entre 85° et 110°. Au contraire, les mesures effectuées sur la lamelle de verre non traitée montrent un angle de contact de 30°. En revanche, les données issues du **Tableau 4.7** mettent en avant des valeurs d'hystérèse de ces angles de contact relativement grandes, qui sont le témoin de l'inhomogénéité des couches de silane appliquées. Celle-ci pourrait être liée à la longueur importante des chaînes organiques de ces molécules, pouvant potentiellement réticuler et ainsi créer du relief. De même, en ce qui

concerne les substrats recouverts de silanes possédant des groupements –ethoxy, l'inhomogénéité de leur surface pourrait être liée à la présence de zones non traitées. En effet, la plus faible réactivité des surfaces hydroxylées avec ces molécules par rapport à celles contenant des groupements –chloro ont pu laisser certaines zones dépourvues de silane [6].

La deuxième étude réalisée repose sur la mesure, en mode statique, de l'angle de contact formé entre une goutte d'eau et un substrat immergé dans une cuve remplie d'un mélange d'octane et de tensioactif DOWSIL 5225C. Cette étude, présentée dans le **Tableau 4.8**, vise à simuler le comportement des gouttes d'une émulsion inverse déposée sur un substrat. Les données présentées montrent encore une fois l'efficacité des couches de silanes à modifier les propriétés de mouillage des substrats. En effet, alors que le verre non traité présente un angle de contact θ de 31° avec une goutte d'eau immergée dans le mélange d'huile et de tensioactif, tous les substrats rendus hydrophobes voient leur valeur de θ drastiquement augmenter. Les angles de contact moyens mesurés pour ces surfaces sont en effet compris dans une gamme très réduite, allant de 155° à 160° , peu importe la méthode ou le type de silane employé.

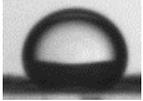
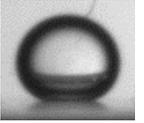
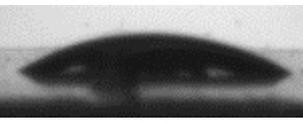
| | $C_8H_{17}Cl_3Si$ (Sigma-Aldrich) | $C_{18}H_{37}Cl_3Si$ (Acros Organics) | $C_{24}H_{52}O_3Si$ (Alfa Aesar) | $C_{24}H_{52}O_3Si$ (Sigma-Aldrich) |
|---|---|---|-------------------------------------|---|
| Immersion (4 m% silane, 3h repos) | 160° |  155° | 160° |  157° |
| Immersion (5 m% silane, 23h repos) |  160° | 156° | 157° | 157° |
| Spin-coating | - | - | - | - |
| Référence |  31° | | | |

Tableau 4.8 : Tableau présentant les angles de contact moyens mesurés entre une goutte d'eau et des substrats de verre immergés dans une cuve remplie d'une phase huileuse octane + DOWSIL 5225C, traités avec différents types de silanes et selon différents protocoles. La référence est une lamelle de verre non traité. m% signifie pourcentage massique.

Les analyses effectuées ont donc permis de confirmer l'intérêt et l'efficacité du traitement de surface des substrats vitreux consistant à les recouvrir d'une couche de silane pour les rendre plus hydrophobes. Les résultats obtenus se révèlent encourageants pour la réalisation de dépôts au sein desquels les gouttes d'émulsion maintiennent leur forme initiale, permettant l'obtention de clusters finaux sphériques.

IV.3.1.4. Essais préliminaires et optimisation de la méthode

Les paramètres essentiels d'élaboration des dépôts étant fixés, des essais préliminaires ont pu être réalisés. Ces derniers ont été effectués en suivant un protocole d'exécution bien défini, impliquant plusieurs étapes toujours identiques. Tout d'abord, il s'agit de formuler une émulsion inverse dont les gouttes contiennent une suspension aqueuse de nanoparticules plasmoniques. Ensuite, cette émulsion est laissée au repos afin de laisser les gouttes sédimenter. La phase huileuse surnageante résultant de cette sédimentation est alors prélevée, afin d'obtenir une émulsion finale plus concentrée en gouttes. Cette dernière est par la suite homogénéisée puis transférée dans la boîte de Pétri servant de substrat. Celle-ci a préalablement été rendue hydrophobe par un traitement au silane, de même que la lamelle de microscope qu'elle contient. L'émulsion ainsi déposée est ensuite mise à l'étuve afin de provoquer l'auto-assemblage des nanoparticules en clusters denses, par évaporation de la phase aqueuse, mais aussi pour supprimer la phase continue huileuse. Le dépôt sec finalement obtenu est retiré de l'étuve et directement protégé de la lumière et de l'environnement (notamment des poussières) après que la lamelle qui servira de support aux analyses de caractérisation des surfaces ait été récupérée.

Les premiers essais de dépôt réalisés ont été effectués avec les mélanges d'huiles et de tensioactifs ayant permis d'obtenir des émulsions stables dans les tests résumés dans le **Tableau 4.5**. Tout d'abord, des dépôts impliquant une suspension aqueuse de nanoparticules d'or et les huiles silicones hexaméthylsiloxane et octaméthyltrisiloxane associées au tensioactif Silube J208-812 ont été réalisés. Pour chaque huile, plusieurs émulsions initiales ont été formulées, en introduisant différentes concentrations en agent de surface dans la phase organique : 1% massique, 3% massique et 5% massique. Ces concentrations correspondent aux préconisations d'utilisation du fournisseur du tensioactif. Chacune des émulsions préparées a ensuite fait l'objet d'une concentration puis d'un séchage à l'étuve. Toutefois, aucune de ces émulsions formulées avec une huile silicone n'a permis d'obtenir un dépôt final homogène, correspondant à un substrat recouvert de manière régulière par des objets individuels bien isolés. En effet, comme illustré par les exemples de la **Figure 4.11**, les surfaces finales étudiées présentent plutôt une association d'agrégats « fractals » et de particules isolées, représentés sur ces images par des points noirs individualisés, qui semblent se chevaucher et former plusieurs couches en épaisseur.

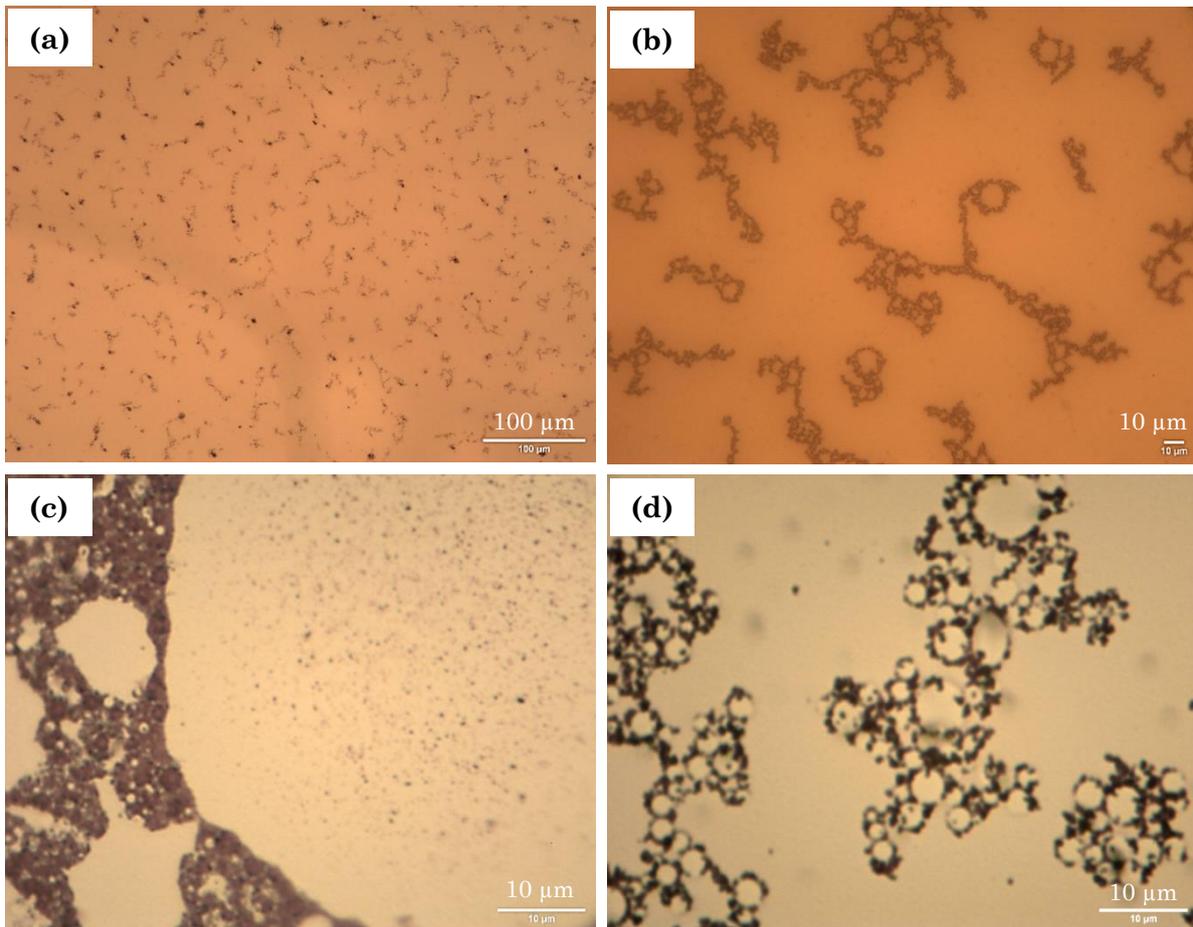


Figure 4.11 : Images de microscopie optique de dépôts de particules d'or réalisés à partir d'émulsions initiales formulées avec : (a) octaméthyltrisiloxane + Silube 3 m% ; (b) et (c) octaméthyltrisiloxane + Silube 1 m% ; (d) hexaméthyltrisiloxane + Silube 1 m%.

De même, pour les émulsions où la concentration en tensioactif est de 3% ou 5% massique, le séchage des émulsions ne semble pas terminé à l'issue des 16h passées à l'étuve. En effet, un mince film fluide est encore observable à l'œil nu et des gouttelettes sont également visibles au microscope optique, comme montré dans la **Figure 4.12**. Ces dernières semblent contenir plusieurs clusters d'or en leur sein, surtout regroupés à la périphérie des gouttes, de même que des nanoparticules d'or individuelles, responsables de leur couleur rosée.

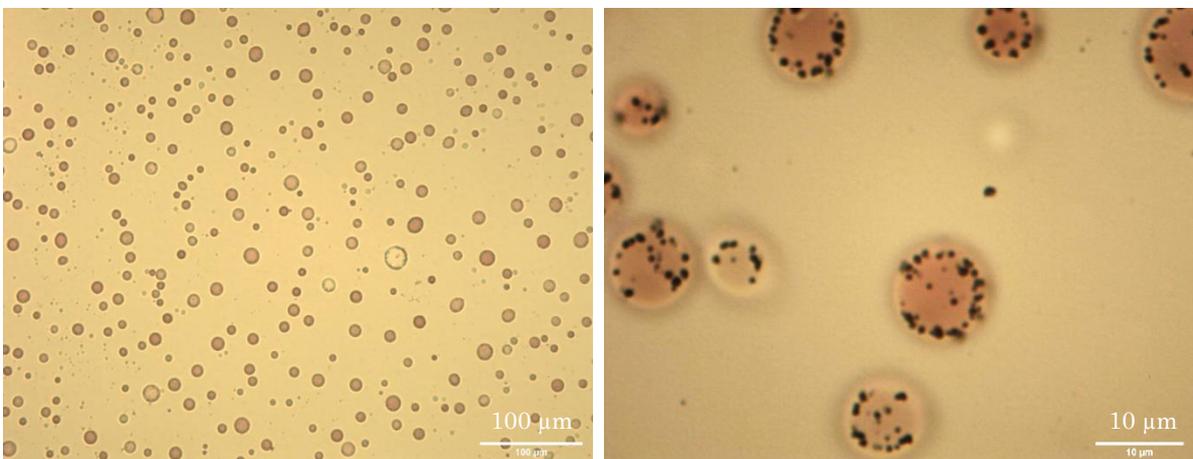


Figure 4.12 : Images de microscopie optique de dépôts de particules d'or réalisés à partir d'émulsions initiales formulées avec une phase huileuse hexaméthyltrisiloxane + Silube 5 m%.

Etant donné ces observations, l'utilisation des phases organiques « huile silicone + Silube » n'a pas été retenue pour l'élaboration de dépôts ultérieurs et d'autres essais ont été réalisés, à partir de mélanges d'alcane et d'agent de surface DOWSIL 5225C. Ainsi, des émulsions formulées avec du dodécane et du décane contenant 10% massique de ce tensioactif ont premièrement été déposées puis séchées sur un substrat, mais les résultats obtenus n'ont pas été satisfaisants. En ce qui concerne le dépôt effectué avec du dodécane, c'est la lenteur du procédé de séchage qui représente tout d'abord un inconvénient majeur. En effet, après près de 24h de mise à l'étuve, la surface finale n'est encore pas entièrement sèche, ce qui est visible à l'œil nu mais aussi montré par la présence de gouttes observables en microscopie optique. Par ailleurs, le dépôt formé n'est pas homogène et des zones d'accumulation de particules sont visibles. Les mêmes observations peuvent être effectuées sur le dépôt issu du séchage de la formulation impliquant du décane. Dans chaque cas, l'émulsion initiale était uniformément déposée sur le substrat avant sa mise à l'étuve, ce qui montre que c'est bien l'étape de séchage qui est responsable de l'inhomogénéité finale des dépôts. Ce procédé entraîne ainsi probablement une déstabilisation de l'émulsion et/ou l'apparition de flux diffusifs, pouvant par exemple être liés à des effets de convection ou de Marangoni ^[7,8]. Ces écoulements font alors migrer les gouttes et donc les particules à travers la surface du substrat et notamment vers les parois de la boîte de Pétri, comme le montre la **Figure 4.13**.

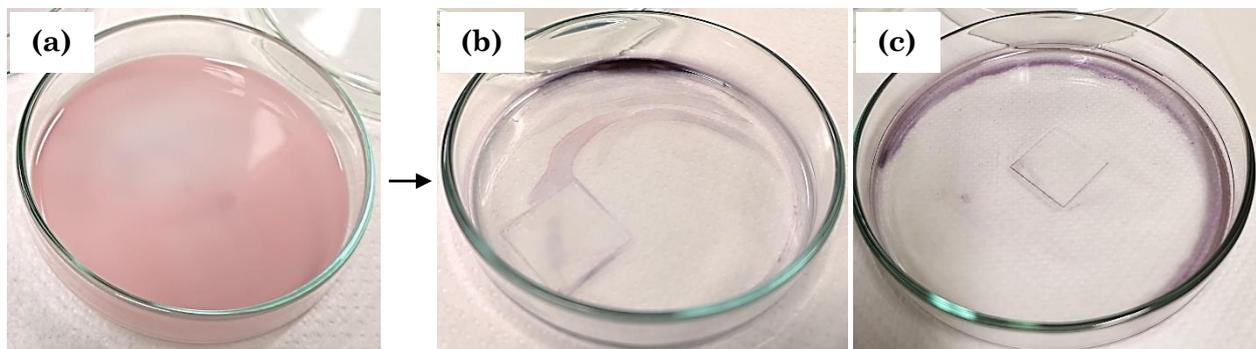


Figure 4.13 : Photographies (a) d'une émulsion initiale formulée avec une suspension de nanoparticules d'or et une phase huileuse composée d'un alcane et de DOWSIL 5225C (10 m%), avant l'étape de séchage ; (b et c) des dépôts de particules d'or issus du séchage d'une émulsion formulée avec une phase huileuse (b) dodécane + DOWSIL 5225C (10 m%) (c) décane + DOWSIL 5225C (10 m%).

Finalement, des dépôts réalisés à partir d'émulsions formulées avec de l'octane ont également été élaborés et ont montré une bien meilleure efficacité dans l'obtention de surfaces finales homogènes. En effet, comme l'illustre la **Figure 4.14**, ces-dernières apparaissent à l'œil nu uniformément couvertes de particules, puisqu'aucun gradient de couleur pouvant démontrer la présence de zones d'accumulation / lacune d'objets n'est visible. Par ailleurs, le changement de couleur observé entre l'émulsion initiale non séchée, qui est rose, et le dépôt final, bleuté, semble confirmer l'obtention d'objets correspondant à de petits clusters de nanoparticules. L'utilisation d'un mélange d'octane et de DOWSIL 5225C comme phase huileuse de l'émulsion utilisée pour obtenir un dépôt homogène semble donc être le choix le plus judicieux. Par ailleurs,

un autre avantage réside dans l'utilisation de cette formulation. En effet, les dépôts élaborés grâce à cette phase organique sont également créés plus rapidement qu'avec les autres huiles testées, puisque leur séchage ne prend que quelques heures. Pour chaque essais, il semble en effet, à l'œil nu, que le processus soit déjà terminé au bout d'1h30-2h, bien qu'un temps total de mise à l'étuve de 7h ait été appliqué par sécurité, pour s'assurer du séchage complet du système.

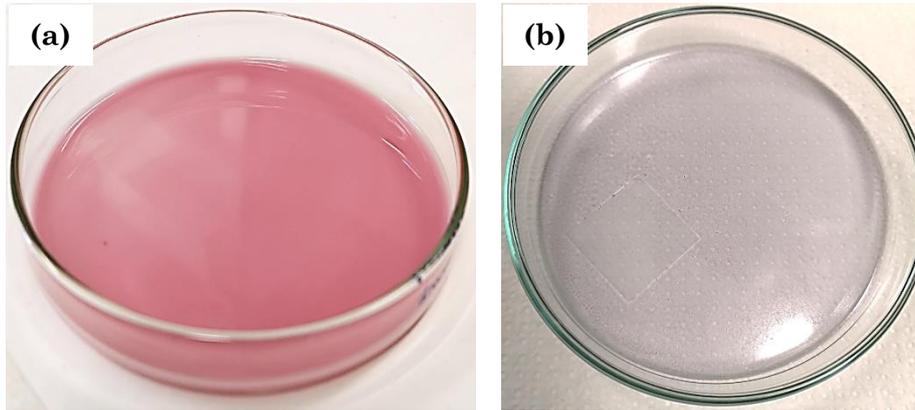


Figure 4.14 : Photographies (a) d'une émulsion formulée avec une suspension aqueuse de nanoparticules d'or et une phase huileuse composée d'octane et de DOWSIL 5225C (10 m%), déposée sur un substrat ; (b) du dépôt résultant du séchage de cette émulsion.

Afin de vérifier les observations effectuées à l'œil nu sur ces dépôts, une étude visant à caractériser plus en détail les surfaces obtenues a été réalisée. Tout d'abord, ces dernières ont été observées au MEB, grâce au prélèvement de morceaux de lamelle ayant servi de substrat amovible. Des images issues de l'observation en mode électrons rétrodiffusés de différents essais de dépôt sont montrées dans la **Figure 4.15**. Ces images, procurant une vue générale des dépôts, permettent ainsi de confirmer l'homogénéité de la distribution des clusters finaux sur les surfaces. En effet, les points brillants qui les identifient semblent être arrangés de manière relativement régulière, sans qu'aucune aire dépourvue de particule ou aucune zone d'accumulation de celles-ci ne soit visible. Par ailleurs, les images de MEB présentées dans la **Figure 4.16**, correspondant à des observations effectuées en mode électrons secondaires et avec un instrument permettant un plus fort grossissement des objets, permettent également de mettre en avant la forte ressemblance des agrégats créés avec ceux élaborés en dispersion. En effet, leur forme, leur taille et l'aspect général de leur structuration sont fortement similaires. Ces observations permettent ainsi de montrer l'efficacité du procédé utilisé pour élaborer des surfaces finales homogènes et synthétiser en même temps des clusters correspondant aux objets élaborés en dispersion. Il semble en effet que la méthode utilisée permette de préserver les avantages de l'auto-assemblage des nanoparticules à l'intérieur des gouttes d'émulsion pour créer des agrégats contrôlés de nano-sphères.

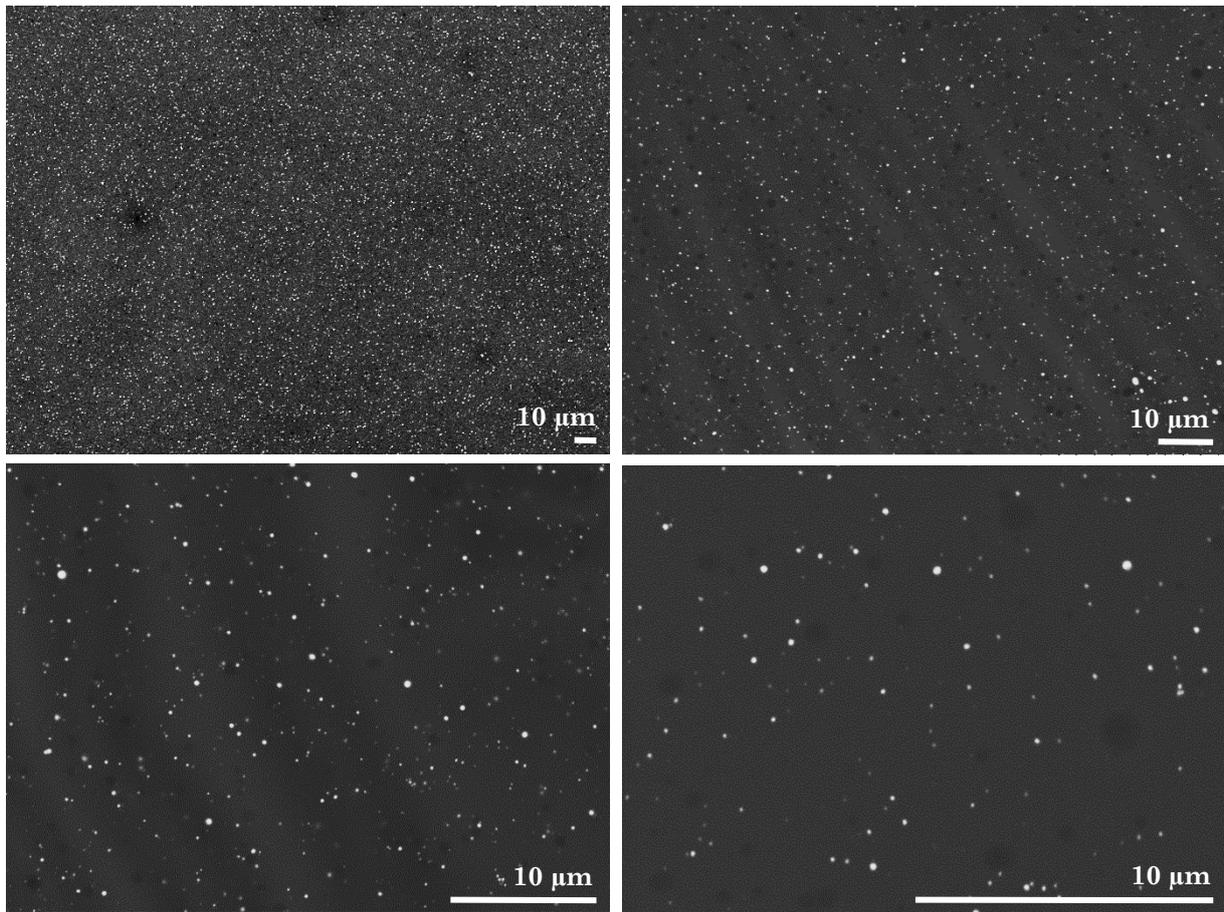


Figure 4.15 : Images issues de l'observations au MEB, en mode électrons rétrodiffusés et à différents grossissements, d'un dépôt de clusters d'or obtenus par le séchage d'une émulsion formulée avec une phase huileuse composée d'octane et de DOWSIL 5225C (10 m%).

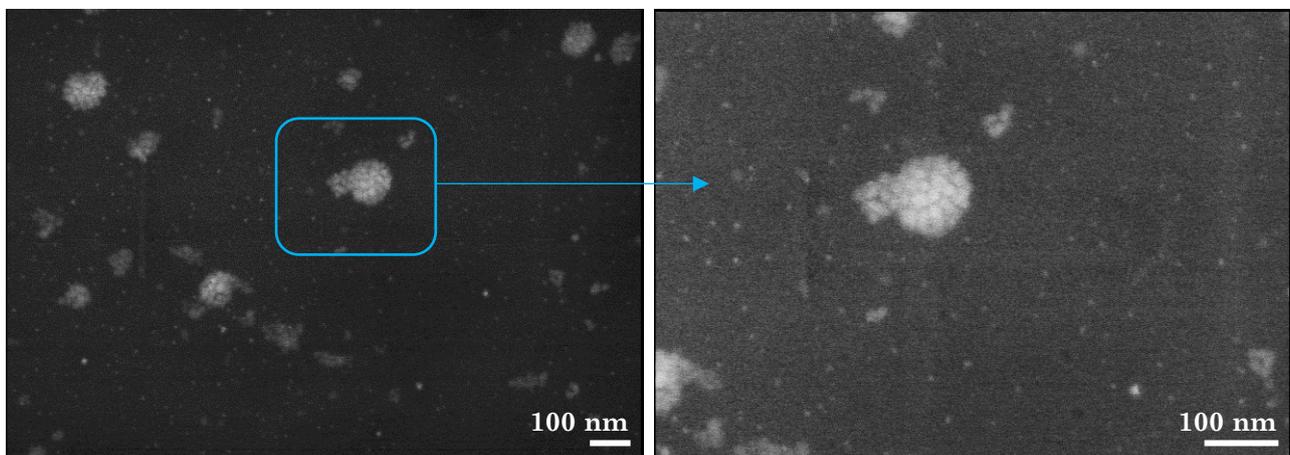


Figure 4.16 : Image générale et détail issus d'observations au MEB, en mode électrons secondaires, d'un dépôt de clusters d'or obtenu par le séchage d'une émulsion formulée avec une phase huileuse composée d'octane et de DOWSIL 5225C (10 m%).

Des analyses par microscopie à force atomique (AFM pour *Atomic Force Microscopy*) utilisée en mode *tapping* ont également été réalisées sur ces dépôts et permettent d'obtenir des vues d'ensemble de ces derniers. Les micrographies obtenues, dont certaines sont présentées en **Figure 4.17**, permettent de confirmer les observations effectuées au MEB et de visualiser un arrangement homogène de particules sur les surfaces. Ces dernières semblent en effet distribuées de manière régulière et relativement dense sur les substrats. Cependant, il a été difficile d'obtenir des micrographies nettes de ces dépôts, où les objets présents sont clairement

et finement résolus. L'une des explications envisagées est alors que les clusters formés se trouvent englués dans une couche de matière organique, correspondant à une accumulation de molécules de tensioactif libres dans l'émulsion initiale. La présence de cette « gangue » brouillerait alors la vision des objets et pourrait aussi avoir permis la création de plusieurs couches de particules superposées. Cette hypothèse est d'ailleurs également soutenue par l'observation MEB des dépôts, où des différences de mise au point importantes sont parfois nécessaires pour visualiser l'ensemble des particules présentes sur une image. Une optimisation de la qualité finale des surfaces s'avère donc nécessaire, afin d'obtenir des dépôts essentiellement composés de clusters et dépourvus au maximum de tout excès de tensioactif, pouvant affecter ses propriétés structurales et optiques.

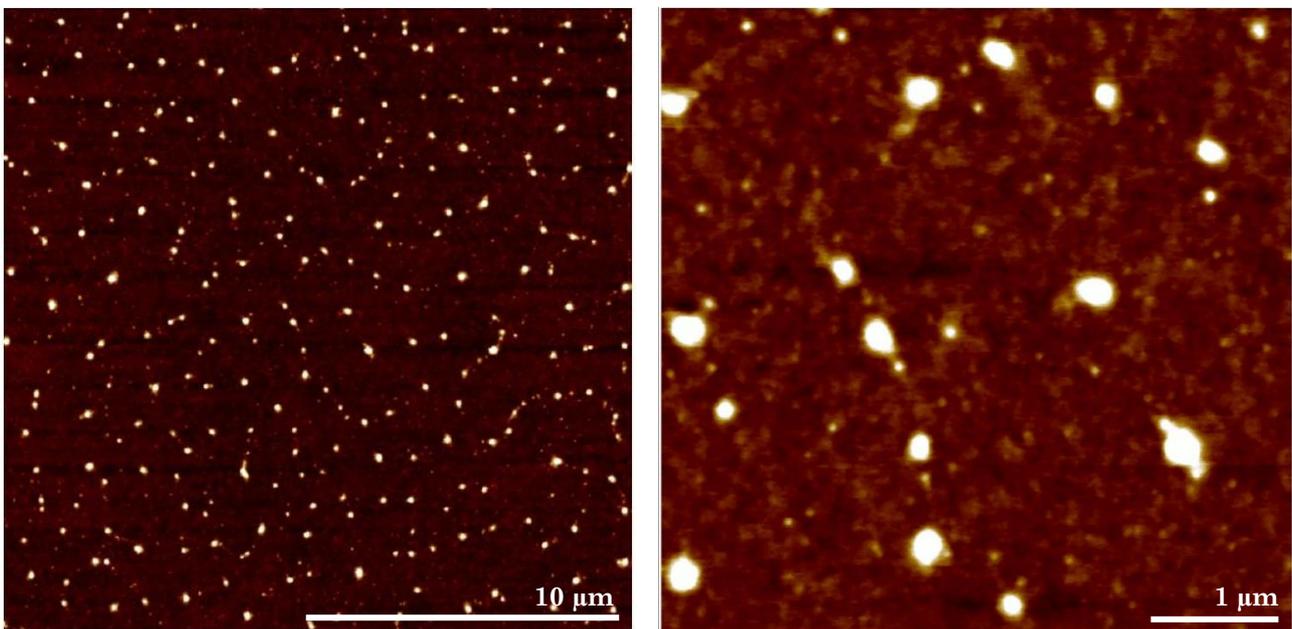


Figure 4.17 : Micrographies AFM obtenues en mode « tapping » d'un dépôt de particules d'or obtenu par le séchage d'une émulsion formulée avec une phase huileuse composée d'octane et de DOWSIL 5225C (10 m%).

IV.3.1.5. Optimisation des dépôts finaux

Les recherches visant à optimiser les dépôts finaux se sont concentrées sur ceux réalisés à partir d'émulsions formulées avec de l'octane et du DOWSIL 5225C, étant donné qu'elles ont permis l'obtention des surfaces les plus homogènes et régulières. L'objectif est de minimiser la quantité de molécules libres de tensioactif présentes dans les émulsions initiales et donc dans les dépôts finaux. La première piste envisagée est alors de formuler une émulsion contenant moins de tensioactif mais dont la stabilité est néanmoins maintenue. Une série d'émulsions eau-dans-huile dont la phase organique correspond à un mélange centrifugé d'octane et de DOWSIL 5225C introduit à différents pourcentages massiques a ainsi été élaborée puis étudiée par granulométrie laser. Ces analyses, dont les résultats sont présentés dans la **Figure 4.18**, visent

à déterminer l'impact d'une diminution de la concentration en tensioactif sur la formation et la stabilité des émulsions.

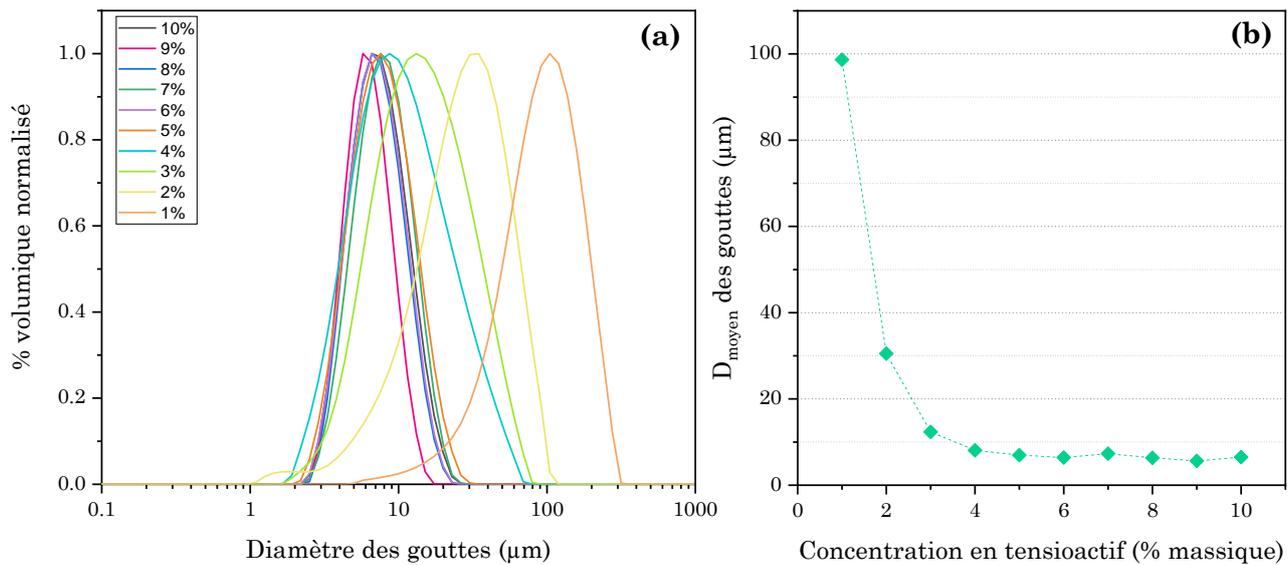


Figure 4.18 : (a) Evolution de la distribution de taille des gouttes d'émulsion eau-dans-octane en fonction de la concentration massique en tensioactif DOWSIL 5225C; (b) Evolution du mode de ces distributions de tailles en fonction de la concentration en tensioactif.

La **Figure 4.18 (a)**, illustre l'évolution de la distribution de taille des gouttes d'émulsion eau-dans-octane en fonction de la concentration en DOWSIL 5225C introduite. Il ressort des données enregistrées que cette dernière n'a que peu d'influence sur la formation d'une émulsion homogène ne contenant qu'une population étroite de tailles de gouttes, tant qu'elle est comprise entre 5% massique et 10% massique. En effet, les valeurs d'uniformité U des distributions de taille des gouttes des émulsions correspondantes sont comprises entre 29% et 41%. L'uniformité correspond, pour rappel, à la moyenne normalisée des écarts par rapport au diamètre médian $D(0,5)$. Plus sa valeur est petite, plus la distribution de tailles des gouttes est étroite. Par ailleurs, le diamètre moyen mesuré pour chacune des émulsions formulées avec 5% - 10% massique de tensioactif, correspondant au mode de leur distribution de taille, est également équivalent. La **Figure 4.18 (b)** montre qu'il se situe en effet pour chacune de ces formulations dans une gamme très étroite de valeurs, comprise entre 6.3 µm et 7.3 µm. Ainsi, il semble possible de diminuer la concentration en DOWSIL 5225C utilisée pour la formulation d'émulsions eau-dans-octane jusqu'à 5% massique sans pour autant déstabiliser ces dernières de manière visible. Pour vérifier ce point, une étude de la stabilité dans le temps des différentes émulsions élaborées a été effectuée. Les résultats de cette étude, menée par granulométrie laser sur une durée correspondant à celle du procédé de séchage des émulsions (7h-9h), sont donnés dans la **Figure 4.19**.

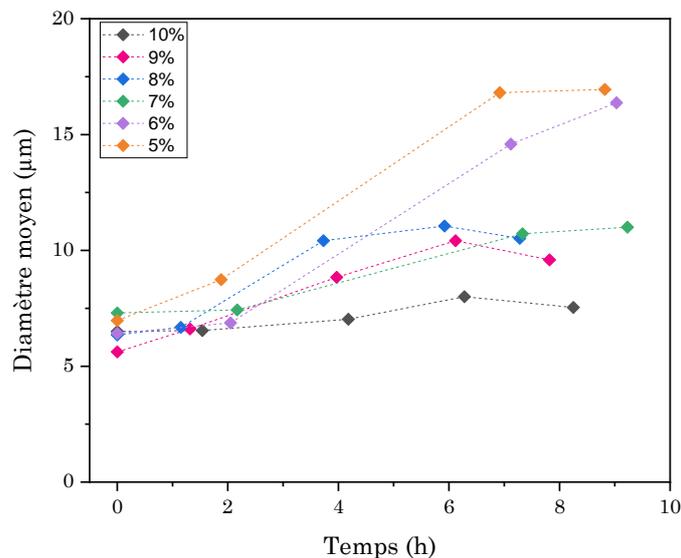


Figure 4.19 : Evolution au cours du temps du diamètre moyen des gouttes d'émulsions eau-dans-octane formulées avec des concentrations de tensioactif allant de 5% massique à 10% massique.

Les données enregistrées montrent une tendance générale d'évolution de la taille moyenne des gouttes d'émulsion correspondant à une augmentation de cette dernière avec le temps. Cette évolution globale peut s'expliquer par l'apparition de phénomènes de déstabilisation des émulsions, de type mûrissement d'Ostwald ou coalescence, provoquant l'augmentation du diamètre des gouttes. Cependant, cette augmentation est relativement limitée pour les concentrations massiques en tensioactif $\geq 7\%$, puisque le diamètre moyen des gouttes des émulsions correspondantes n'évolue que de quelques micromètres. Ainsi, il semble que l'utilisation de telles concentrations permette de formuler des émulsions relativement stables durant le temps imparti à leur procédé de séchage, qui provoque par ailleurs une déstabilisation supplémentaire, voulue et contrôlée, de ces dernières.

Afin de vérifier le comportement des émulsions formulées avec 5% à 10% massique de DOWSIL 5225C pendant le procédé de création des dépôts, des essais de séchage de ces émulsions ont été effectués. L'objectif est alors de trouver le meilleur compromis existant entre la stabilité des gouttes pendant le procédé, leur bon isolement, et la minimisation de l'épaisseur des surfaces finales. Six émulsions inverses contenant une suspension aqueuse de nanoparticules d'or ont ainsi été formulées avec du DOWSIL 5225C ajouté à 5%, 6%, 7%, 8%, 9% et 10% massique, puis concentrées. Un volume identique de 1 mL a ensuite été prélevé pour chaque émulsion et déposé sur un substrat, puis mis à l'étuve pendant 7h, à $T = 40^\circ\text{C}$ et $P = 80$ mbar. L'observation macroscopique de l'ensemble des dépôts finaux obtenus permet de constater que le procédé de séchage semble avoir été efficace pour chaque essai. En effet, ces dépôts paraissent visuellement tous être totalement secs et supporter une organisation homogène des particules créées sur le substrat, comme l'illustre la **Figure 4.20**. Par ailleurs, chaque surface

est devenue transparente après l'étape de séchage et présente une coloration bleutée différente de celle de l'émulsion initiale, qui est opaque et rose comme illustré par la **Figure 4.14 (a)**.

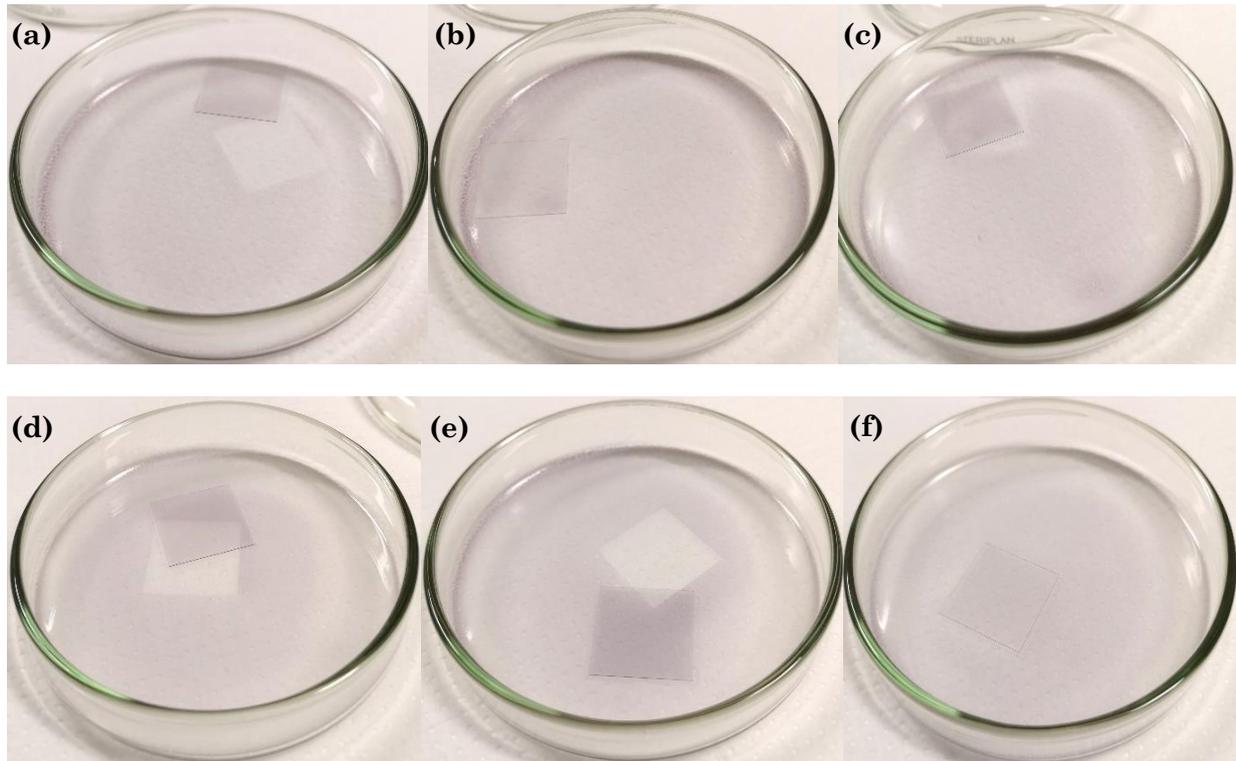


Figure 4.20 : Photographies des dépôts fins de clusters d'or obtenus après le séchage d'émulsions formulées avec de l'octane et du DOWSIL 5225C introduit à hauteur de (a) 5 m% ; (b) 6 m% ; (c) 7 m% ; (d) 8 m% ; (e) 9 m% ; (f) 10 m% de la phase huileuse totale.

Une étude plus approfondie de la distribution des particules formées sur les surfaces a ensuite été menée, d'abord grâce à des observations effectuées au microscope optique. Elles mettent en évidence une différence de structuration des dépôts et de distribution des clusters créés en fonction de la quantité de tensioactif introduite dans l'émulsion. En effet, comme le montre la **Figure 4.21**, les émulsions formulées avec 5% à 7% massique de tensioactif donnent après leur séchage des dépôts pouvant comporter des agrégats fractals de colloïdes ou des gouttes non séchées de quelques microns de diamètre. En revanche, les dépôts issus du séchage d'émulsions formulées avec 8% à 10% massique de tensioactif sont plus réguliers et contiennent beaucoup moins d'agrégats de clusters. Ce sont plutôt des clusters individuels, représentés par de petits points noirs sur les images, qui sont distribués sur les surfaces. Ces considérations ont également été confirmées par des observations effectuées au MEB, dont quelques images obtenues en mode électrons rétrodiffusés sont présentées en **Figure 4.22**. Les points blancs brillants y correspondent à des clusters et les ronds noirs sont les stigmates de la présence passée de bulles d'air. Ainsi, il est possible d'obtenir des dépôts fins correspondant aux critères d'homogénéité et de régularité de distribution des particules fixés, tout en diminuant la quantité de tensioactif utilisé jusqu'à 8% massique. Cette diminution constitue alors un premier pas vers l'obtention de surfaces finales plus « pures », où les clusters élaborés ne sont plus systématiquement englués dans une épaisse couche de tensioactif.

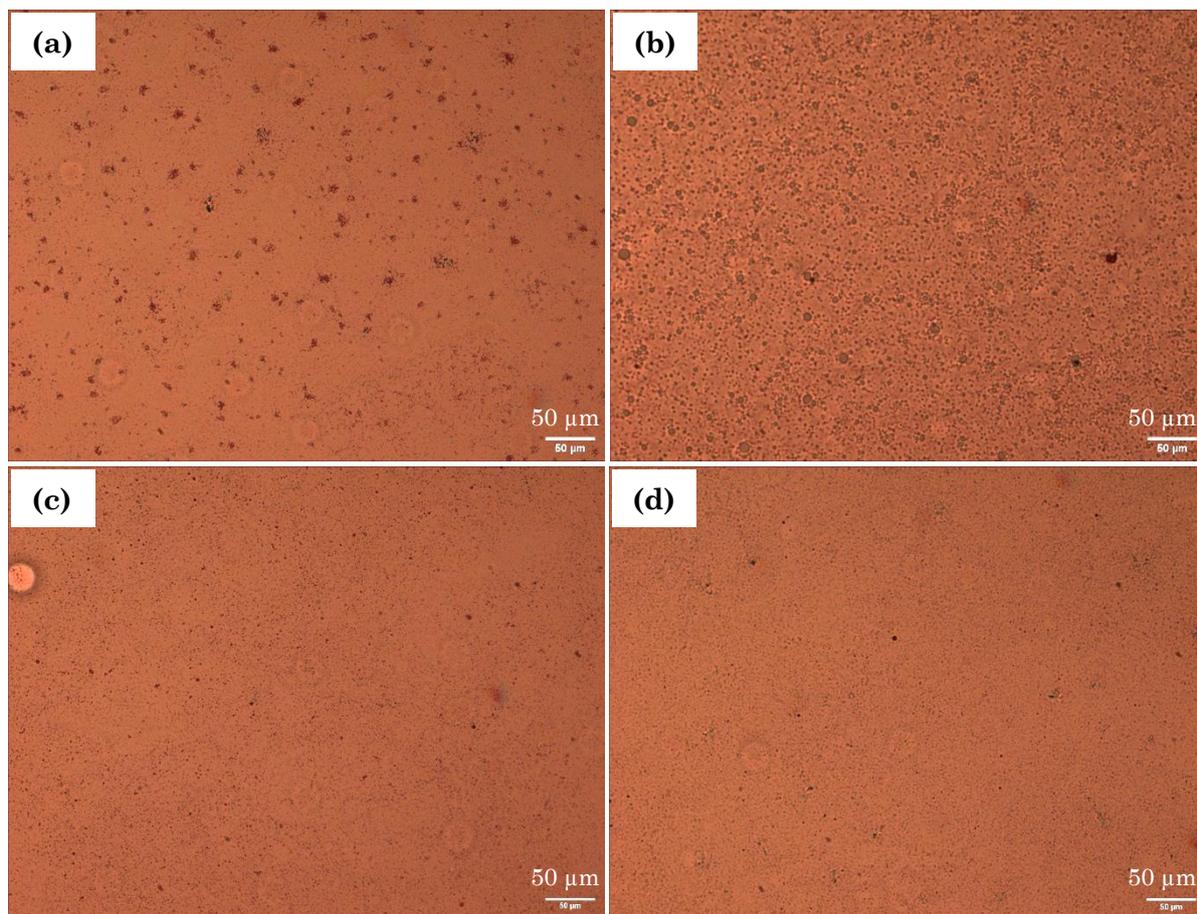


Figure 4.21 : Images de microscopie optique de dépôts de clusters d'or issus du séchage d'émulsions formulées avec de l'octane et du DOWSIL 5225C présent à : (a) 5 m% ; (b) 7 m% ; (c) 8 m% ; (d) 10 m%.

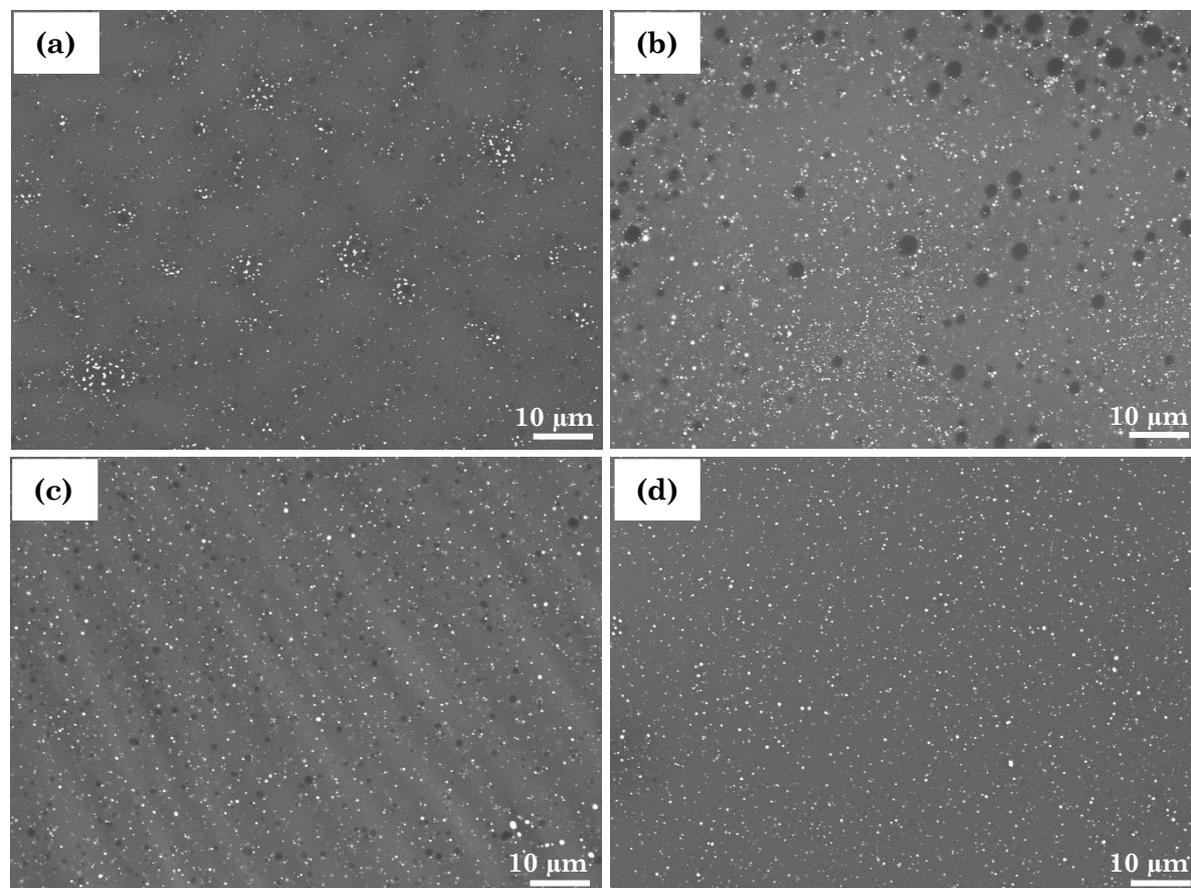


Figure 4.22 : Images de MEB de dépôts de clusters d'or issus du séchage d'émulsions formulées avec de l'octane et du DOWSIL 5225C présent à : (a) 5 m% ; (b) 7 m% ; (c) 8 m% ; (d) 10 m%.

Une seconde stratégie a également été mise en place afin de diminuer au maximum la quantité de tensioactif présente dans les dépôts finaux. Il s'agit ici d'effectuer un lavage des émulsions formulées, afin de retirer une fraction des molécules de tensioactif libres dans l'huile. Le procédé consiste à laisser les gouttes d'émulsion sédimenter après leur formation, afin d'obtenir une émulsion concentrée surmontée d'une phase organique essentiellement composée d'octane et de tensioactif. Cette phase est alors prélevée puis remplacée par un volume équivalent d'octane pur. L'émulsion est ensuite homogénéisée puis à nouveau laissée au repos afin de faire sédimenter les gouttes et d'obtenir une émulsion lavée et concentrée. Des essais ont ainsi été effectués afin de voir si ce procédé de lavage cause une déstabilisation des émulsions et, si non, de déterminer le nombre de lavages qu'il est possible d'effectuer avant que ce ne soit le cas. Ce test a été réalisé sur une émulsion eau-dans-huile formulée avec de l'octane et du DOWSIL 5225C dont la concentration initiale est de 10% massique, pour laquelle une analyse par granulométrie laser a été effectuée initialement puis après chaque étape de lavage. Les résultats de cette étude sont donnés dans la **Figure 4.23**.

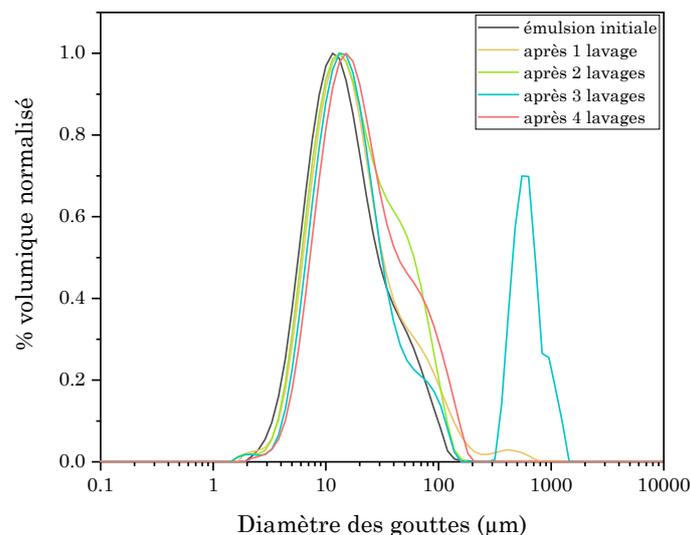


Figure 4.23 : Evolution de la distribution de taille des gouttes d'une émulsion eau-dans-octane formulée avec du DOWSIL 5225C à 10 % massique en fonction du nombre de lavage de la phase huileuse effectué.

Les données enregistrées permettent tout d'abord de voir que l'émulsion initiale présente d'ores et déjà un diamètre moyen deux fois plus élevé que celui mesuré lors des tests résumés dans la **Figure 4.18**, ainsi qu'une distribution de taille de gouttes moins étroite. Cette dernière présente en effet une population de tailles de gouttes majoritaire centrée à 11 µm et ce qui semble être le début d'une seconde population autour de 50 µm. Cette moins bonne qualité de l'émulsion initiale peut être attribuée à l'utilisation d'un lot différent de tensioactif pour cette formulation, plus ancien et qui a pu se dégrader légèrement avec le temps. Toutefois, l'expérience a été menée à son terme et a permis de montrer qu'il est possible d'effectuer un lavage de la phase huileuse sans pour autant déstabiliser de manière drastique l'émulsion. En effet, ce procédé n'entraîne qu'une légère augmentation de diamètre et de fraction volumique de la population de gouttes

possédant le plus grand diamètre moyen (initialement centré autour de 50 μm). En revanche, à partir de deux lavages de la phase huileuse, l'émulsion est de plus en plus déstabilisée car la proportion de cette population de plus grosses gouttes augmente fortement. Ainsi, pour les essais de dépôts ultérieurs, il a été décidé de n'effectuer qu'un seul lavage de la phase huileuse des émulsions formulées. La présence de cette étape, associée à l'utilisation d'une concentration minimale de 8% massique de tensioactif DOWSIL 5225C pour formuler les émulsions initiales, devrait alors permettre l'optimisation des surfaces finales, en termes d'épaisseur et de « pureté » des dépôts.

IV.3.2. Surfaces recouvertes de clusters d'argent

IV.3.2.1. Elaboration des dépôts

Les essais de dépôt décrits dans cette partie ont été réalisés avec des émulsions initiales contenant dans leurs gouttes des nano-sphères d'argent. En effet, les clusters élaborés en dispersion à partir de telles nanoparticules ayant montré de bonnes propriétés structurales et optiques, il était intéressant de confronter ces dernières à celles d'objets élaborés par la méthode de dépôt. Une interrogation importante résidait notamment dans le fait de savoir si leurs propriétés optiques originales pouvaient être conservées ou modifiées dans le cadre d'un arrangement en 2D sur un substrat. Le défi consistait donc à réaliser de telles surfaces, les plus homogènes possible, et à vérifier si elles possédaient finalement des propriétés particulières d'interaction avec la lumière grâce à la présence des résonateurs. Par ailleurs, le rôle de la concentration en résonateurs sur les propriétés physiques finales des surfaces a également été évalué, grâce à la réalisation de dépôts comportant des quantités initiales d'émulsion variables.

Ainsi, une série de onze dépôts de clusters d'argent a été élaborée grâce à un procédé de synthèse toujours identique. Il s'agit tout d'abord de formuler une émulsion inverse, contenant 20% volumique d'une suspension aqueuse de nano-sphères d'argent. Deux types de nanoparticules ont été utilisés pour réaliser ces émulsions. Les premières correspondent à des nano-sphères d'Ag-PVP, dont le rayon hydrodynamique moyen est de 28 nm et dont la fraction volumique en nanoparticules $\Phi_{i\text{ exp}}$ est comprise entre 2.4×10^{-5} et 4.3×10^{-5} selon les suspensions. Les secondes sont des nano-sphères d'Ag-PEG-800 et Ag-PEG-6000 issues du procédé expérimental d'échange de ligand décrit dans la partie 4.1. du Chapitre III. Leurs rayons hydrodynamiques moyens sont de, respectivement, 16 nm et 20 nm, et leurs valeur de $\Phi_{i\text{ exp}}$ correspondent respectivement à 9×10^{-6} et 2.9×10^{-5} . Chaque phase aqueuse est émulsifiée dans une phase continue d'octane et de tensioactif DOWSIL 5225C introduit à 8% massique, qui a préalablement été centrifugée afin de retirer la partie du tensioactif non soluble dans l'octane.

La création des émulsions s'effectue grâce à un mélangeur Ultra-Turrax, utilisé à la vitesse de 8000 tours/min pendant 8 minutes. Les émulsions sont ensuite analysées par granulométrie laser, afin de déterminer la distribution de taille de leurs gouttes et leur rayon moyen. Dans le cas des formulations réalisées à partir de suspensions de nanoparticules d'argent, le diamètre moyen D des gouttes est toujours compris entre 5.2 μm et 6.5 μm . L'uniformité de leur distribution de tailles se situe quant à elle entre 25% et 37% selon les formulations, ce qui démontre la présence de populations de tailles relativement étroites. Ces émulsions subissent ensuite une étape de lavage puis de concentration, à l'issue de laquelle il est possible de calculer la fraction volumique de gouttes Φ finalement présente dans l'émulsion. Celle-ci se situe entre 40% et 57% selon les essais. Cette donnée sera par la suite essentielle afin de calculer les quantités théoriques d'émulsion à utiliser pour obtenir des dépôts finaux de concentrations variables en clusters.

L'étape de dépôt s'effectue donc en prélevant une quantité précise et choisie d'émulsion lavée et concentrée et en l'introduisant sur un substrat. Ce dernier correspond à une boîte de Pétri en verre ($\emptyset = 70$ mm) dans laquelle a été déposée une lamelle de microscope (3.24 cm^2), les deux ayant été rendus hydrophobes par un traitement de silanisation. Le volume d'émulsion déposé pour chaque essai de dépôt a été calculé afin de correspondre à un nombre théorique x de couches de gouttes sur le substrat. Pour le déterminer, il s'agit premièrement d'évaluer le nombre de gouttes nécessaire à la formation d'une monocouche, N_m , à partir de l'équation suivante :

$$N_m = p \cdot \frac{S_b}{S_g} \quad (4.3)$$

avec p le facteur de compacité maximale d'un arrangement 2D de sphères monodisperses, égal à 0.9069, S_b la surface de la boîte de Pétri et S_g la surface d'un cercle dont le rayon correspond à celui d'une goutte d'émulsion. Les gouttes d'émulsion créées n'étant pas monodisperses en taille, le nombre N_m calculé n'est que théorique. Toutefois, à partir de la valeur de N_m , il est possible de calculer le nombre théorique de gouttes N_i nécessaire à l'obtention de x couches sur le substrat, puis le volume d'émulsion totale à prélever V_i correspondant, selon l'équation :

$$V_i = \frac{N_i \cdot V_g}{\Phi} = \frac{N_m \cdot x \cdot V_g}{\Phi} \quad (4.4)$$

où V_g est le volume d'une goutte et Φ la fraction volumique de gouttes dans l'émulsion. Ce volume d'émulsion V_i introduit dans la boîte de Pétri est complété par de l'octane pur jusqu'à atteindre

un volume total de 3 mL, afin de rendre le dépôt plus fluide et de faciliter la répartition homogène de ce dernier sur le substrat. Les dépôts sont ensuite mis à l'étuve pendant 7h, à une température de 40°C et soumis à une pression d'environ 80 mbar ou 550 mbar selon l'étuve utilisée. Cette étape mène finalement au séchage complet du dépôt, comprenant tout d'abord l'évaporation de l'eau contenue dans les gouttes puis celle de l'octane.

Plusieurs surfaces finales ont ainsi été élaborées, à partir de dépôts d'émulsion permettant d'atteindre diverses valeurs de x (nombre théorique de couches de gouttes d'émulsion sur le substrat) et donc, en théorie, de faire varier la densité finale de clusters formés sur le substrat. Les valeurs de x choisies se situent dans une gamme relativement large, correspondant aux nombres de couches initiales de gouttes suivants : 1 (monocouche), 4, 10, 19, 49, 80, 100 et 121. L'objectif est d'obtenir *in fine* des surfaces de concentration croissante en clusters, afin d'étudier l'impact de ce facteur sur leur organisation et leurs propriétés optiques.

IV.3.2.2. Etude de l'arrangement final des surfaces

Les études de caractérisation des surfaces finales, en termes d'arrangement et de structure, ont été menées sur les lamelles de verre introduites dans les boîtes de Pétri et faisant office de substrats amovibles. Ces échantillons de dépôt seront par la suite nommés de la façon désignée dans le **Tableau 4.9** suivant :

| Nombre de couches de gouttes initiales x | Nom du dépôt |
|--|---------------------------------|
| 1 | Ag-PVP-1X et Ag-PVP-1Xbis |
| 4 | Ag-PVP-4X |
| 10 | Ag-PVP-10X |
| 19 | Ag-PVP-19X |
| 49 | Ag-PVP-49X |
| 80 | Ag-PVP-80X et Ag-PEG-800-80X |
| 100 | Ag-PVP-100X et Ag-PEG-6000-100X |
| 121 | Ag-PVP-121X |

Tableau 4.9 : Tableau de correspondance entre les différents dépôts réalisés, en fonction du nombre de gouttes d'émulsion initiale utilisé, et le nom qui leur est donné dans la suite du chapitre.

Les substrats récupérés ont tout d'abord été analysés en microscopie à force atomique (AFM), permettant d'avoir une vue générale de l'organisation des clusters sur ces derniers mais aussi d'estimer l'épaisseur globale du dépôt formé. Les mesures ont été faites en mode *tapping*, où la pointe de l'instrument n'est pas en contact permanent avec la surface mais seulement intermittent. Ceci permet de ne pas déplacer ou endommager les particules qui y sont présentes pendant le temps de l'analyse. Des micrographies issues de l'analyse par AFM des dépôts Ag-

PVP-1X et Ag-PVP-1X bis sont présentées en **Figure 4.24**. Ces surfaces sont composées de clusters de nano-sphères d'Ag-PVP, qui apparaissent sous la forme de points brillants sur les images. Ces dernières permettent d'observer une distribution relativement dense et homogène des particules finales sur le substrat pour chacun des dépôts analysés. En effet, aucune zone de lacune en clusters ou d'accumulation de ces derniers n'est présente sur les micrographies et leur arrangement semble relativement régulier.

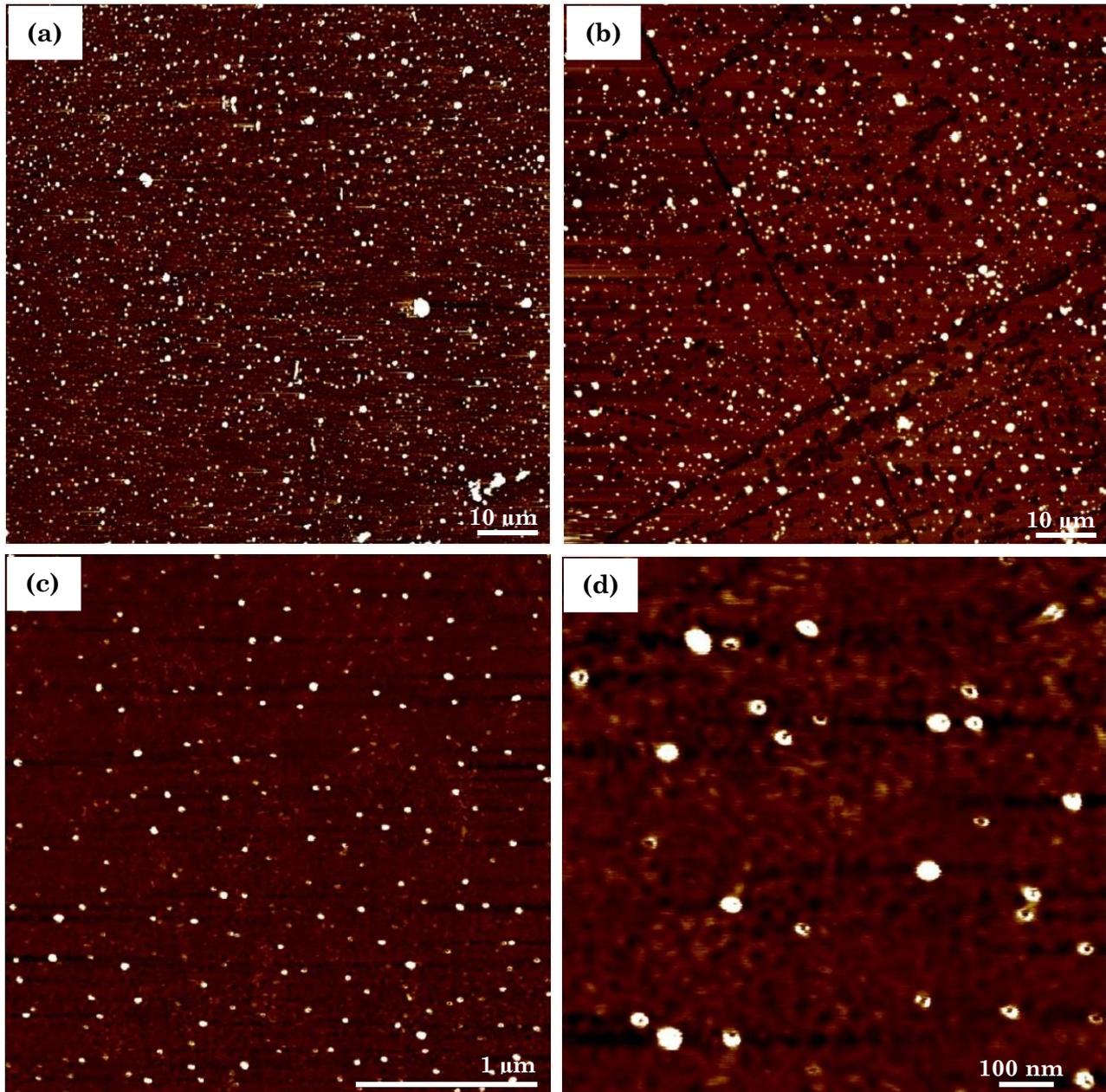


Figure 4.24 : Micrographies AFM obtenues en mode *tapping* de surfaces couvertes par un dépôt de clusters d'argent obtenu par le séchage d'une monocouche théorique de gouttes d'émulsion. (a) Ag-PVP-1X ; (b-d) Ag-PVP-1Xbis. (a) et (b) sont des images de hauteurs et (c) et (d) des images de phase.

Par ailleurs, étant donné que ces dépôts ont été élaborés pour correspondre à une monocouche initiale théorique de gouttes d'émulsion, il est possible de supposer que les surfaces finales ne contiennent également qu'une seule couche de clusters. Pour vérifier ce point et estimer l'épaisseur moyenne des dépôts finaux obtenus, des études en section de ces derniers ont été

réalisées à partir des micrographies **(a)** et **(b)** de la **Figure 4.24**, à l'aide du logiciel *NanoScope Analysis*. Ces micrographies sont considérées comme représentatives des dépôts élaborés et forment une aire totale d'étude de $8100 \mu\text{m}^2$. L'analyse des sections qui y sont tracées permet de mettre en évidence le profil de hauteur des dépôts, le long d'une ligne horizontale allant d'un bord à l'autre des micrographies. Une série de 10 sections, d'une longueur totale de $90 \mu\text{m}$ chacune, a ainsi été étudiée pour les micrographies **(a)** et **(b)** de la **Figure 4.24**, correspondant respectivement aux dépôts Ag-PVP-1X et Ag-PVP-1Xbis. Elles permettent d'obtenir une vision relativement représentative de l'épaisseur moyenne de ces derniers, supposés contenir une monocouche de clusters. Des résultats de cette étude sont présentés dans la **Figure 4.25**, où les lignes blanches tracées sur les images de gauches correspondent aux sections étudiées et les graphiques de droite à des exemples de profils de hauteur correspondant. Chaque pic figurant sur ces derniers devrait ainsi correspondre à la présence d'un cluster sur la surface.

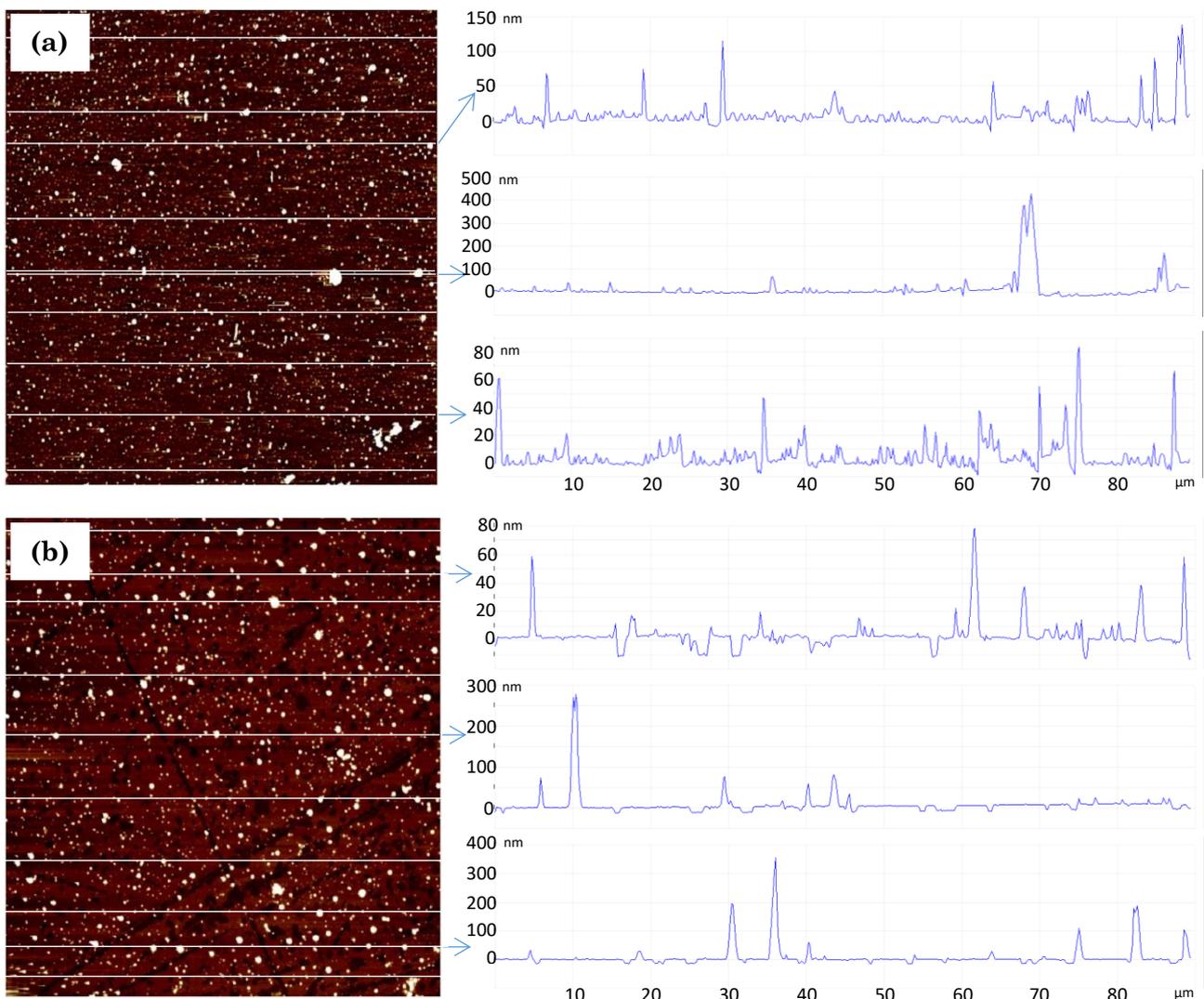


Figure 4.25 : Micrographies AFM obtenues en mode *tapping* des deux surfaces couvertes par un dépôt de clusters d'argent obtenu par le séchage d'une monocouche théorique de gouttes d'émulsion : (a) Ag-PVP-1X et (b) Ag-PVP-1Xbis. Les lignes blanches correspondent aux sections pour lesquelles un profil en hauteur des dépôts a été réalisé, dont les graphiques présentés à droite de la figure sont des exemples.

Les résultats obtenus montrent des profils de hauteur similaires pour les deux dépôts étudiés, ce qui permet de supposer la bonne reproductibilité du procédé en termes de composition des surfaces finales élaborées et de dimension des objets qui les constituent. Toutefois, ces profils d'épaisseur sont relativement hétérogènes au sein d'un même dépôt, puisque les pics présents ont une hauteur variant de quelques dizaines à plusieurs centaines de nanomètres selon les zones sondées. Ces différences peuvent premièrement être expliquées par une certaine polydispersité de taille des clusters synthétisés sur les surfaces, bien que les plus faibles épaisseurs mesurées (<80 nm) puissent difficilement correspondre au diamètre de ces derniers. Ainsi, une couche résiduelle de tensioactif est sans doute présente sur les substrats, dont l'épaisseur correspond à l'altitude 0 prise en compte lors de l'analyse. Cette couche englobant potentiellement une partie des clusters, la base de ces derniers se situerait alors sous l'altitude 0 prise en compte, ce qui impliquerait que les mesures effectuées sous-estiment leur hauteur moyenne. Cette hypothèse est d'ailleurs renforcée par la présence d'épaisseurs négatives dans certaines sections sondées, de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Celles-ci correspondent probablement à des rayures effectuées dans cette couche de tensioactif ou bien à des petits cratères, marquant la présence antérieure de bulles d'air piégées dans cette épaisseur polymérique (comme montré par les ronds noirs de la **Figure 4.22 (b)**).

Par la suite, une analyse des surfaces finales a également été effectuée via l'étude d'images obtenues au microscope électronique à balayage, en mode électrons rétrodiffusés. Cette dernière a mis en évidence une fois encore l'organisation relativement homogène des clusters présents dans les dépôts, comme illustré par la **Figure 4.26**. En effet, les points blancs qui y sont visibles, correspondant aux clusters d'argent finaux, sont régulièrement distribués et aucune zone de lacune de particules ni d'agrégation majeure n'est observable sur ces images. Ce constat peut être effectué de manière générale, quel que soit le nombre de gouttes d'émulsion ayant été initialement déposées et donc le nombre final d'objets créés. Ceci montre que lorsque la densité en particules augmente, ces dernières parviennent à s'organiser spontanément pour s'arranger de manière relativement régulière sur les surfaces. Il est alors possible que l'écorce de tensioactif encapsulant les gouttes puis les clusters finaux agisse comme un « espaceur », maintenant une distance minimale entre elles tout au long du procédé de séchage ^[9]. Par ailleurs, une fois les gouttes déposées sur les substrats, celles-ci semblent y être ancrées et ne plus se déplacer puisque des dépôts finaux globalement homogènes, où les clusters sont bien isolés les uns des autres, sont obtenus. Toutefois, pour la concentration la plus forte en particules ($x = 121$ couches de gouttes), le dépôt observé présente une organisation spatiale moins homogène, où des zones d'accumulation voire d'agrégation de particules commencent à se former, comme illustré sur la **Figure 4.27**. L'apparition de ces zones peut alors être liée à l'action des forces capillaires créées par le ménisque se formant entre les particules lors de

l'évaporation de la phase huileuse de l'émulsion (l'octane). En effet, les interactions capillaires entre deux particules augmentant fortement au fur et à mesure que l'espace qui les sépare se réduit, elles peuvent finalement provoquer leur agrégation lorsque leur concentration est très grande et que la distance qui les sépare devient donc très faible ^[10].

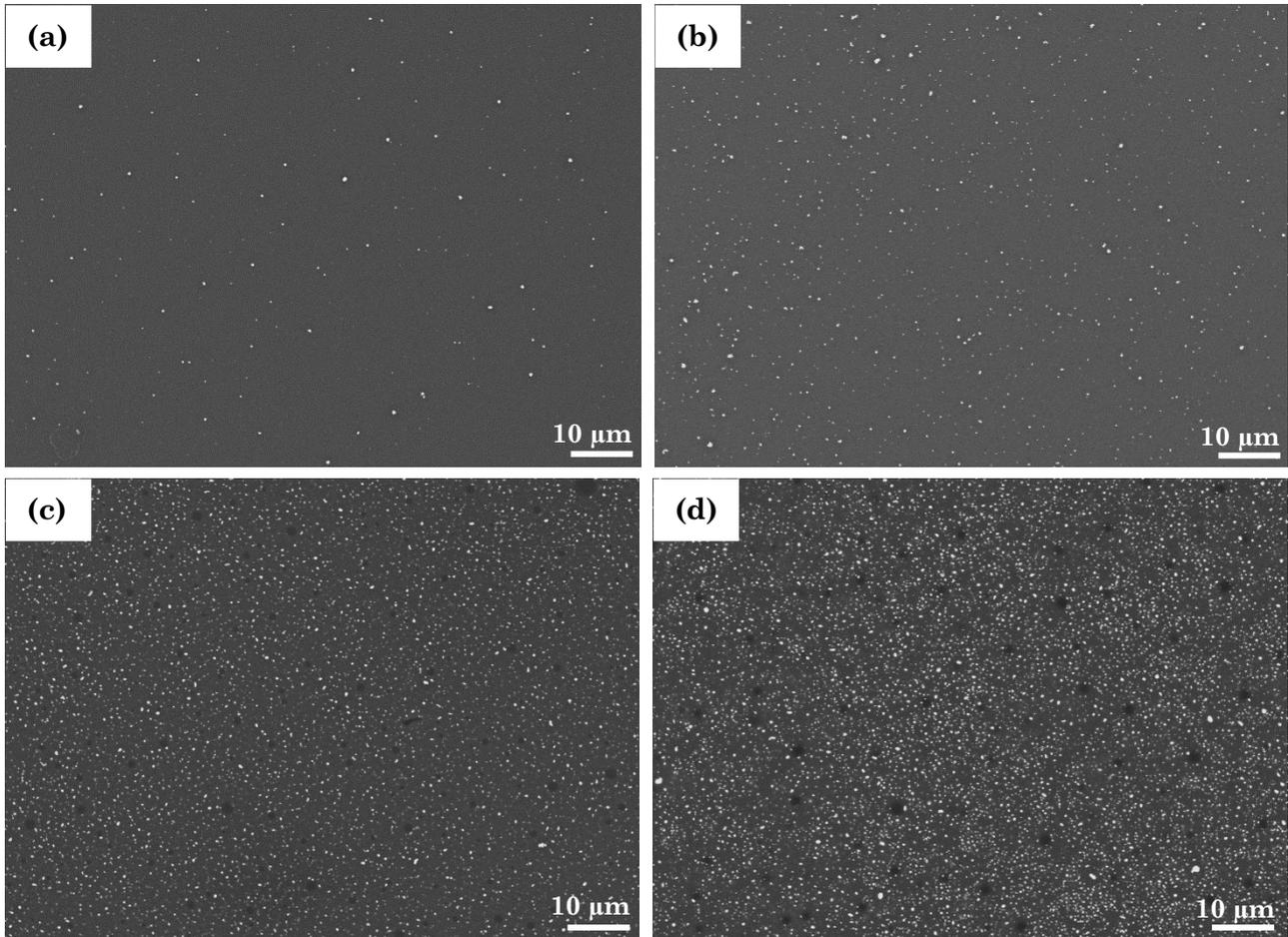


Figure 4.26 : Images de MEB des dépôts de clusters d'argent (a) Ag-PVP-1Xbis ; (b) Ag-PVP-4X ; (c) Ag-PVP-49X et (d) Ag-PVP-100X.

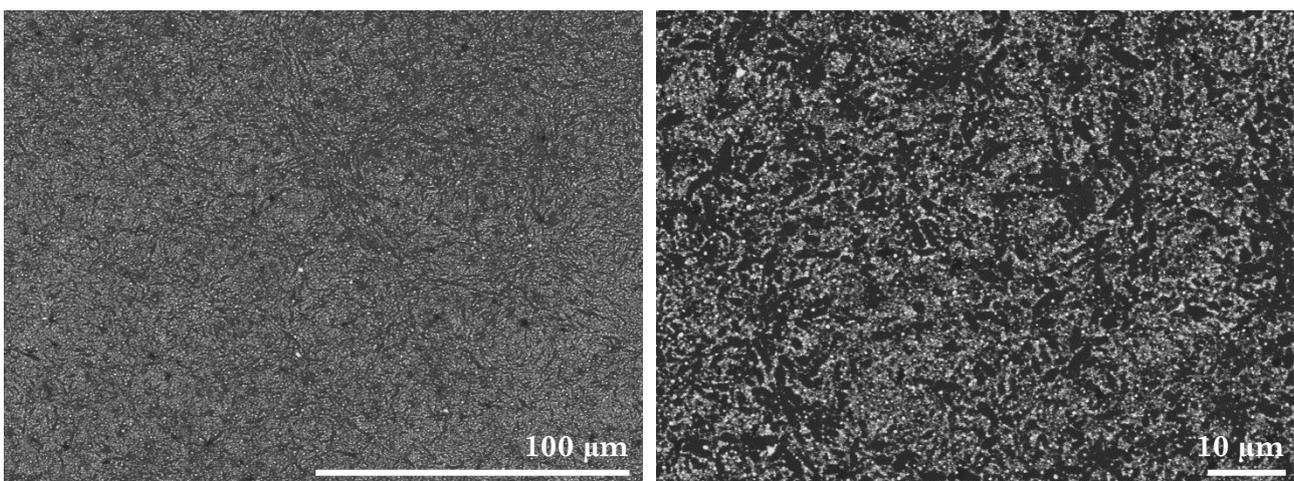


Figure 4.27 : Images de MEB du dépôt de clusters d'argent Ag-PVP-121X.

Afin d'avoir une idée plus précise de la quantité finale de clusters recouvrant les substrats et de leur organisation spatiale, les images issues de l'observation au MEB en mode électrons rétrodiffusés des surfaces ont ensuite été traitées numériquement, à l'aide du logiciel

ImageJ. Cette analyse a premièrement permis d'estimer la densité surfacique σ_f de particules présentes dans chaque dépôt final, composé de clusters d'Ag-PVP ou d'Ag-PEG. Un algorithme présent dans le logiciel utilisé permet alors de binariser les images pour identifier précisément chaque cluster présent, puis de déterminer la surface occupée par chacun d'eux pour *in fine* donner le pourcentage total de la surface étudiée recouverte par des clusters. Ces valeurs moyennes sont reportées dans le **Tableau 4.10**, en fonction du nombre initial théorique de couches de gouttes d'émulsion x utilisé pour former le dépôt. Les données présentées permettent de mettre en évidence le fait que, comme attendu, la proportion de clusters finaux déposés sur les substrats augmente avec la quantité de gouttes d'émulsion initialement déposées. Ainsi, des valeurs de σ_f aussi larges que $\approx 24\%$ peuvent être atteintes pour les dépôts initiaux les plus concentrés en gouttes, tandis que ceux correspondant théoriquement à une monocouche de gouttes présentent moins de 1% de leur surface finale recouverte par des clusters.

| x | Clusters d'Ag-PVP | Clusters d'Ag-PEG |
|-----|-------------------|-------------------|
| 1 | 0.22 ± 0.11 | - |
| | 0.34 ± 0.15 | |
| 4 | 1.25 ± 0.29 | - |
| 10 | 2.35 ± 0.34 | - |
| 19 | 4.54 ± 1.41 | - |
| 49 | 7.62 ± 1.25 | - |
| 80 | 9.24 ± 1.13 | 6.42 ± 0.99 |
| 100 | 10.99 ± 1.04 | 10.53 ± 1.03 |
| 121 | 23.76 ± 7.09 | - |

Tableau 4.10 : Valeurs expérimentales moyennes de la densité surfacique finale σ_f en clusters d'argent composant les surfaces (en %), en fonction du nombre initial théorique de couches de gouttes d'émulsion déposées x .

L'évolution de la densité surfacique finale en clusters en fonction de la quantité initiale de gouttes utilisée est en outre relativement linéaire, notamment pour les dépôts les moins concentrés (pour $1 < x < 49$), comme montré par la **Figure 4.28**. Ceci met en évidence la possibilité de pouvoir grossièrement contrôler la densité de clusters présents sur les surfaces finales à partir de la quantité d'émulsion initiale introduite. Les données présentées dans le **Tableau 4.10** mettent également en avant la bonne reproductibilité du procédé de dépôt utilisé. En effet, les deux essais de dépôt visant à introduire une monocouche de gouttes d'émulsion initiale sur le substrat ont permis d'obtenir des surfaces finales couvertes par des proportions similaires d'objets ($\approx 0.2\% - 0.3\%$). De même, les dépôts de clusters d'Ag-PVP et d'Ag-PEG réalisés avec 100 couches théoriques de gouttes d'émulsion initiale présentent tous deux des valeurs de σ_f situées autour de 10.5%-11%.

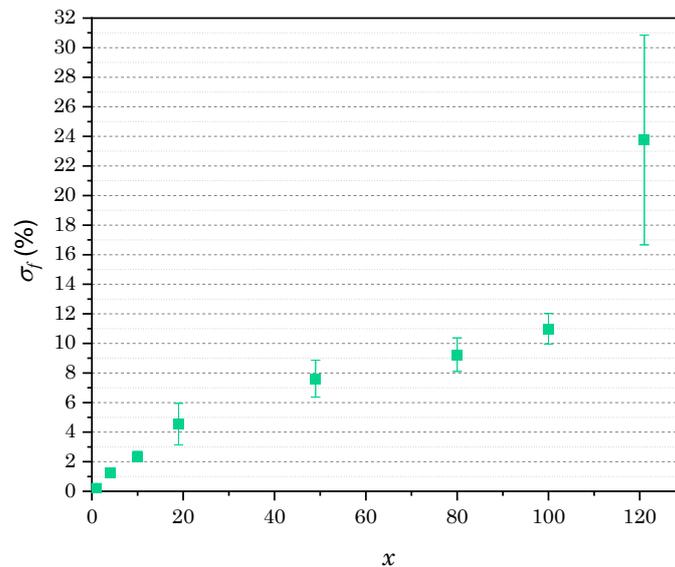


Figure 4.28 : Evolution de la densité surfacique finale en clusters des dépôts, σ_f , en fonction du nombre calculé de couches de gouttes d'émulsion initiale x .

Une deuxième analyse peut être effectuée à partir des images obtenues au MEB en mode électrons rétrodiffusés. Il s'agit dans ce cas d'estimer la « zone d'influence » de chaque cluster présent sur les surfaces et d'ainsi avoir une idée de leur degré d'organisation spatiale. Cette étude a été menée en construisant sur les images des dépôts un diagramme de Voronoï, mathématiquement calculé grâce à un algorithme du logiciel *ImageJ*. Ce diagramme vise à décomposer l'espace en un ensemble de cellules polygonales, dont les clusters sont les centres et dont les bords correspondent à un fragment de la médiatrice du segment reliant deux clusters voisins ^[1]. L'intérieur de chaque cellule comprend ainsi l'ensemble des points de l'espace plus proche du cluster situé en son centre que d'aucun autre. L'utilisation d'une telle représentation permet ainsi de visualiser l'homogénéité de la dispersion des particules sur les substrats, par l'observation de la régularité des motifs ^[1,4]. La **Figure 4.29** présente ainsi des exemples de construction de diagrammes de Voronoï sur des images issues d'observations au MEB, en mode électrons rétrodiffusés, des surfaces. L'observation de ces diagrammes permet tout d'abord de mettre en évidence un motif relativement homogène pour chacun d'eux. En effet, les cellules présentes ont des dimensions plutôt régulières pour chaque image, sans que de grandes disparités de surface ne soient nettement visibles. En revanche, une grande différence entre les surfaces moyennes de ces cellules est observable entre l'image **(a)** et l'image **(b)**. Ainsi, ces cellules paraissent beaucoup plus grandes pour le dépôt Ag-PVP-1X que pour le dépôt Ag-PVP-49X. Cette différence traduit ainsi la plus forte densité finale en clusters présents sur le substrat dans ce dernier cas, qui sont de ce fait plus proches les uns des autres. Ceci implique une réduction de leur « zone d'influence », représentée par la diminution de la taille moyenne des cellules du diagramme.

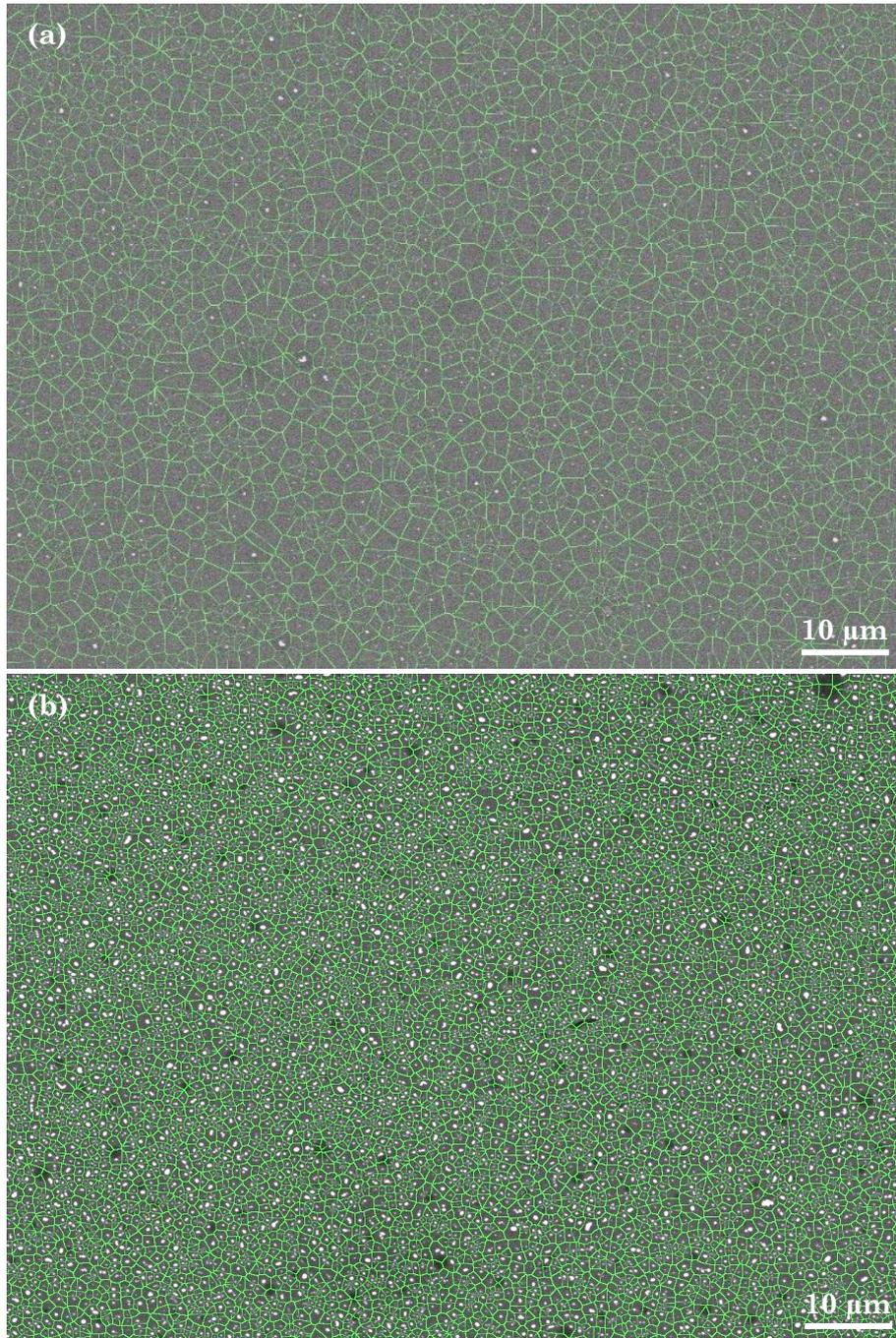


Figure 4.29 : Diagrammes de Voronoï construits sur des images issues de l'observation au MEB de (a) Ag-PVP-1X ; (b) Ag-PVP-49X.

Pour étudier de manière plus précise ces différences de taille visibles à l'œil nu entre les « zones d'influence » des clusters des différents dépôts, le calcul de la surface occupée par chaque cellule des diagrammes de Voronoï construits sur les images de MEB des surfaces (obtenues à un grossissement $\leq 2000\times$) a été effectué via l'utilisation du logiciel *ImageJ*. Ces données permettent de tracer, pour chaque image, une courbe représentant la fréquence d'occurrence des cellules de Voronoï en fonction de leur surface, qui est ensuite ajustée avec une fonction de Lorentz dont l'équation est la suivante :

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{w}{4(x-x_c)^2 + w^2} \quad (4.5)$$

où y_0 est le décalage par rapport à la ligne de base, A est l'aire sous le pic, w est la largeur à mi-hauteur de la courbe et x_c est l'abscisse du pic de la courbe. Deux exemples de ce traitement de données sont présentés en **Figure 4.30**.

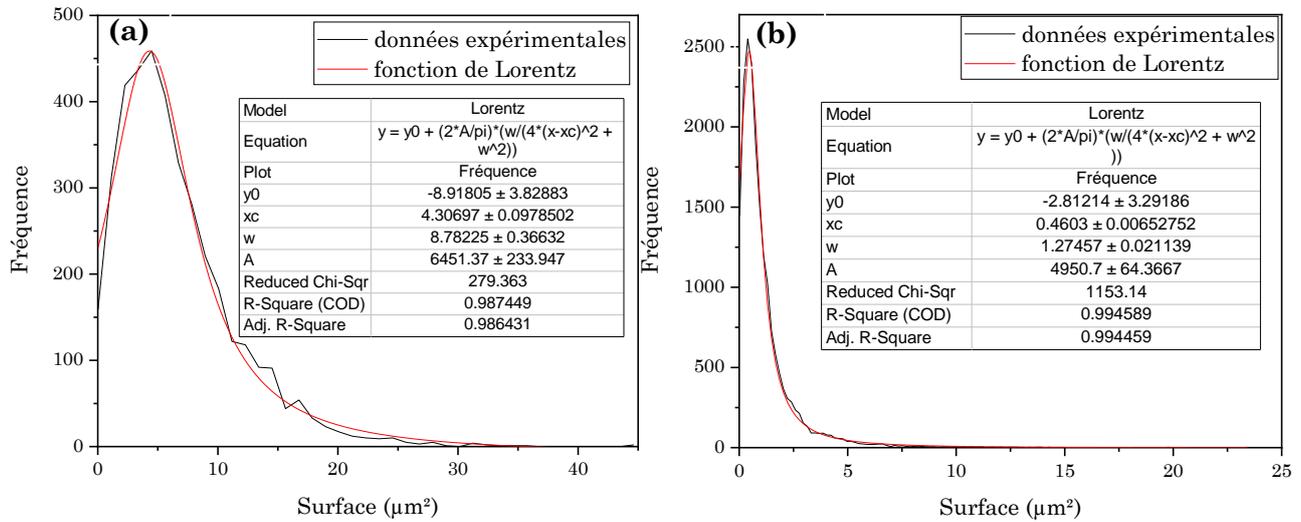


Figure 4.30 : Graphiques montrant la fréquence d'occurrence des cellules de diagrammes de Voronoï en fonction de leur surface (courbes noires), pour des images issues de l'observation par MEB du dépôt Ag-PVP-10X (a) et du dépôt Ag-PVP-121X (b). Les courbes rouges sont les fonctions de Lorentz ajustées aux données expérimentales. L'abscisse correspondant au maximum de ces courbes théoriques est $x_c = 4.31 \mu\text{m}^2$ (a) ; $x_c = 0.46 \mu\text{m}^2$ (b). Leur largeur à mi-hauteur est $w = 8.78 \mu\text{m}^2$ (a) ; $w = 1.27 \mu\text{m}^2$ (b).

Cet ajustement des données expérimentales avec une fonction de Lorentz théorique permet d'obtenir la surface de cellule la plus présente dans les diagrammes, correspondant à x_c . De même, la largeur à mi-hauteur w de la fonction de Lorentz représente la largeur de la distribution de taille des cellules de Voronoï et permet donc d'estimer le degré d'homogénéité des « zones d'influence » des clusters. Par la suite, ces valeurs de x_c et de w , déterminées pour chaque image, ont été moyennées à l'échelle d'un dépôt, afin d'obtenir une estimation globale de son organisation et de sa régularité. Les résultats de cette étude sont présentés dans la **Figure 4.31**, qui présente les valeurs moyennes de x_c et de w déterminées pour chaque dépôt.

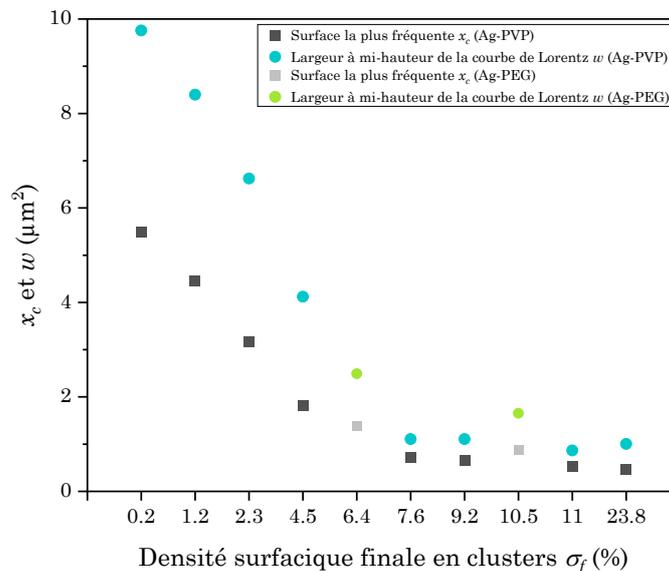


Figure 4.31 : Evolution de la surface la plus fréquente des cellules des diagrammes de Voronoï construits sur les images de MEB des dépôts, et de leur distribution de taille représentée par la largeur à mi-hauteur des courbes de Lorentz associées aux données expérimentales, en fonction de la densité surfacique finale σ_f des dépôts de clusters d'Ag-PVP et d'Ag-PEG.

Les données présentées montrent premièrement une forte diminution de la surface occupée le plus fréquemment par les cellules des diagrammes de Voronoï au fur et à mesure que la densité surfacique en clusters des dépôts augmente, pour une gamme de σ_f comprise entre 0.2% et 7.6%. Cette diminution de la « zone d'influence » des clusters est accompagnée par une diminution de leur dispersité de taille, représentée dans la **Figure 4.31** par une diminution de la largeur à mi-hauteur des courbes de Lorentz ajustées aux données expérimentales. Ainsi, quand la concentration finale en clusters augmente, ces derniers se trouvent plus proches les uns des autres, ce qui diminue l'espace libre disponible autour d'eux et provoque donc la diminution de leur « zone d'influence ». Cependant, ils parviennent à maintenir une organisation homogène puisque la distribution de tailles des cellules diminue également. Cette homogénéité semble même s'accroître lorsque les dépôts contiennent une densité finale en clusters $\sigma_f \geq 7.6\%$, ce qui montre leur capacité à s'organiser de manière compacte tout en maintenant une distance relativement régulière entre eux. Toutefois, pour les dépôts de clusters dont la densité finale est supérieure à 7.6%, un plateau, où les valeurs de x_c et w sont faibles mais similaires pour chaque dépôt, apparaît. Cette similarité peut être attribuée à la limite de résolution de l'algorithme permettant de tracer les diagrammes de Voronoï sur les images de MEB : lorsque la concentration finale en particules augmente, leur proximité grandissante ne permet certainement plus au logiciel utilisé de les distinguer au sein de deux cellules différentes du diagramme. De manière générale, l'évolution des paramètres x_c et w présentée dans la **Figure 4.31** montre finalement que lorsque la concentration en clusters augmente, ces derniers peuvent se rapprocher mais qu'une répulsion effective permet de maintenir entre eux une distance qui devient de plus en plus régulière.

IV.3.2.3. Analyse des clusters individuels

L'étude ici réalisée vise à vérifier que les objets créés à l'issue des essais de dépôts correspondent bien à des clusters de nanoparticules plasmoniques, pouvant agir comme des résonateurs optiques. Ainsi, une étude des surfaces à l'aide d'un microscope électronique à balayage de plus haute résolution et fonctionnant en mode électrons secondaires a premièrement été effectuée. Celle-ci permet d'avoir une vision plus détaillée des objets élaborés, comme le montre la **Figure 4.32**. Ces images permettent de confirmer que les objets synthétisés correspondent bien aux clusters attendus, constitués de nanoparticules assemblées de manière compacte. Par ailleurs, ces clusters apparaissent similaires à ceux élaborés en dispersion et décrits dans le chapitre III, en termes de dimensions, de forme et de structuration externe. Il semblerait donc, à première vue, que la méthode de dépôt « deux-en-un » préserve les avantages

du procédé d'auto-assemblage dans des gouttes d'émulsion pour élaborer des agrégats contrôlés de nanoparticules.

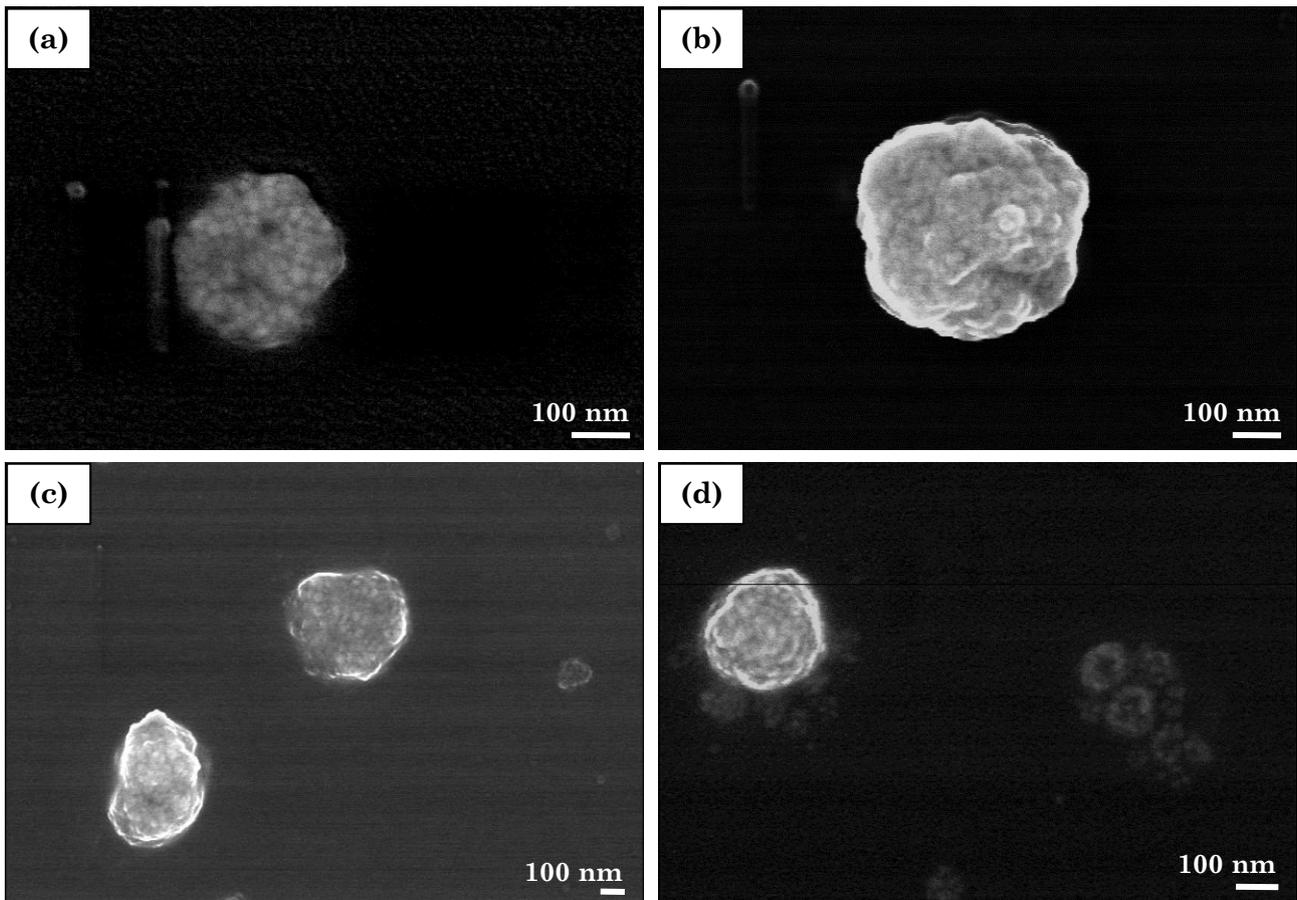


Figure 4.32 : Images issues de l'observation au MEB de plus haute résolution et en mode électrons secondaires de clusters individuels de nanoparticules d'argent présents dans les dépôts Ag-PVP-10X (a) et Ag-PVP-1Xbis (b-d).

Afin d'aller plus loin dans l'étude de ces objets et de confirmer de manière plus définitive cette hypothèse, les clusters des différents dépôts réalisés ont été redispersés dans du dodécane. Ces clusters en dispersion ont ainsi pu être analysés à l'aide des techniques de caractérisation présentées dans le Chapitre III (DLS, TEM, SAXS, spectroscopie UV-visible et SLS) pour déterminer leurs propriétés physiques et optiques.

Les analyses de diffusion dynamique de la lumière réalisées sur ces objets ont ainsi pu mettre en évidence la formation de particules sub-longueur d'onde, comme le montre la **Figure 4.33**. En effet, leurs rayons hydrodynamiques moyens se situent globalement entre 70 nm et 260 nm, avec des écarts-types situés entre 0.02 et 0.14. En outre, la proportion de « petits clusters », possédant un rayon hydrodynamique moyen inférieur à 100 nm, est ici importante et plus grande que dans le cas des clusters élaborés en dispersion. Ces plus petites dimensions peuvent probablement s'expliquer par le procédé d'évaporation utilisé, qui dans le cas de la fabrication de dépôts utilise une légère augmentation de la température ($T = 40^{\circ}\text{C}$) pour accélérer le processus de séchage complet des émulsions. Cette température, en plus de la

présence d'une pression relativement faible, permet d'obtenir une évaporation de la phase aqueuse plus efficace, ce qui permet d'obtenir des clusters finaux plus petits et plus denses.

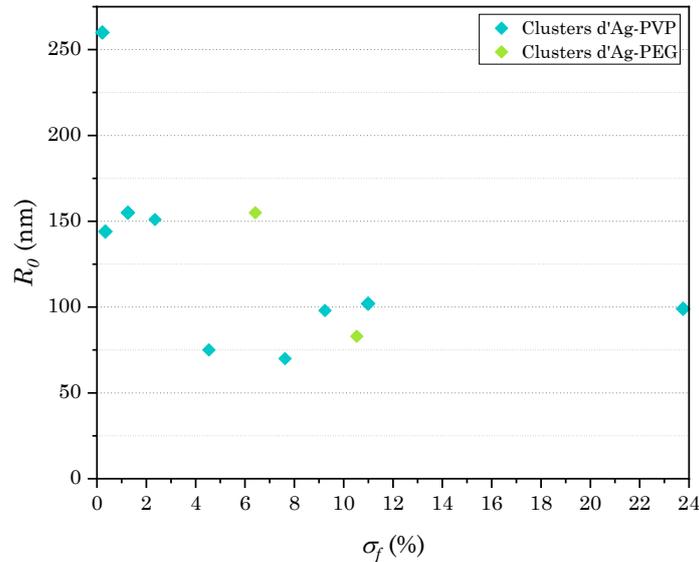


Figure 4.33 : Evolution du rayon hydrodynamique moyen R_0 des clusters élaborés par le procédé de dépôt, mesuré en DLS, en fonction de la densité finale en cluster des surfaces desquelles ils ont été extraits.

Par ailleurs, une légère tendance à la diminution de la taille moyenne des clusters avec l'augmentation de leur concentration sur le substrat est observée, jusqu'au moment où σ_f devient supérieur à 8% et où la gamme de rayon hydrodynamiques moyens mesurés atteint un plateau situé autour de $R_0 = 90$ nm.

Les observations au MET de ces clusters redispersés dans du dodécane ont également permis de confirmer leur géométrie sphérique et la présence apparente d'une structuration et d'une relativement forte compacité des nanoparticules qui les constituent. Les images **(a-d)** de la **Figure 4.34** illustrent ainsi la présence de clusters pour lesquels l'auto-assemblage des nanosphères d'argent semble avoir été efficace. En revanche, certaines dispersions de clusters présentent également des éléments non désirés, tels que des agrégats de forme aléatoire, des nanoparticules isolées ou des nappes de polymères, comme montré par les images **(e)** et **(f)**. Il est donc possible, pour certains dépôts, de retrouver les inconvénients de l'usage du tensioactif DOWSIL 5225C, déjà observés lors de l'élaboration de clusters en dispersion. En effet, les plages grises observées sur ces images correspondent sans doute à une fraction de molécules de tensioactif s'étant agglomérées et engluant les clusters. Il peut également s'agir d'amas de chaînes libres de ligand (PVP ou PEG), toujours présent en excès malgré le lavage des dispersions initiales de nanoparticules d'argent. De même, des interactions non désirées entre les molécules de tensioactif et les nanoparticules d'argent, ayant provoqué leur sortie des gouttes ou la déstabilisation de ces dernières, ne sont pas à exclure.

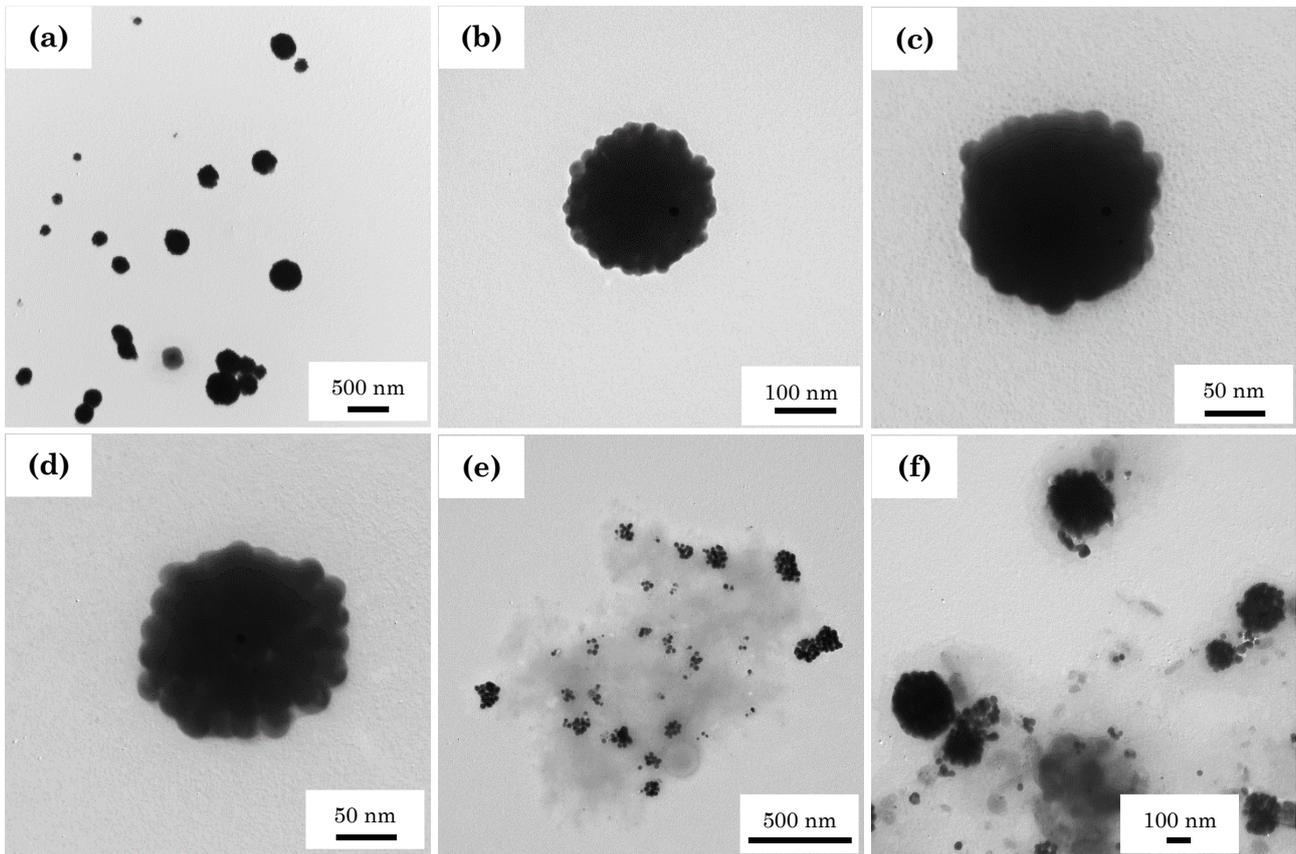


Figure 4.34 : Images issues de l'observation au MET de clusters d'argent issus de la remise en dispersion des dépôts finaux (a-b) Ag-PVP-19X ; (c-d) Ag-PEG-800-80X ; (e) Ag-PVP-1X ; (f) Ag-PVP-4X.

L'apparente bonne organisation des nanoparticules d'argent à l'intérieur des clusters formés par la méthode de dépôt, observée de manière générale en MET, a par la suite été vérifiée grâce à une étude de ces clusters en SAXS. Les résultats de cette analyse sont donnés en **Figure 4.35**.

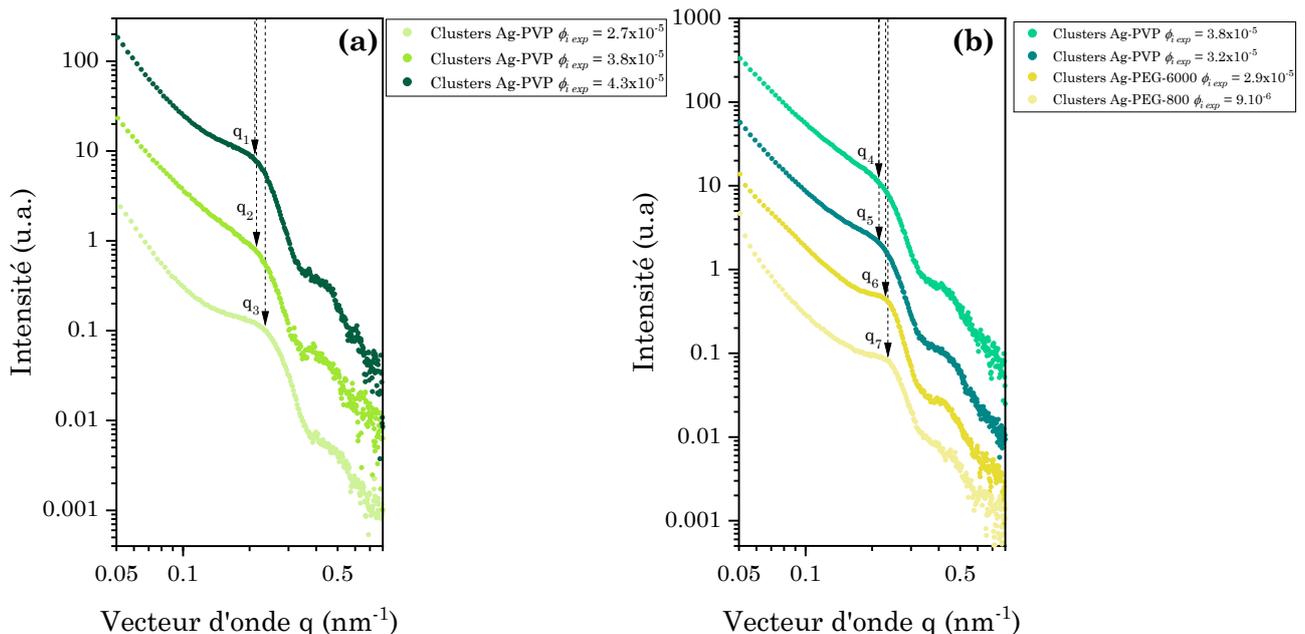


Figure 4.35 : Spectres SAXS de clusters d'argent issus de la remise en dispersion de dépôts et élaborés à partir d'émulsions formulées avec différentes fractions volumiques initiales en nanoparticules d'Ag dans la phase aqueuse : (a) 2.7×10^{-5} (points verts très clairs), 3.8×10^{-5} (points verts clairs) et 4.3×10^{-5} (points verts foncés) ; (b) 3.8×10^{-5} (points verts), 3.2×10^{-5} (points verts foncés), 2.9×10^{-5} (points jaunes) et 9.10^{-6} (points jaunes clairs). Les courbes ont été décalées verticalement pour plus de clarté.

Les résultats présentés dans la **Figure 4.35** concernent les dépôts contenant une densité surfacique finale en clusters $\sigma_f \geq 4.5\%$, les autres n'ayant pas pu être étudiés grâce à cette méthode en raison de leur trop faible concentration. Les données enregistrées en SAXS permettent tout d'abord de mettre en avant la présence systématique d'un pic du facteur de structure pour les dispersions de clusters analysées, dont la position est indiquée sur la **Figure 4.35** par les annotations « q_n ». La présence de ces pics de structure montre ainsi l'existence d'une corrélation entre les positions des nanoparticules à l'intérieur des clusters étudiés, et donc la formation d'une certaine organisation au sein de ces derniers. Il apparait donc que le procédé de dépôt « deux-en-un » permet de maintenir l'efficacité de l'auto-assemblage des nanoparticules. En outre, la position des pics de structure observés dans la **Figure 4.35** permet d'estimer la densité finale en nanoparticules des clusters étudiés. Ces données, entre autres, sont présentées dans le **Tableau 4.11**.

| Dépôt | Ligand | $\Phi_{i\ exp}$ | $\Phi_{f\ exp}$ | $R_{h\ clusters}$ (nm) | N_{NPs} |
|------------------|----------|----------------------|-----------------|-------------------------|-----------|
| Ag-PEG-800-80X | PEG-800 | 9×10^{-6} | 0.47 ± 0.02 | 155 ($\sigma = 0.12$) | 1009 |
| Ag-PEG-6000-100X | PEG-6000 | 2.9×10^{-5} | 0.43 ± 0.01 | 83 ($\sigma = 0.07$) | 144 |
| Ag-PVP-19X | PVP | 2.7×10^{-5} | 0.38 ± 0.02 | 75 ($\sigma = 0.07$) | 117 |
| Ag-PVP-100X | PVP | 3.2×10^{-5} | 0.35 ± 0.01 | 102 ($\sigma = 0.08$) | 217 |
| Ag-PVP-49X | PVP | 3.8×10^{-5} | 0.35 ± 0.02 | 70 ($\sigma = 0.07$) | 70 |
| Ag-PVP-80X | PVP | 3.8×10^{-5} | 0.35 ± 0.03 | 98 ($\sigma = 0.08$) | 191 |
| Ag-PVP-121X | PVP | 4.3×10^{-5} | 0.34 ± 0.01 | 99 ($\sigma = 0.14$) | 189 |

Tableau 4.11 : Valeurs expérimentales de la fraction volumique finale d'argent $\Phi_{f\ exp}$ dans les clusters, de leur rayon hydrodynamique moyen $R_{h\ clusters}$ et du nombre de nanoparticules qui les constituent N_{NPs} en fonction de la fraction volumique initiale de nanoparticules d'argent présente dans la phase aqueuse de l'émulsion $\Phi_{i\ exp}$ et de la nature et de la longueur de leur ligand.

En ce qui concerne les clusters d'Ag-PVP, l'observation des données du **Tableau 4.11** montre que l'ensemble des résonateurs synthétisés présente une densité finale en nanoparticules similaire, située entre 34% et 38%, relativement constante quelles que soient les valeurs de $\Phi_{i\ exp}$ ou de $R_{h\ clusters}$. En ce qui concerne les clusters d'Ag-PEG élaborés en dépôt, les données du **Tableau 4.11** montrent encore une fois l'importance du rôle joué par la longueur des chaînes de ligand entourant les nanoparticules sur la densité finale des clusters, qui est ici toujours élevée. En effet, les clusters élaborés avec des nanoparticules recouvertes des plus courtes molécules de PEG (Ag-PEG-800) sont légèrement plus denses que ceux créés à partir de nanoparticules stabilisées par de plus longues chaînes (Ag-PEG-6000), car la distance moyenne séparant deux nanoparticules voisines au sein des clusters est alors réduite. Cette évolution était attendue au vu des résultats obtenus dans la partie 4.2 du Chapitre III. Par ailleurs,

l'étude de l'étalement des pics des facteurs de structure présentés dans la **Figure 4.35** permet à nouveau de montrer que les clusters élaborés avec des nanoparticules d'Ag-PEG semblent bénéficier d'une meilleure organisation interne que les clusters d'Ag-PVP.

Les propriétés optiques des clusters synthétisés par le procédé de dépôt ont également été sondées, tout d'abord par des analyses de spectroscopie d'absorbance UV-visible. Les résultats, dont des exemples sont présentés en **Figure 4.36**, montrent la présence quasi systématique de trois pics ou bosses dans les spectres d'absorbance des clusters. Ces derniers correspondent aux modes de résonance des clusters d'argent déjà décrits dans le Chapitre III. Un premier pic de résonance, situé à une longueur d'onde proche de 410 nm, est ainsi identifiable sur chaque spectre et peut être attribué à la résonance quadripolaire électrique des clusters. Ce pic de résonance contient également une première contribution de leur mode de résonance dipolaire électrique. Une deuxième bosse, globalement localisée dans la gamme $440 \text{ nm} < \lambda < 580 \text{ nm}$ (sa position exacte varie selon les clusters), est ensuite observable dans chaque spectre de la **Figure 4.36** et correspond au mode de résonance dipolaire électrique des clusters. Finalement, une dernière bosse de résonance, localisée aux plus grandes longueurs d'onde, est présente sur les spectres, bien que plus ou moins visible selon les résonateurs. Elle apparaît par exemple, de façon claire, à partir de 550 nm pour les dépôts Ag-PVP-19X et Ag-PVP-121X, et correspond au mode de résonance dipolaire magnétique des clusters. Ainsi, les résonateurs élaborés par la méthode de dépôt présentent des caractéristiques optiques semblables à celles des résonateurs synthétisés en dispersion. Particulièrement, la plupart d'entre eux possède une résonance dipolaire magnétique visible sur les spectres d'absorbance UV-visible. En conséquence, ils devraient donc aussi partager avec les clusters détaillés dans le Chapitre III leur capacité à agir comme des résonateurs de Huygens, diffusant la lumière fortement et quasi uniquement vers l'avant.

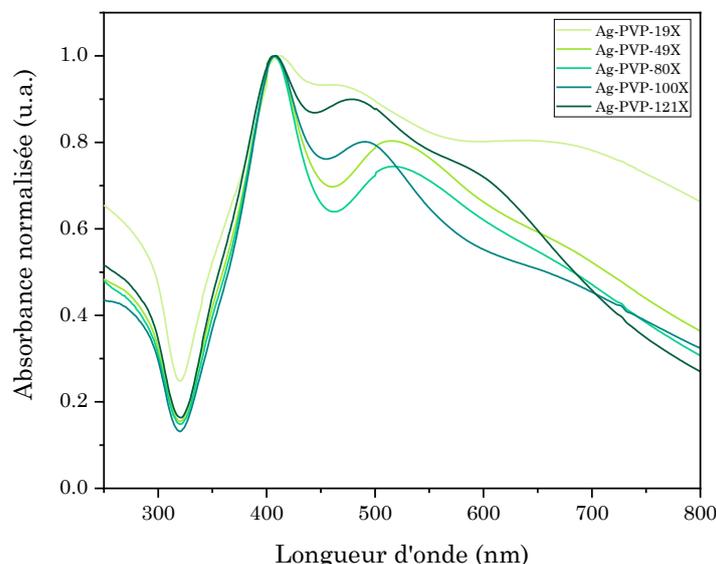


Figure 4.36 : Spectres d'absorbance UV-visible normalisée de clusters issus de la remise en dispersion des dépôts Ag-PVP-19X, Ag-PVP-49X, Ag-PVP-80X, Ag-PVP-100X et Ag-PVP-121X.

Ceci a été évalué par des analyses de SLS résolue en polarisation et en angle, visant notamment à sonder l’aspect directionnel de leur diffusion de lumière, dont des résultats sont présentés en **Figures 4.37** et **4.38**. La première est un graphique polaire représentant la section efficace de diffusion totale et normalisée de la lumière, $\sigma_{VV} + \sigma_{VH}$, des clusters Ag-PVP-19X, Ag-PVP-49X, Ag-PVP-80X, Ag-PVP-100X et Ag-PVP-121X en fonction de l’angle de diffusion θ , tracée à la longueur d’onde associée au chevauchement maximal en amplitude de leurs sections efficaces différentielles de diffusion σ_{VH} et σ_{VV} (ces termes sont définis dans la partie 5.1 du Chapitre III). La seconde correspond à des graphiques colorés représentant $\sigma_{VV} + \sigma_{VH}$ pour les clusters Ag-PVP-19X et Ag-PVP-121X en fonction de θ et de la longueur d’onde.

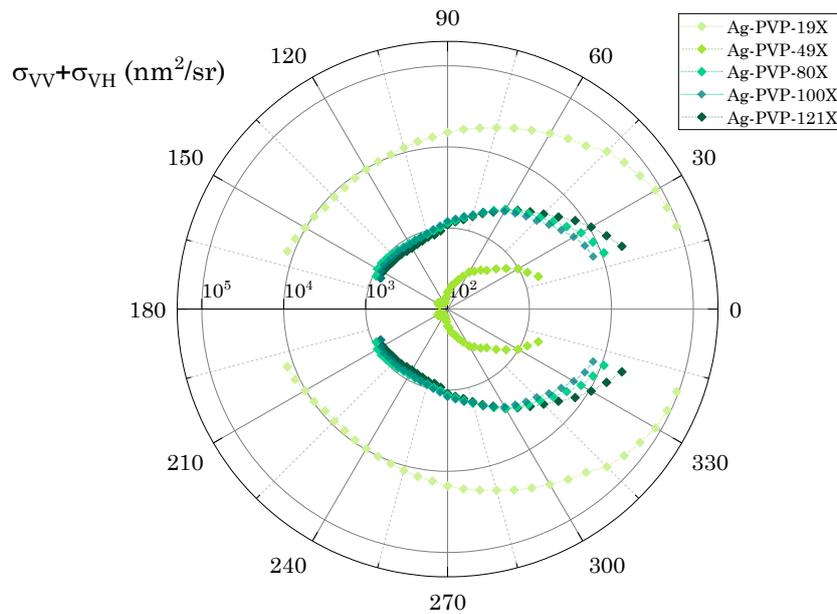


Figure 4.37 : Graphique polaire logarithmique de la section efficace de diffusion totale et normalisée $\sigma_{VV} + \sigma_{VH}$ de clusters d’argent issus de dépôts en fonction de l’angle de diffusion θ et à la longueur d’onde λ correspondant à la valeur maximale du chevauchement en amplitudes de leurs sections efficaces différentielles de diffusion σ_{VH} et σ_{VV} : $\lambda = 677$ nm (Ag-PVP-19X), 714 nm (Ag-PVP-49X), 717 nm (Ag-PVP-80X), 727 nm (Ag-PVP-100X), 643 nm (Ag-PVP-121X). Les lignes en pointillés sont des guides pour l’œil. L’échelle radiale est en nm^2/sr où sr = stéradians. Les mesures expérimentales n’ont été faites que pour les valeurs de $\theta > 0$ mais il a été supposé que $\sigma_{VV} + \sigma_{VH}(\theta) = \sigma_{VV} + \sigma_{VH}(-\theta)$.

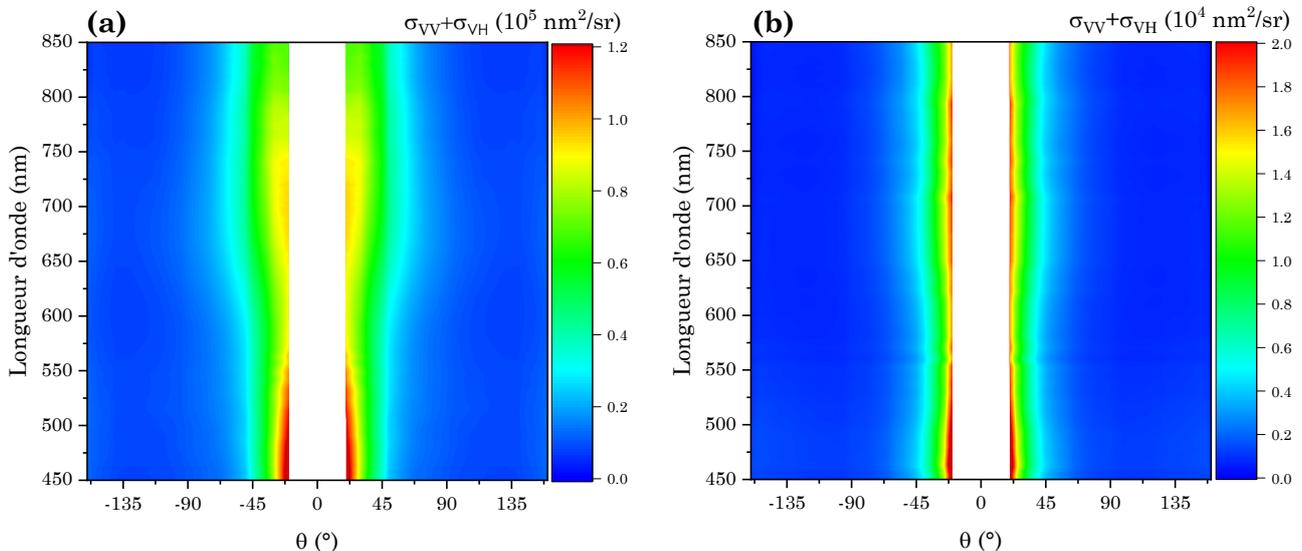


Figure 4.38 : Motifs de diffusion expérimentaux représentant les valeurs de $\sigma_{VV} + \sigma_{VH}$ en fonction de l’angle de diffusion θ et de la longueur d’onde λ pour : (a) clusters du dépôt Ag-PVP-19X ; (b) clusters du dépôt Ag-PVP-121X. Les mesures n’ont été faites que pour les valeurs positives de θ mais il a été supposé que $\sigma_{VV} + \sigma_{VH}(\theta) = \sigma_{VV} + \sigma_{VH}(-\theta)$. L’échelle de couleurs est en nm^2/sr où sr = stéradians.

Les résultats des analyses de SLS résolue en polarisation et en angle effectuées sur les clusters issus des dépôts remis en dispersion indiquent qu'ils sont effectivement capables d'agir comme des résonateurs de Huygens sur une gamme étendue de longueurs d'onde qui peut, comme montré dans l'exemple de la **Figure 4.38 (b)**, couvrir l'ensemble du spectre du visible. En effet, cette étude a montré que tous les clusters issus de dépôts diffusent la lumière de manière directionnelle, l'émettant fortement et de manière privilégiée vers l'avant ($\theta < 35^\circ$). D'ailleurs, les valeurs estimées de leur facteur d'asymétrie de la diffusion g , défini dans la partie 5.2 du Chapitre III, sont toutes positives et comprises entre 0.24 et 0.52 sur l'ensemble du domaine du visible, comme le montre la **Figure 4.39**. Le procédé de dépôt utilisé a ainsi permis de créer des clusters correspondant à des méta-résonateurs, partageant les propriétés géométriques et optiques originales associées aux clusters réalisés en dispersion.

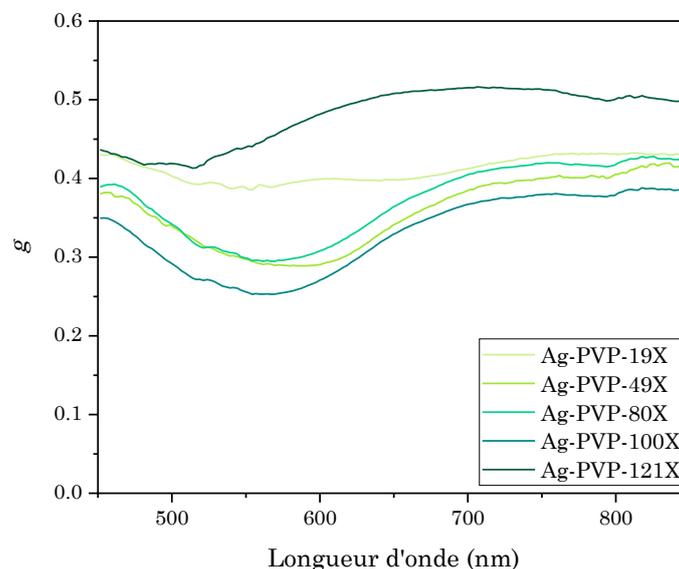


Figure 4.39 : Évolution du paramètre d'asymétrie de la diffusion g en fonction de la longueur d'onde pour différentes dispersions de clusters synthétisés par la voie du séchage d'un dépôt d'émulsion.

IV.3.2.4. Caractérisation optique des films 2D de résonateurs

Les propriétés optiques des surfaces composées de tels résonateurs, arrangés de manière relativement homogène en un film 2D sur le substrat, ont ensuite été analysées. Pour cela, une étude des surfaces par microspectrophotométrie UV-visible a été réalisée, permettant de déterminer leurs propriétés de transmittance T et de réflectance R , normalisées par celles du substrat (une lamelle de verre nue). De ces analyses ont ensuite pu être déduites les propriétés d'absorbance A des dépôts de clusters, puisque $A = 1 - T - R$. Certains des résultats de cette étude sont donnés dans la **Figure 4.40**, représentant les valeurs d'absorbance, normalisées par le substrat, de dépôts de résonateurs optiques en fonction de la longueur d'onde, pour différentes densités surfaciques finales en clusters.

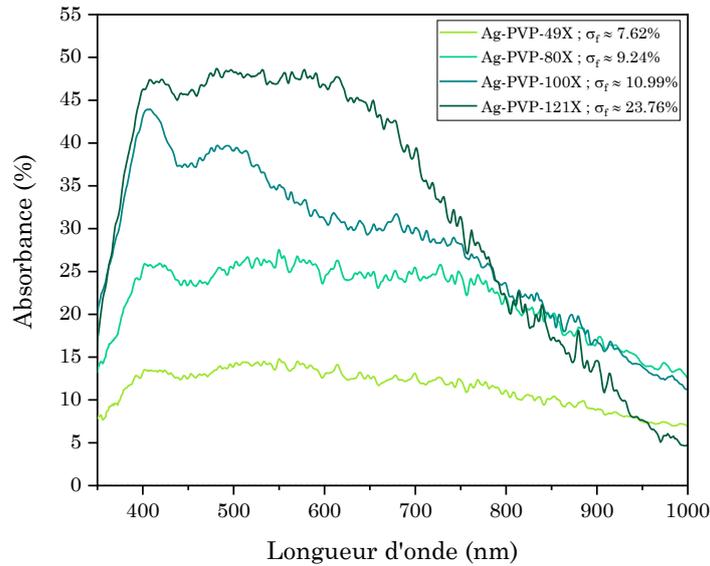


Figure 4.40 : Spectres d'absorbance normalisée par le substrat de dépôts de clusters d'argent de différentes densités surfaciques finales en résonateurs optiques, obtenus par microspectrophotométrie UV-visible-proche IR.

Les données présentées dans la **Figure 4.40** permettent de montrer que l'ensemble des surfaces finales étudiées présente une forte interaction avec la lumière incidente dans la région spectrale étudiée, essentiellement située dans le domaine du visible (350 – 1000 nm), se traduisant par des valeurs d'absorbance relativement importantes. En effet, chacun de ces dépôts présente un spectre dont l'absorbance maximale est supérieure à 10% et peut même dépasser 50% pour la surface la plus dense en clusters ($\sigma_f \approx 24\%$). Par ailleurs, ces valeurs d'absorbance augmentent au fur et à mesure que la concentration en clusters sur les substrats augmente, bien que cette évolution ne soit pas proportionnelle aux valeurs de densité surfacique expérimentales relevées. Toutefois, ces dernières peuvent présenter une marge d'erreur importante, comme montré par la **Figure 4.28**, et doivent être prises avec précaution. Globalement, il apparaît donc que plus la concentration en résonateurs optiques augmente sur les surfaces et plus l'interaction entre celles-ci et la lumière incidente est forte.

Cette tendance a été vérifiée par le calcul de l'efficacité d'extinction des surfaces analysées. Les résultats de transmittance normalisés par le substrat présentés en **Figure 4.41 (a)** sont pour cela traduits en termes d'efficacités d'extinction expérimentales $Q_{e\ exp, surf}(\lambda)$, estimées selon l'équation suivante :

$$Q_{e\ exp, surf}(\lambda) = \frac{1-T(\lambda)}{\sigma_f} \quad (4.6)$$

où $T(\lambda)$ correspond à la transmittance des surfaces et σ_f à leur densité surfacique en clusters. Il s'agit donc ici de prendre en compte l'impact de la concentration en clusters des dépôts sur l'intensité de leurs interactions avec la lumière, en se plaçant dans l'approximation d'un régime

dilué de résonateurs. Les données issues de cette estimation de l'efficacité d'extinction des surfaces, en fonction de la longueur d'onde, sont représentées dans la **Figure 4.41 (b)**.

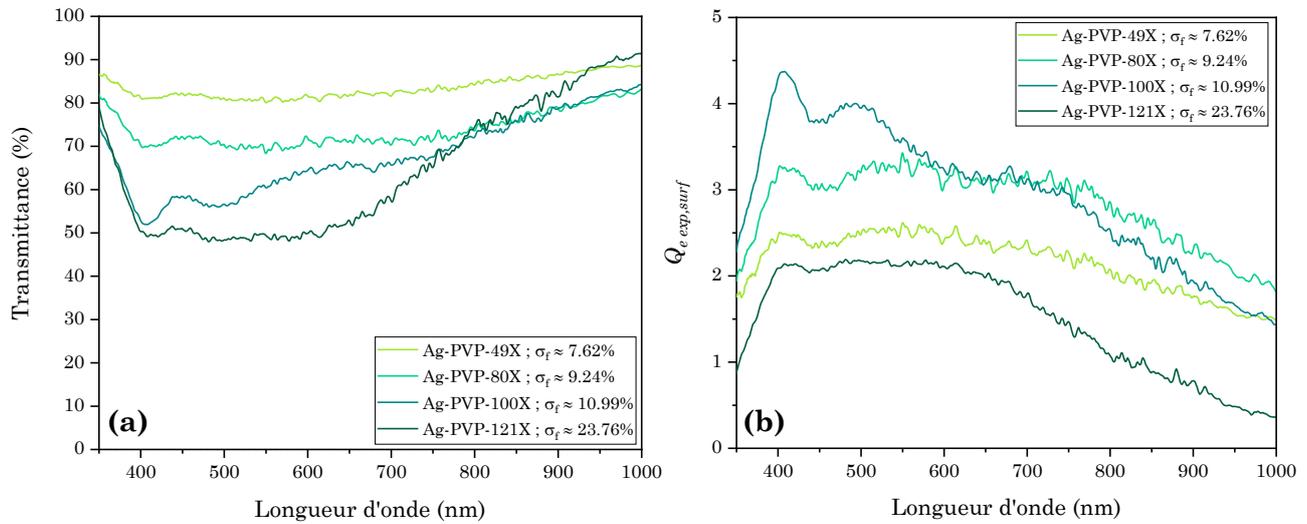


Figure 4.41 : (a) Spectres de transmittance normalisée par le substrat de dépôts de clusters d'argent de différentes densités surfaciques finales en résonateurs optiques, obtenus par microspectrophotométrie UV-visible-proche IR ; (b) Graphique représentant les valeurs d'efficacité d'extinction expérimentales $Q_{e,exp,surf}$ de ces mêmes dépôts, en fonction de la longueur d'onde.

Les données présentées dans la **Figure 4.41 (a)** montrent que la transmittance des surfaces diminue au fur et à mesure que leur densité surfacique en clusters augmente. Ainsi, comme montré par la **Figure 4.40**, les dépôts contenant la plus grande concentration en résonateurs optiques interagissent de manière plus forte avec la lumière incidente et en absorbent une très grande partie. En outre, la **Figure 4.41 (b)** montre que toutes les surfaces étudiées possèdent une efficacité d'extinction expérimentale importante sur la gamme de longueurs d'onde du visible (400 nm – 800 nm). En effet, les valeurs de $Q_{e,exp,surf}$ des dépôts y sont toujours supérieures à 1, et globalement comprises entre 2 et 4.5 sur une large partie de ce domaine spectral (400 – 650 nm), ce qui montre leur forte efficacité à interagir avec la lumière incidente. De même, l'efficacité d'extinction expérimentale des surfaces semble, tout comme leur absorbance, être liée à leur densité surfacique finale en clusters puisqu'elle augmente globalement lorsque σ_f augmente. Toutefois, le dépôt Ag-PVP-121X présente les valeurs de $Q_{e,exp,surf}$ les plus faibles, alors qu'il correspond à la surface finale la plus dense en résonateurs optiques.

Par ailleurs, les propriétés d'absorption des surfaces présentées ci-dessus et des objets individuels dont elles sont constituées ont été mises en parallèle. Tout d'abord, l'allure des courbes d'absorbance UV-visible des surfaces présentées en **Figure 4.40** a été comparée à celle des courbes d'absorbance UV-visible des clusters individuels qui les composent. Cette mise en parallèle a alors permis de retrouver sur les spectres d'absorbance des réseaux 2D de clusters les différents modes de résonance observés dans les spectres d'absorbance des dispersions de

résonateurs. En effet, les signaux obtenus à partir des surfaces présentent généralement deux voire trois pics/bosses, dont les positions en longueur d'onde correspondent à celles des réponses optiques de leurs clusters remis en dispersion, comme le montre l'exemple de la **Figure 4.42**.

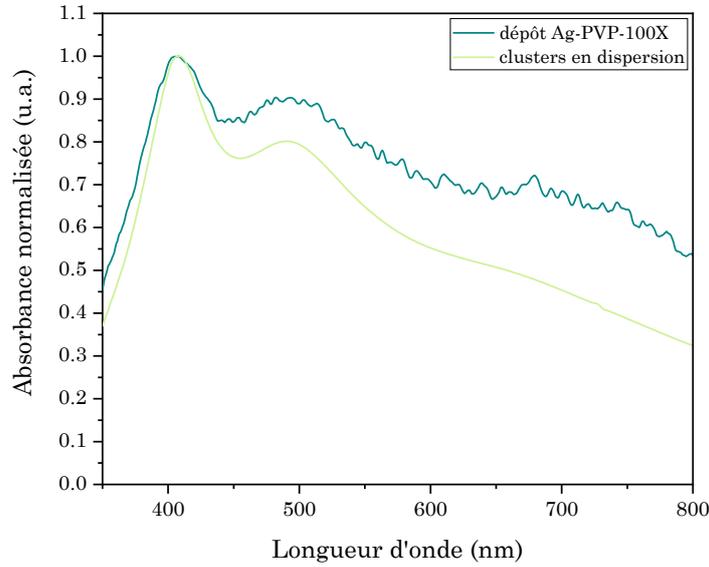


Figure 4.42 : Comparaison du spectre d'absorbance UV-visible-proche IR normalisée du dépôt Ag-PVP-100X obtenu par microspectrophotométrie et du spectre d'absorbance UV-visible normalisée des clusters individuels de ce dépôt remis en dispersion.

La même attribution de ces modes de résonance, identifiés dans les réponses des clusters individuels, peut être effectuée pour les surfaces. Pour l'exemple présenté en **Figure 4.42**, un mode de résonance quadripolaire électrique est ainsi présent vers 410 nm, contenant également une contribution du mode de résonance dipolaire électrique des clusters du dépôt, majoritairement représenté par la bosse située entre 440 nm et 580 nm. Un mode de résonance dipolaire magnétique apparaît finalement aux plus grandes longueurs d'onde. Ainsi, les surfaces obtenues présentent des modes d'interaction avec la lumière similaires à ceux des clusters individuels qui les composent.

Les valeurs de $Q_{e\ exp, surf}(\lambda)$ des surfaces ont également été comparées avec les valeurs d'efficacité d'extinction expérimentales de leurs clusters redispersés, $Q_{e\ exp, cl}(\lambda)$. Ces données sont estimées à partir des valeurs d'absorbance obtenues lors de leur analyse par spectroscopie UV-visible, selon l'équation suivante :

$$Q_{e\ exp, cl}(\lambda) = \frac{A(\lambda)}{C_{cl} \cdot l} \cdot \frac{1}{\pi \cdot R_{cl}^2} \quad (4.7)$$

où $A(\lambda)$ est l'absorbance des clusters, C_{cl} est la concentration des clusters en suspension (en particules.L⁻¹, déterminée à partir d'analyses par ICP-OES comme expliqué dans la partie 5.2 du Chapitre III), l est la largeur de la cuve d'analyse et R_{cl} est le rayon hydrodynamique moyen d'un cluster (déterminé à partir de leur analyse par DLS). Les valeurs de $Q_{e\ exp, cl}$ obtenues pour

les dispersions de clusters individuels issus des surfaces étudiées dans la **Figure 4.41** sont présentées, en fonction de la longueur d'onde, en **Figure 4.43**.

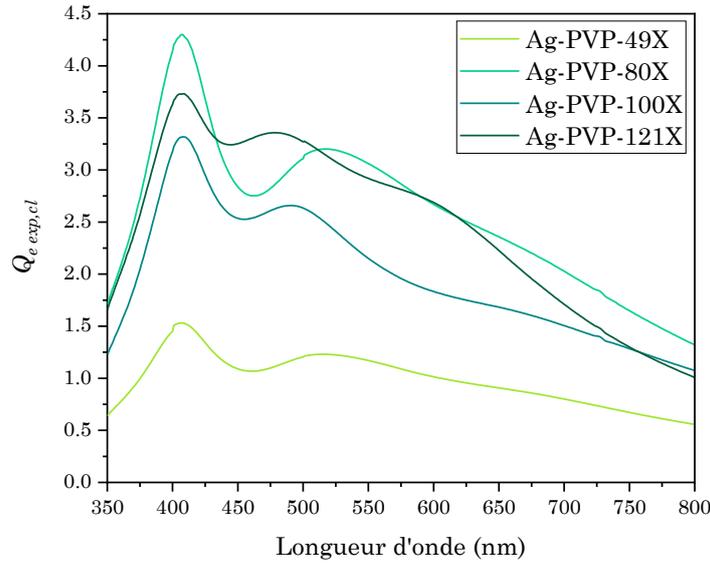


Figure 4.43 : Graphique représentant les valeurs d'efficacité d'extinction expérimentales des dispersions de clusters issues de différents dépôts, $Q_{e\ exp, cl}$, en fonction de la longueur d'onde.

Les données présentées en **Figure 4.43** montrent que les clusters individuels présentent dans l'ensemble une efficacité d'extinction relativement importante, généralement située entre 1 et 4.25 sur la gamme spectrale étudiée (350 – 800 nm). Ces valeurs d'efficacité d'extinction $Q_{e\ exp, cl}(\lambda)$ sont donc du même ordre de grandeur que les valeurs d'efficacité d'extinction $Q_{e\ exp, surf}(\lambda)$ des surfaces. Par ailleurs, l'efficacité d'extinction des résonateurs individuels semble être corrélée avec leurs propriétés géométriques (taille moyenne et nombre de nanoparticules qu'ils contiennent), détaillés dans le **Tableau 4.11**. En effet, les clusters les plus petits et contenant le moins de nanoparticules (Ag-PVP-49X, $R_0 = 70$ nm, $N_{NPS} = 70$) ont une efficacité d'extinction expérimentale moyenne inférieure à celles des clusters Ag-PVP-80X, Ag-PVP-100X et Ag-PVP-121X, qui présentent des valeurs de $Q_{e\ exp, cl}(\lambda)$ similaires et possèdent également des dimensions et un nombre de nanoparticules par clusters semblables et supérieurs à Ag-PVP-49X : $R_0 = 98$ nm, 102 nm et 99 nm respectivement ; $N_{NPS} = 191$, 217 et 189 respectivement. Cette observation peut être mise en relation avec l'analyse de données d'efficacité d'extinction théoriques de clusters sphériques de nanoparticules d'argent possédant des propriétés géométriques et structurales similaires à Ag-PVP-49X et à Ag-PVP-80X, Ag-PVP-100X et Ag-PVP-121X. Ces données sont issues de simulations numériques réalisées par Ranjeet Dwivedi et Alexandre Baron, dont la méthode de calcul est décrite dans la partie 3.2 du Chapitre III. Les résultats de ces simulations montrent en effet une même évolution des valeurs de $Q_{e, cl}(\lambda)$ en fonction de la taille des clusters ($R = 70$ nm et $R = 100$ nm), pour des valeurs de Φ_f égales : 0.3. Par ailleurs, ces valeurs théoriques sont du même ordre de grandeur que celles des efficacités d'extinction expérimentales des clusters possédant les mêmes propriétés

géométriques et structurales, comme montré par la **Figure 4.44** (bien que les positions en longueur d'onde des modes de résonance observés diffèrent entre les simulations numériques et les résultats expérimentaux).

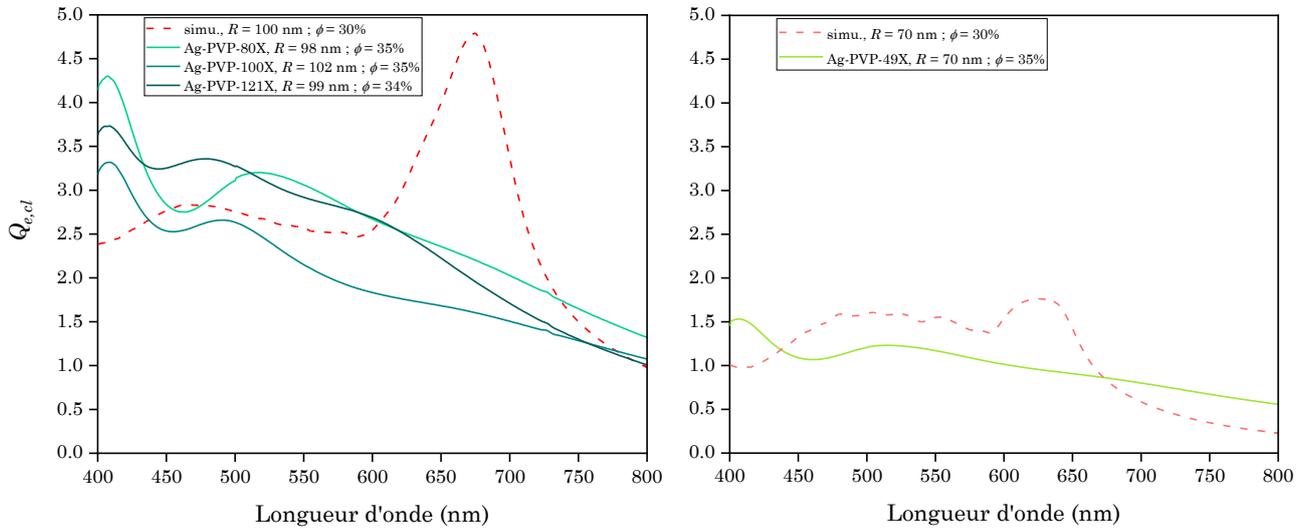


Figure 4.44 : Comparaison entre les efficacités d’extinction expérimentales des clusters $Q_{e,exp,cl}$ et les efficacités d’extinction théoriques $Q_{e,cl}$ issues de simulations numériques de clusters sphériques de nanoparticules d’argent possédant des propriétés géométriques et structurales similaires. À gauche, $Q_{e,cl}$ simulée pour un cluster de rayon $R = 100$ nm et de densité finale en nanoparticules $\Phi = 0.3$ et $Q_{e,exp,cl}$ des clusters Ag-PVP-80X ($R = 98$ nm, $\Phi = 0.35$), Ag-PVP-100X ($R = 102$ nm, $\Phi = 0.35$) et Ag-PVP-121X ($R = 99$ nm, $\Phi = 0.34$). À droite, $Q_{e,cl}$ simulée pour un cluster de rayon $R = 70$ nm et de densité finale en nanoparticules $\Phi = 0.3$ et $Q_{e,exp,cl}$ des clusters Ag-PVP-49X ($R = 70$ nm, $\Phi = 0.35$).

Finalement, il ressort de l’étude visant à déterminer les propriétés optiques des surfaces que ces dernières sont à la fois reliées à celles des clusters individuels qui les composent et à la façon dont ceux-ci sont organisés et concentrés sur les substrats.

Le paramètre σ_f semble être celui ayant le plus d’impact sur les interactions lumière / dépôts, puisqu’il est corrélé avec les valeurs d’absorbance et de transmittance des surfaces mais aussi, bien que de façon moins nette, avec leur efficacité d’extinction. Les relativement fortes concentrations en clusters des dépôts étudiés permettent aussi probablement l’amplification de leur réponse optique globale, en provoquant l’apparition d’un couplage électromagnétique entre les clusters. Ce phénomène de couplage peut en effet exister lorsque la distance entre deux résonateurs diminue et devient globalement inférieure à cinq fois leur diamètre ^[9]. Étant donné les observations des dépôts effectuées au MEB, les tailles moyennes des clusters déterminées par DLS et les résultats des analyses permettant d’estimer la surface moyenne occupée par ces derniers sur les substrats (détaillées dans la partie 3.2.2. de ce chapitre), il semble que ce soit le cas pour toutes les surfaces analysées. La réponse totale de ces dernières pourrait ainsi résulter des réponses individuelles des clusters mais aussi d’interactions entre elles. La forte concentration en clusters des dépôts étudiés, reliée à leur arrangement régulier sur les substrats et à une distance inter-particulaire modérée, pourrait aussi impliquer des résonances

diffractives additionnelles dans la réponse optique totale des surfaces, causées par des interactions en champ lointain appelées modes de plasmon de réseau ^[12].

L'influence des propriétés optiques des résonateurs individuels sur la réponse globale des dépôts qu'ils composent peut également être mise en avant. En effet, les surfaces et les dispersions de résonateurs optiques qui en sont issues présentent les mêmes modes de résonance, situés dans les mêmes gammes spectrales.

La réponse optique des surfaces dépend donc de multiples paramètres. L'intensité de leur interaction avec la lumière incidente est influencée par leur densité surfacique en clusters, alors que la nature de cette interaction et les modes de résonance que présentent les dépôts sont liés au type de résonateurs qui les composent. La concentration et le degré de proximité des clusters ^[13,14], leur forme ^[15] et leur taille ^[16] apparaissent donc comme des paramètres clés pour maîtriser les interactions lumière / surface. Toutefois, d'autres paramètres additionnels non étudiés ici, tels que le niveau d'ordre ou de désordre de l'assemblage de résonateurs ^[17,18], doivent également être pris en compte pour comprendre ces interactions et pouvoir les ajuster de manière précise.

IV.3.3. Assemblage et dépôt de résonateurs sur un substrat texturé

L'étude des surfaces réalisées par la méthode d'auto-assemblage et de dépôt simultanés de résonateurs optiques sur un substrat a montré l'efficacité de cette dernière pour obtenir des dépôts fins homogènes et relativement organisés de clusters. Toutefois, étant donné l'impact que la distribution surfacique de ces derniers peut avoir sur les propriétés optiques des surfaces, nous avons tenté d'aller plus loin dans cette démarche et de fabriquer des surfaces comportant une distribution de particules plus régulière. Pour concrétiser cet objectif, une stratégie consistant à déposer l'émulsion initiale sur un substrat texturé a été mise en place. L'idée est alors de guider les gouttes vers des positions précises de ce substrat, correspondant aux puits d'une matrice de résine placée sur une lamelle de verre. Le positionnement régulier de ces gouttes permettrait alors d'obtenir *in fine* des clusters distribués de manière périodique sur le substrat et d'étudier l'influence de ce paramètre sur la réponse optique des surfaces.

La première étape permettant de mener à bien ces essais de dépôt consiste donc à créer de la texture et du relief sur les substrats utilisés. Pour cela, un procédé de lithographie-gravure a été utilisé, dont les détails sont présentés dans le Chapitre II. De manière générale, il s'agit tout d'abord de déposer sur une lamelle de verre une fine couche de résine photosensible positive

(d'épaisseur environ égale à $5\ \mu\text{m}$), qui est ensuite sélectivement exposée à la lumière UV à travers un masque, dont le motif est schématisé en **Figure 4.45**.

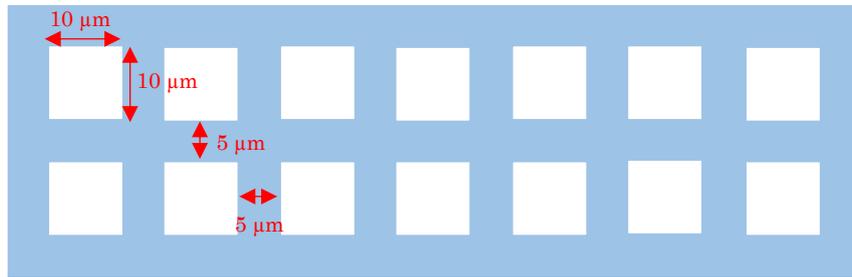


Figure 4.45 : Représentation schématique du masque utilisé pour la lithographie par gravure de la résine positive déposée sur les lamelles de verre utilisées comme substrat. Les carrés blancs correspondent aux zones exposées à la lumière UV.

L'épaisseur de la couche de résine appliquée ainsi que les dimensions du masque ont été choisies afin de permettre à une seule goutte d'émulsion, de diamètre moyen $\langle D \rangle = 6\ \mu\text{m}$, de pénétrer dans un puits de la matrice finale, en largeur comme en hauteur. Par ailleurs, le masque a été élaboré pour maintenir entre chaque cavité une distance la plus minimale possible (la résolution maximale pouvant être atteinte lors de la fabrication des masques étant de $5\ \mu\text{m}$), afin de maximiser la densité finale de particules sur les surfaces. Dans les essais réalisés, celle-ci reste toutefois très faible devant les valeurs de σ_f obtenues avec la méthode de dépôt décrite dans la partie IV.3., l'objectif étant ici de déterminer si les gouttes d'émulsion peuvent être guidées à des positions régulières et choisies avant leur séchage. L'exposition sélective de la résine au rayonnement UV puis son développement permettent finalement d'obtenir un motif en 3D, dont les dimensions en volume théoriques sont présentées dans la **Figure 4.46**.

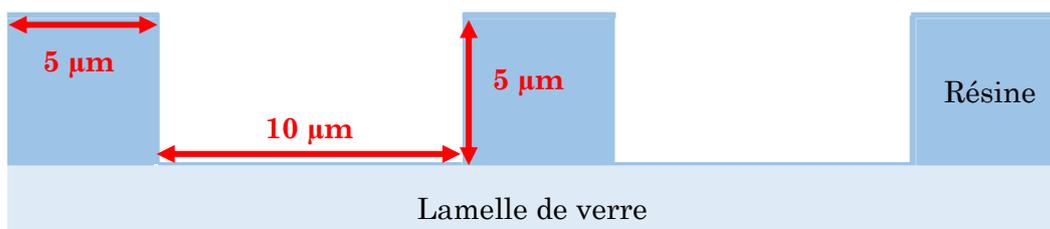


Figure 4.46 : Représentation schématique du substrat texturé théorique final, composé d'une lamelle de verre recouverte d'une matrice de résine gravée de façon à introduire un motif de cavités carrées.

Différents essais expérimentaux ont finalement permis de produire des substrats texturés présentant les caractéristiques dimensionnelles souhaitées. Celles-ci ont été vérifiées grâce à des observations au microscope optique ainsi qu'à l'aide d'un profilomètre optique 3D. Cet appareil effectue une mesure d'interférométrie de la lumière blanche pour déterminer le profil en épaisseur et la rugosité de surface des substrats. La **Figure 4.47** présente un exemple de substrat expérimental texturé analysés à l'aide de ces techniques.

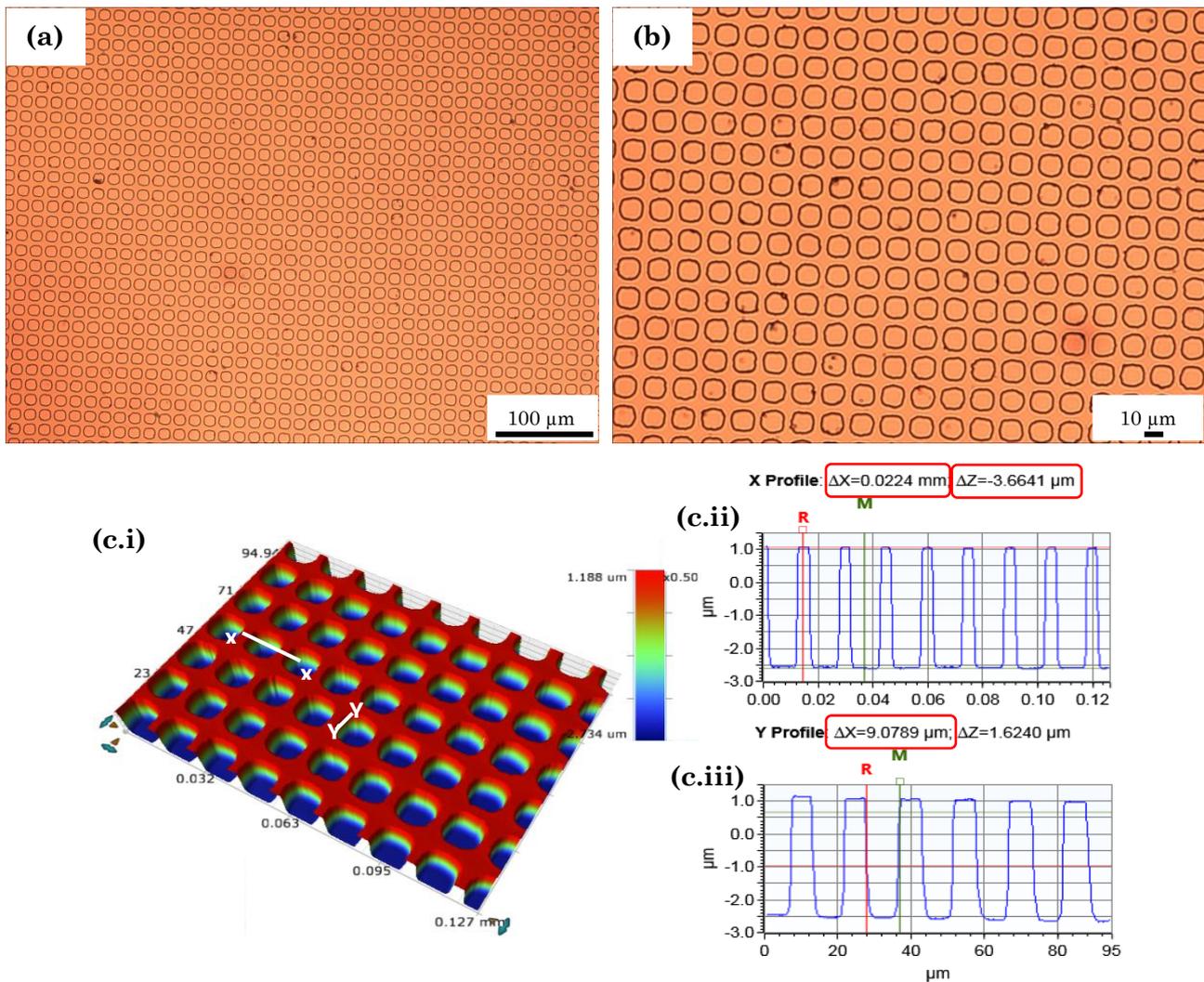


Figure 4.47 : (a) et (b) Images de microscopie optique d'un substrat revêtu d'une matrice de résine présentant un motif régulier de cavités carrées ; (c) Données issues de l'analyse au profilomètre optique 3D de ce même substrat : (c.i) Reconstruction 3D du profil en épaisseur du substrat. La ligne X-X- symbolise une section du substrat présentée en (c.ii), qui permet de déterminer une profondeur moyenne de puits de $3.7 \mu\text{m}$ ainsi qu'une longueur totale « milieu d'un mur-cavité-mur-milieu d'une cavité » de $22.4 \mu\text{m}$ correspondant respectivement aux dimensions théoriques « $2.5 \mu\text{m}-10\mu\text{m}-5\mu\text{m}-5\mu\text{m}$ ». La ligne Y-Y représente une seconde section du substrat présentée en (c.iii), qui permet de déterminer une largeur de cavité égale à $9.1 \mu\text{m}$.

Les analyses effectuées ont finalement permis de vérifier la création efficace du motif désiré, qui ne comporte que peu de défauts et dont les dimensions caractéristiques correspondent globalement à celles attendues : profondeur de cavité égale à $3-4 \mu\text{m}$, largeur d'un mur entre deux cavités égale à $5 \mu\text{m}$ et largeur d'une cavité égale à $9-10 \mu\text{m}$.

Ces substrats élaborés, des essais de formation et dépôt simultanés de clusters de nanoparticules plasmoniques ont été réalisés en suivant le protocole décrit dans la partie 3.2.1 de ce chapitre. Cependant, aucune de ces tentatives n'a permis de démontrer l'efficacité de l'utilisation d'un substrat texturé pour obtenir une surface finale présentant une distribution périodique de particules. En effet, les observations au MEB des dépôts obtenus ont mis en évidence une présence aléatoire des clusters sur les substrats, à la fois dans les cavités et sur la résine les entourant, comme montré par la **Figure 4.48 (a)**. De même, plusieurs clusters ont pu être observés au sein d'un même puits, comme illustré par la **Figure 4.48 (b)**. Ceci montre que

le procédé théorique de dépôt envisagé, où chaque cavité ne contiendrait qu'une seule goutte d'émulsion initiale du début à la fin de son séchage, ne coïncide pas avec les résultats obtenus. Toutefois, plusieurs pistes sont envisagées et restent à l'étude afin d'optimiser cette méthode. Par exemple, il serait utile d'ajuster plus précisément la quantité d'émulsion introduite afin que le nombre de ses gouttes coïncide avec le nombre de cavités du motif ^[12]. De même, une fonctionnalisation de surface de la résine et notamment des parois séparant les puits, permettant de les rendre non mouillants pour les gouttes, serait utile pour pousser ces dernières à pénétrer dans les cavités ^[19]. Le processus inverse pourrait également être réalisé, où le fond des cavités serait rendu mouillant pour les gouttes par un traitement de surface, ou permettrait d'ancrer ces dernières par le biais de fortes interactions ^[5,20]. L'utilisation d'une méthode de dépôt utilisant les forces capillaires d'un ménisque se déplaçant pour faire tomber les gouttes à l'intérieur des cavités de la matrice peut aussi être envisagée ^[20,21].

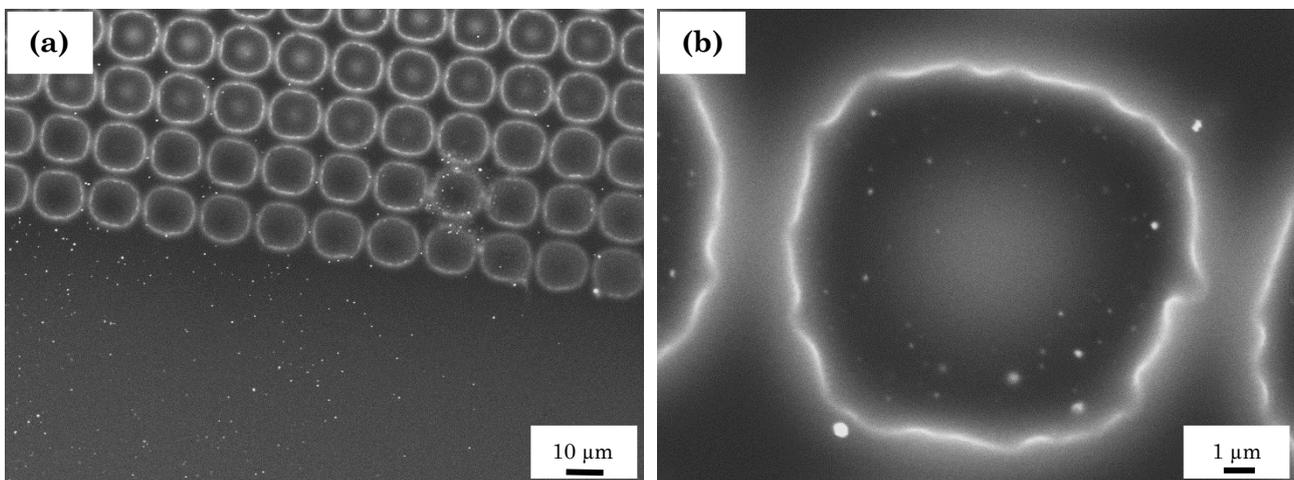


Figure 4.48 : Images de MEB d'un dépôt de clusters d'argent obtenu par séchage de gouttes d'émulsion sur un substrat texturé, comportant une matrice à motifs de cavités élaborée par lithographie-gravure. (a) Les clusters fins se trouvent à l'intérieur des cavités mais aussi sur la résine qui les entoure. (b) Plusieurs clusters peuvent être présents au sein d'un même puits.

IV.4. Conclusion

Plusieurs méthodes d'élaboration de métasurfaces, consistant à revêtir un substrat d'un réseau en 2D de nano-résonateurs optiques, ont été développées au cours de ces travaux de thèse. Tout d'abord, une stratégie reposant sur le dépôt d'un métafluide, c'est-à-dire d'une dispersion de clusters préalablement synthétisés, sur un substrat a été mise en œuvre. Deux procédés ont été testés, impliquant la sédimentation de ces particules soit directement sur un substrat solide soit sur un substrat intermédiaire liquide, sur lequel ils sont libres de s'organiser et qui est ensuite transféré sur une surface solide. Cette dernière méthode d'élaboration a permis d'obtenir quelques dépôts dont la structure apparaît relativement homogène, bien que leur observation microscopique ait mis en évidence la présence importante d'agrégats de clusters et leur répartition non uniforme sur le substrat. Toutefois, ce défaut pourrait être supprimé par l'utilisation de dispersions initiales de clusters où la stabilité des particules aura été contrôlée de manière approfondie, ou par la modification du protocole d'injection du métafluide, visant à supprimer l'étape de sédimentation des clusters à travers le surnageant. Par la suite, une seconde stratégie visant à créer et déposer en même temps sur le substrat des nano-clusters plasmoniques a été mise en œuvre. Une première phase d'expérimentation a permis de déterminer le protocole optimal de réalisation de ces dépôts, correspondant globalement à la formulation d'une émulsion contenant des nano-sphères plasmoniques dans ses gouttes, suivi de son dépôt sur un substrat et de son séchage. Les paramètres clés de ce procédé ont été déterminés et ajustés, notamment le choix de la phase organique utilisée pour créer l'émulsion initiale mais aussi de son procédé de séchage. Cette étape constitue en effet le point crucial de la méthode développée, puisqu'elle permet l'auto-assemblage des nanoparticules contenue dans les gouttes en clusters denses mais aussi l'obtention d'un dépôt final sec. Les essais réalisés ont permis d'obtenir des surfaces finales homogènes et présentant une distribution régulière de clusters, dont la similarité avec les nano-résonateurs de Huygens présentés dans le Chapitre III a pu être démontrée. Ces surfaces présentent également une forte interaction avec la lumière incidente, du fait de la forte efficacité de diffusion des clusters, qu'il faudrait analyser de façon plus complète, notamment en étudiant la phase du rayonnement électromagnétique qu'elles transmettent. Par ailleurs, le développement d'un procédé permettant d'améliorer l'organisation finale des clusters sur les surfaces a été initié. Bien que ce dernier ne se soit pour le moment pas révélé concluant, il a toutefois permis d'ouvrir des pistes intéressantes. Ainsi, des voies d'élaboration et d'optimisation ont pu être imaginées et restent encore à explorer afin d'obtenir une métasurface présentant une organisation régulière et dense de nano-résonateurs, dont les propriétés originales de diffusion de la lumière pourraient être vérifiées.

IV.5. Références bibliographiques

- [1] Isa L., Kumar K., Müller M., Grolig J., Textor M., Reimhult E., « Particle Lithography from Colloidal Self-Assembly at Liquid–Liquid Interfaces », *ACS Nano*, **2010**, 4 (10), 5665–5670
- [2] Zarbin A. J. G., « Liquid–Liquid Interfaces: A Unique and Advantageous Environment to Prepare and Process Thin Films of Complex Materials », *Mater. Horiz.*, **2021**, 8 (5), 1409–1432
- [3] Zia A., Pentzer E., Thickett S., Kempe K., « Advances and Opportunities of Oil-in-Oil Emulsions », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12 (35), 38845–38861
- [4] Lee Y. H., Shi W., Lee H. K., Jiang R., Phang I. Y., Cui Y., Isa L., Yang Y., Wang J., Li S., Ling X. Y., « Nanoscale Surface Chemistry Directs the Tunable Assembly of Silver Octahedra into Three Two-Dimensional Plasmonic Superlattices », *Nat. Commun.*, **2015**, 6 (1), 6990
- [5] van Dommelen R., Fanzio P., Sasso L., « Surface Self-Assembly of Colloidal Crystals for Micro- and Nano-Patterning », *Advances in Colloid and Interface Science*, **2018**, 251, 97–114
- [6] Arkles B., « Hydrophobicity, Hydrophilicity and Silanes », *Paint and Coatings Industry*, **2006**, 22, 114-135
- [7] Johnson Jr. D. D., Kang B., Vigorita J. L., Amram A., Spain E. M., « Marangoni Flow of Ag Nanoparticles from the Fluid-Fluid Interface », *J. Phys. Chem. A*, **2008**, 112 (39), 9318-9323
- [8] Sakata J. K., Dwoskin A. D., Vigorita J. L., Spain E. M., « Film Formation of Ag Nanoparticles at the Organic-Aqueous Liquid Interface », *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109 (1), 138-141
- [9] Mayer M., Schnepf M. J., König T. A. F., Fery A., « Colloidal Self-Assembly Concepts for Plasmonic Metasurfaces », *Advanced Optical Materials*, **2019**, 7 (1), 1800564
- [10] Hanarp P., Sutherland D. S., Gold J., Kasemo B., « Control of Nanoparticle Film Structure for Colloidal Lithography », *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2003**, 214 (1–3), 23–36
- [11] Atallah M. J., Preparata F. P., Shamos M. I., « Computational Geometry--An Introduction », *Mathematics of Computation*, **1986**, 47 (176), 763
- [12] Matricardi C., Hanske C., Garcia-Pomar J. L., Langer J., Mihi A., Liz-Marzán L. M., « Gold Nanoparticle Plasmonic Superlattices as Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Substrates », *ACS Nano*, **2018**, 12 (8), 8531–8539
- [13] Goerlitzer E. S. A., Klupp Taylor R. N., Vogel N., « Bioinspired Photonic Pigments from Colloidal Self-Assembly », *Adv. Mater.*, **2018**, 30 (28), 1706654
- [14] Tani T., Hakuta S., Kiyoto N., Naya M., « Transparent Near-Infrared Reflector Metasurface with Randomly Dispersed Silver Nanodisks », *Opt. Express*, **2014**, 22 (8), 9262
- [15] Laor U., Schatz G. C., « The Role of Surface Roughness in Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS): The Importance of Multiple Plasmon Resonances », *Chemical Physics Letters*, **1981**, 82 (3), 566–570
- [16] Schertel L., Siedentop L., Meijer J., Keim P., Aegerter C. M., Aubry G. J., Maret G., « The Structural Colors of Photonic Glasses », *Adv. Optical Mater.*, **2019**, 7 (15), 1900442

- [17] Vynck K., Pacanowski R., Agreda A., Dufay A., Granier X., Lalanne P., « The Visual Appearances of Disordered Optical Metasurfaces », *Nat. Mater.*, **2022**, *21* (9), 1035–1041
- [18] Zhao L., Kelly K. L., Schatz G. C., « The Extinction Spectra of Silver Nanoparticle Arrays: Influence of Array Structure on Plasmon Resonance Wavelength and Width », *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107* (30), 7343–7350
- [19] Yin Y., Lu Y., Gates B., Xia Y., « Template-Assisted Self-Assembly: A Practical Route to Complex Aggregates of Monodispersed Colloids with Well-Defined Sizes, Shapes, and Structures », *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123* (36), 8718–8729
- [20] Shillingford C., Kim B. M., Weck M., « Top-Down Heterogeneous Colloidal Engineering Using Capillary Assembly of Liquid Particles », *ACS Nano*, **2021**, *15* (1), 1640–1651
- [21] Cui Y., Björk M. T., Liddle J. A., Sönnichsen C., Boussert B., Alivisatos A. P., « Integration of Colloidal Nanocrystals into Lithographically Patterned Devices », *Nano Lett.*, **2004**, *4* (6), 1093–1098

Conclusions et Perspectives

Les travaux de recherche menés au cours de cette thèse visaient à répondre aux deux objectifs suivants : (i) synthétiser des clusters de nanoparticules d'argent par auto-assemblage en émulsion, puis vérifier leur efficacité à présenter un magnétisme optique et une diffusion directionnelle de la lumière, vers l'avant ; (ii) élaborer et caractériser une métasurface composée de tels résonateurs, interagissant de manière efficace avec la lumière dans le domaine du visible.

Pour répondre à la première de ces deux problématiques, le protocole d'élaboration de clusters de nanoparticules d'or par auto-assemblage en émulsion développé par Rajam Elancheliyan au cours de sa thèse a été repris et adapté à la synthèse de nanoclusters d'argent, avec succès.

Les premiers clusters d'argent obtenus grâce à ce procédé ont été synthétisés à partir de dispersions lavées de nanoparticules recouvertes de polyvinylpyrrolidone (PVP), un ligand dont les chaînes sont adsorbées à la surface des particules. Leur utilisation a permis l'élaboration de clusters dont la taille, la forme, la structure et la densité finale en nanoparticules ont été déterminées. Les objets obtenus sont ainsi sphériques, de dimensions sub-longueur d'onde, présentent une organisation interne relativement homogène et sont plutôt denses en nanoparticules, qui représentent toujours plus de 20% du volume des clusters. Toutefois, le procédé utilisé ne permet pas d'anticiper précisément ces propriétés géométriques et structurales finales à partir des seuls paramètres de formulation utilisés pour synthétiser les clusters. Notamment, deux paramètres de formulation, ici non contrôlés, ont un impact fort sur leur qualité et leurs propriétés physiques. Il s'agit de la quantité de ligands polymères non adsorbés dans les dispersions de nanoparticules ainsi que de la composition et de la répartition spatiale (phase organique / phase aqueuse) des molécules composant le tensioactif utilisé. Deux pistes d'améliorations ont alors été explorées : l'utilisation d'un autre tensioactif que le mélange DOWSIL 5225C, de composition chimique mieux contrôlée, qui n'a malheureusement pas été couronnée de succès malgré de nombreux essais ; le remplacement de la PVP par un autre ligand, le polyéthylène glycol (PEG), greffé à la surface des nanoparticules plutôt qu'absorbé, qui s'est révélé efficace.

Ainsi, un protocole de remplacement de la PVP par du PEG de différentes longueurs de chaînes a été mis au point, et son efficacité prouvée par des analyses de spectroscopie Raman. Les dispersions de nanoparticules obtenues à l'issue de ce procédé se sont avérées stables et ont été utilisées pour la synthèse de clusters par auto-assemblage en émulsion. L'étude des objets finaux créés a permis de constater qu'un meilleur niveau de maîtrise de leurs propriétés structurales finales a été obtenu. Notamment, il a été montré que la densité finale de ces clusters

varie inversement avec la longueur des chaînes de PEG utilisées, alors que leur degré d'organisation interne lui est proportionnel. Ainsi, l'utilisation du PEG greffé permet d'élaborer des clusters de structure et de densité contrôlables. Ces résultats pourraient être approfondis en augmentant la gamme de longueurs de chaînes de PEG greffées à la surface des nanoparticules ou en jouant sur leur densité de greffage.

Les clusters synthétisés par auto-assemblage en émulsion ont ensuite été caractérisés optiquement à l'aide de plusieurs techniques.

Des analyses par spectroscopie d'absorption UV-visible ont mis en évidence la présence de plusieurs modes de résonance, dont le nombre et la position en longueur d'onde ont pu être comparés à des simulations numériques. Ces comparaisons permettent de déterminer que les clusters présentent des résonances dipolaire et quadripolaire électrique, ainsi qu'une résonance dipolaire magnétique dans le domaine du visible. Toutefois, ces comparaisons simulation / expérience devront être poursuivies et améliorées, en adaptant plus finement les simulations numériques aux objets synthétisés (avec des rayons supérieurs à 120 nm et de plus larges gammes de densité en nanoparticules).

Une étude par diffusion statique de la lumière (SLS) résolue en polarisation a permis de confirmer la présence systématique de ces trois modes de résonance. Elle a aussi mis en évidence le fait que la résonance dipolaire magnétique des clusters est toujours intense et souvent d'amplitude similaire à celle du dipôle électrique, tout en se situant dans une gamme spectrale également similaire. Ceci confirme l'efficacité du protocole d'auto-assemblage en émulsion pour produire des clusters possédant un magnétisme optique dans le domaine du visible, et pouvant donc se comporter comme des sources de Huygens.

Des analyses de SLS résolue en angle ont finalement confirmé cette hypothèse, en mettant en évidence le caractère directionnel de la diffusion des clusters. En effet, ces derniers présentent tous un paramètre de directionnalité de la diffusion positif et relativement important sur toute la gamme spectrale du visible, montrant une forte diffusion vers l'avant. Par ailleurs, les résonateurs synthétisés présentent également de manière générale une forte efficacité de diffusion, comme attendu au vu des simulations numériques réalisées.

Toutefois, malgré ces résultats prometteurs, il reste difficile de relier de manière certaine les propriétés optiques extraordinaires des clusters élaborés à leurs caractéristiques structurales. Les corrélations entre ces dernières restent ainsi à affiner, même si de fortes tendances générales se dessinent, telles que l'importance du rayon des clusters ou du nombre de nanoparticules qui les composent. La synthèse de résonateurs plus calibrés, issus d'émulsions formulées par micro-fluidique ou d'un tri post-synthèse (par centrifugation à

gradient de densité), permettrait sans doute d'améliorer la compréhension de ce lien structure / propriétés optiques.

Finalement, il pourrait aussi être intéressant de poursuivre la comparaison entre l'efficacité optique de ces clusters de nanoparticules d'argent et celle de clusters de nanoparticules d'or possédant des propriétés structurales similaires. En outre, les propriétés optiques des résonateurs de nano-sphères d'argent pourraient aussi être comparées à celles d'autres types de résonateurs, tels que des clusters de nano-cubes d'argent, de nano-bâtonnets d'or ou de nano-sphères de silicium. Dans ce cas, le protocole d'élaboration des résonateurs devrait probablement être modifié pour s'adapter à ces nouvelles briques de base. Par exemple, l'application d'un cisaillement ou la présence d'un champ électrique ou magnétique pendant l'étape de séchage permettrait d'aligner des nano-bâtonnets à l'intérieur des gouttes d'une émulsion, pour obtenir un cluster final anisotrope aux propriétés optiques drastiquement différentes.

Pour ce qui concerne l'élaboration des métasurfaces composées de nano-clusters d'argent, deux stratégies ont été expérimentées : le dépôt d'une dispersion de clusters sur un substrat ; la synthèse et le dépôt simultanés des clusters sur les surfaces. Les différents essais réalisés ont finalement permis de montrer la meilleure efficacité de ce dernier protocole, « deux-en-un ». Des substrats couverts de façon homogène et ajustable par des clusters d'argent bien individualisés ont ainsi pu être obtenus et caractérisés. L'étude optique des surfaces obtenues a notamment mis en évidence leur forte interaction générale avec la lumière incidente, dont l'intensité et l'efficacité sont principalement influencées par leur concentration en clusters et dont les modes de résonance sont liés à ceux des résonateurs eux-mêmes.

Cependant, l'efficacité de ces dépôts à agir comme des métasurfaces capables de moduler le front d'onde de la lumière qu'elles transmettent n'a pas pu être vérifiée. De futures études pourraient donc se concentrer sur l'analyse de la phase et de l'amplitude des ondes électromagnétiques émises par ces surfaces. De même, les propriétés optiques des dépôts étant fortement dépendantes de plusieurs paramètres structuraux comme le degré d'ordre du réseau formé par les clusters, à petite ou grande échelle, ou la distance qui les sépare, un meilleur contrôle de la distribution des résonateurs sur les substrats devrait être recherché. Ainsi, il serait intéressant de poursuivre les essais préliminaires présentés dans cette thèse, concernant le dépôt de clusters sur un substrat texturé, en améliorant le protocole utilisé. Il faudrait par exemple mieux maîtriser l'affinité cluster / substrat et cluster / résine ou associer l'utilisation de ces substrats texturés à une méthode de dépôt telle que le dip-coating ou l'assemblage par forces capillaires. Enfin, de nouveaux types de substrats, présentant un contraste chimique ou des pièges électrostatiques, pourraient également être utilisés pour contrôler plus précisément le nombre et la position des clusters présents sur les surfaces.

Titre : Fabrication et optimisation de résonateurs optiques par auto-assemblage en émulsion pour l'élaboration de métasurfaces

Résumé : Le contrôle d'assemblages colloïdaux complexes peut mener à la fabrication de nano-objets possédant des propriétés de résonance optique spécifiques et originales, pouvant être utilisées pour contrôler la propagation de la lumière. Cette thèse vise ainsi à fabriquer et optimiser des nano-résonateurs optiques plasmoniques pour les utiliser comme briques de base de métasurfaces de Huygens, efficaces dans le domaine du visible pour diffuser la lumière de manière directionnelle. Ces résonateurs sont des assemblages denses de nanoparticules d'argent, appelés clusters. Leur production repose sur la formulation puis le séchage d'une émulsion, dont les gouttes confinent l'auto-assemblage des nanoparticules et permettent l'obtention de clusters finaux de géométrie et de structure contrôlées. Cette dernière dépend de plusieurs paramètres, dont le principal est la nature et la longueur du ligand des nanoparticules. Les clusters synthétisés sont caractérisés à l'aide de plusieurs techniques, permettant de déterminer leur taille, leur forme, la qualité de leur assemblage et leur densité en argent. Une étude optique de ces résonateurs permet de déterminer leurs propriétés d'interaction avec la lumière. Les résultats montrent la présence d'une réponse dipolaire magnétique forte, dont l'amplitude et la longueur d'onde sont similaires à celles de la réponse dipolaire électrique des résonateurs. Ceci leur permet de diffuser la lumière de façon directionnelle, vers l'avant, et donc d'agir comme des résonateurs de Huygens.

De ce fait, des dépôts de clusters d'argent ont été élaborés au cours de cette thèse, dans le but d'obtenir des métasurfaces de Huygens, selon deux stratégies principales : la synthèse d'une dispersion de clusters puis son dépôt sur un substrat ; la synthèse et le dépôt simultanés des clusters sur un substrat. Cette dernière stratégie, impliquant le dépôt puis le séchage sur un substrat d'une émulsion contenant dans ses gouttes une suspension de nanoparticules d'argent, a permis d'obtenir des surfaces finales homogènes et densément recouvertes de clusters de Huygens. Leur étude optique a démontré qu'elles interagissent de manière intense et résonante avec la lumière incidente.

Mots-clés : émulsion, auto-assemblage, plasmonique, résonateur, métasurface

Title: Fabrication and optimization of optical resonators via an emulsion route for the elaboration of metasurfaces

Abstract: The control of complex colloidal assemblies can lead to the fabrication of nano-objects with specific and original optical resonance properties, which can be used to control the propagation of light. The aim of this thesis is to fabricate and optimise plasmonic optical nano-resonators for use as building blocks for Huygens metasurfaces, which are effective in the visible range for scattering light directionally. These resonators are dense assemblies of silver nanoparticles, known as clusters. They are produced by formulating then drying an emulsion whose droplets confine the self-assembly of the nanoparticles and enable the final clusters to be obtained with a controlled geometry and structure. The latter depends on several parameters, the main one being the nature and length of the nanoparticle ligand. The synthesised clusters are characterised using several techniques to determine their size, shape, assembly quality and silver density. An optical study of these resonators was carried out to determine their interaction properties with light. The results show the presence of a strong magnetic dipolar response, the amplitude and wavelength of which are similar to those of the resonators' electrical dipolar response. This allows them to scatter light directionally, in a forward direction, and therefore to act like Huygens resonators.

Therefore, deposits of silver clusters were developed in the course of this thesis, in order to obtain Huygens metasurfaces, using two main strategies: the synthesis of a dispersion of clusters and then their deposition on a substrate; the simultaneous synthesis and deposition of clusters on a substrate. The latter strategy, involving the deposition then drying on a substrate of an emulsion containing a suspension of silver nanoparticles in its droplets, resulted in homogeneous final surfaces densely covered with Huygens clusters. Their optical study showed that they interact intensely and resonantly with incident light.

Key words: emulsion, self-assembly, plasmonics, resonator, metasurface