

Caractérisation de couches minces passives par modes de plasmons de surface

Julie Dutems

► To cite this version:

Julie Dutems. Caractérisation de couches minces passives par modes de plasmons de surface. Optique / photonique. Université Jean Monnet - Saint-Etienne, 2023. Français. NNT: 2023STET0020. tel-04510912

HAL Id: tel-04510912 https://theses.hal.science/tel-04510912

Submitted on 19 Mar 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers. L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



N° d'ordre NNT : 2023STET020

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE JEAN MONNET SAINT-ETIENNE

Membre de la COMUE de Lyon

Ecole Doctorale N°488 Sciences Ingénierie Santé SIS

Spécialité de doctorat : Optique, Photonique, Hyperfréquences

Soutenue publiquement le 06/07/2023 par :

Julie Dutems

Caractérisation de couches minces passives par modes de plasmons de surface

Devant le jury composé de :

CHADEYRON Geneviève	Professeure, ICCF, Univ. Clermont Auvergne	Présidente
BRUYANT Aurélien	Maître de conférences HDR, Univ. Technologique de Troyes	Rapporteur
ZERRAD Myriam	Ingénieure de recherche HDR, Institut Fresnel, Univ. Aix Marseille	Rapporteure
GARRELIE Florence	Professeure, LabHC, Univ. Jean Monnet Saint-Etienne	Examinatrice
MARY Nicolas	Maître de Conférences HDR, MatéIS, INSA Lyon	Examinateur
VOCANSON Francis	Professeur, LabHC, Univ. Jean Monnet Saint-Etienne	Examinateur
JOURLIN Yves	Professeur, LabHC, Univ. Jean Monnet Saint-Etienne	Directeur de thèse
CRESPO-MONTEIRO Nicolas	Maître de Conférences, LabHC, Univ. Jean Monnet Saint-Etienne	Encadrant de thèse
HEAU Christophe	Docteur R&D, HEF, Andrézieux-Bouthéon	Invité

Remerciements

Ces travaux de thèse se sont majoritairement déroulés au sein du laboratoire Hubert Curien de Saint-Etienne. Je tiens donc à remercier Mme Florence GARRELIE, directrice du laboratoire, et Mr François ROYER, directeur de l'Ecole Doctorale, pour leur accueil, leur bienveillance et leur écoute envers les doctorant.e.s accueillis au sein de leurs structures. Je souhaite aussi remercier l'EUR MANUTECH SLEIGHT pour avoir financé ce projet de thèse.

Je remercie Mme Myriam ZERRAD et Mr Aurélien BRUYANT pour avoir accepté de rapporter ce manuscrit. De plus, je remercie tous les membres du jury, Mme Geneviève CHADEYRON, Mr Nicolas MARY, Mme Florence GARRELIE, Mr Francis VOCANSON et Mr Christophe HEAU, pour les discussions plus qu'intéressantes et enrichissantes pour le jour de ma soutenance.

Ces travaux de thèse n'ont pas pu être effectués seule, et pour arriver à bout de ce travail, beaucoup de personnes sont à remercier. Je remercie en premier mon directeur de thèse, Yves JOURLIN, de m'avoir bien accepté dans son équipe, d'abord en tant que stagiaire puis en tant que doctorante. Je remercie aussi Nicolas CRESPO-MONTEIRO, mon co-encadrant de thèse. J'ai beaucoup appris à vos côtés, que ce soit scientifiquement et humainement parlant. Les choses n'ont pas toujours été faciles au cours de ces dernières années et vous avez fait au mieux pour m'accompagner, et pour cela je vous remercie, pour votre patience et votre bienveillance à mon égard.

Je souhaite aussi remercier mes collègues, pour m'avoir aidé pour toutes les manips et à comprendre ce sur quoi j'ai pu travailler, notamment Frédéric CELLE pour ses conseils avisés pour la photolithographie interférentielle, Isabelle VERRIER pour ton accompagnement scientifique et tes relectures très pertinentes de ce manuscrit, toujours avec gentillesse et bienveillance, Colette VEILLAS pour m'avoir beaucoup apprit sur les montages des bancs optiques, Frédéric ARNOULD pour avoir toujours pris le temps pour fabriquer des pièces de qualité, Jean-Yves MICHALON pour les formations Cary et de m'avoir expliqué les techniques sousvides, ainsi que toutes les personnes du plateau technique. Je voudrais aussi remercier le plateau microscopie, notamment Stéphanie REYNAUD pour tes compétences et connaissances, mais aussi pour toutes les discussions passionnantes que nous avons pu avoir. Je souhaite aussi remercier Yannick BLEU et Yaya LEFKIR pour les très belles cartographie EDX en imagerie TEM présentées dans le Chapitre 3 de ce manuscrit, ces images ont été très précieuses !

Je remercie aussi les membres du laboratoire Hubert Curien, Julie DEBIESSE d'avoir toujours eu un moment pour discuter, en plus d'être très efficace pour régler les problèmes administratifs divers et variés ! Je remercie aussi Nathalie PERITORE et sa gentillesse toujours au rendez-vous, Patrick VINCENT d'avoir toujours gardé patience face à mes très TRES nombreux ordres de mission. Je remercie aussi Cécile ETIENNE, Aurélie HIBON-POTEL et Elise FORAS de l'EUR, qui ont toujours organisé comme des cheffes les différentes SSE et autres évènements. Merci tout le monde !

Je remercie évidemment toutes les personnes de l'équipe réseaux de diffraction, les « potos » plus que les collègues. Je pense notamment au Camarade Andrei, Marion et tous nos bons moments passés ensemble, Arnaud et ses 400 coups, Hugo et toutes les années de binômes à TSE, mon amour Erika et son accueil depuis l'autre bout de l'Europe, Ratish et son amour des chats, Emilie et sa gentillesse toujours au rendez-vous, Maria et ton énergie solaire très communicative, Léa et tous les moments de soutien mutuels que nous avons pu partager, tu es une vraie battante et une véritable source d'inspiration pour moi. Je pense aussi à toustes les doctorant.e.s du laboratoire avec qui j'ai pu échanger à un moment ou à un autre, je pense bien évidemment à vous. Que des moments précieux que je n'oublierai pas !

Je remercie le laboratoire MatéIS pour leur accueil, ce qui m'a permis d'en apprendre un peu plus sur l'électrochimie, la corrosion et les films passifs, disciplines qui m'étaient totalement inconnues au début de cette thèse. Maintenant ben... Ces disciplines me sont moins inconnues on va dire ! De plus, j'en remercie les doctorant.e.s que j'ai rencontré là-bas, Hugo, Jonathan, Rémi, Jung-Eun, Zhiheng, Yu, Chloé, Kathleen, et j'en oublie sûrement. Je vous souhaite tout le meilleur pour la suite !

Ces quelques années auraient été bien fades sans mes copaines en dehors (ou presque) du laboratoire. Tout d'abord, merci Claire et Matthieu pour cette colloc géante dans NOTRE immeuble, qui ont rendu ces soirées de confinement bien plus chaleureuses (et salées), aromatisées à la Leffe et aux karaokés années 2000. J'ai pu

apprendre à découvrir les personnes absolument géniales que vous êtes, et c'est le plus gros avantage du COVID ! Merci aussi à Etienne, d'avoir été un très bon soutien émotionnel (entre doctorants on se comprend !) et d'avoir toujours eu DUTEMS à me consacrer ! Merci beaucoup à Maëlle (Brett...) pour ton amitié et ton amour du fromage, pour tous ces moments DIY, repas, weekends brocantes, visites et crochet pour les mamies que nous sommes. Merci Rémy, le super parrain que tu fais, d'avoir toujours été présent pour me changer les idées et me suivre dans mes bêtises photographiques. Merci à Florine pour ces moments canapé/spill the tea et d'avoir été un très grand soutien à un moment où j'en avais grandement besoin. Merci Iandza pour toutes ces soirées makeup incroyable et tous les nomnom partagés. Merci Thibault, fillot incroyable, pour les moments CAFEEEEE et les cafés-moutarde. Merci pour ton soutien, ton humour, les mots qui font pleurer (de joie) et j'en passe. Merci Alex, où ta présence et ton soutien ont été essentiels, et je suis ravie de voir tout le chemin que nous avons pu parcourir toustes les deux (grâce à BAE !). Merci aussi à Vincent, Maurane, Noémie, Anouck, Pierre, Emji, Jérémy, Koz, Vi, Pain au Charles et les autres copaines à chapeau (j'en oublie beaucoup trop!) d'avoir toujours cru en moi.

Merci Pamela pour nos visionnages des films de Noël, accompagnés de petits gâteaux, nécessaires pour l'ambiance. Je remercie aussi Juliiiiie d'avoir été là toutes ces années, depuis Twist Of Fate et où un tournant du destin à voulu que nous finissions à un moment donné à Sainté toutes les deux ! Merci aussi à Marion, qui m'a supporté depuis très (trop) longtemps. Nous voilà Docteures toutes les deux, à nous d'aller sabrer le champagne et d'aller déguster des cocktails à la plage !

En dernier, je remercie ma famille. Je remercie mon grand-père, malheureusement plus de ce monde, mais je sais que tu es fier de moi là où tu es. Je remercie aussi mes cousins, Julien et Pierre-André, qui ont toujours été comme des « modèles » pour moi depuis que je suis toute petite, ainsi que mon oncle et ma tante. En dernier, je tiens à remercier mes parents, les meilleurs, qui ont toujours été là, toujours avec amour et bienveillance. Si j'en suis là, c'est en grande partie grâce à vous, alors merci du fond du cœur !

En bref, paillettes roses et licornes sur vous, et bonne lecture !

Table des matières

Introd	uction générale	9
Chapit	re 1 : Plasmons de surface et films passifs	15
I. In	troduction	17
II. Gé	néralités sur les plasmons de surface	18
1.	Existence des plasmons de surface	
2.	Modes de couplage d'un plasmon de surface	
3.	Configurations d'analyse de la réponse plasmonique	
4.	Conclusion sur les plasmons de surface	
III. Le	s films passifs et l'interface électrochimique	
1.	Les films passifs d'aluminium	
2.	Les films passifs dans l'interface électrochimique	
3.	Croissance et caractérisation d'un film passif	
IV. Et	ude de l'interface électrochimique par les plasmons de surf	f ace 52
1.	Processus électrochimiques et mesures optiques	
2. de la ci	Conclusion sur l'utilisation des plasmons de surface pour la c roissance de films passifs.	détection 72
V. Co	nclusion du chapitre	
VI. Bi	bliographie	
Chapit plasmon	re 2 : Détection d'un film passif d'aluminium j s de surface en milieu aqueux	par les 85
	troduction	
I. In		
I. In II. L'i croissan	itilisation des plasmons de surface pour la détection ce des films passifs	n de la 89
I. In II. L'u croissan 1.	utilisation des plasmons de surface pour la détection ce des films passifs Structure plasmonique avec réseau de diffraction	n de la 89

III. Dispositif expérimental et synchronisation des données106				
1.	Dispositif expérimental	106		
2.	Synchronisation des données optiques et électrochimic	ques 109		
IV. Me	esures couplées opto-électrochimiques	111		
1.	Mesure de polarisation et plasmons de surface			
2. répons	Spectroscopie par impédances électrochimiques es plasmoniques	successives et 120		
3.	Conclusion	126		
V. Conclusion du chapitre129				
VI. Bibliographie131				

I. Ir	itroduction	137
II. Ca spectra	alibration des couches d'oxydes d'aluminium à partir de la le de la réflexion de l'onde incidente	réponse 139
1.	Simulation de la réponse plasmonique	139
2.	Réalisation des systèmes de calibration plasmonique	142
3.	Mesure de l'influence des milieux sur les dépôts d'alumine	153
4.	Conclusion	165
III. Ca du swit	alibration des couches d'oxyde d'aluminium à partir de la ch plasmonique	réponse 168
1.	Qu'est-ce que le switch plasmonique ?	168
2.	Le switch plasmonique sur des réseaux d'aluminium	174
3.	Mesure du switch sur aluminium	178
4.	Conclusion	182
IV. Conclusion du chapitre18		
V. Bibliographie		187
Conclu	ision générale	
Résun	né	
Abstra	act	

Introduction générale

Cette thèse s'inscrit dans le cadre d'un projet financé en 2019 par l'Ecole Universitaire de Recherche EUR MANUTECH SLEIGHT (ANR-17-EURE-0026) de l'Université Jean Monnet au sein du Projet Investissement Avenir (PIA #3) de l'Agence Nationale de la Recherche (ANR). Le projet COUPLES (Caractérisations de couches minces passives par modes de plasmons de surfaces), s'inscrit dans l'axe 3 de recherche (*Foster a decisive technological leap in engineering and control of lightinduced surface modification effects*) de l'EUR MANUTECH SLEIGHT. Le projet COUPLES est porté par le laboratoire Hubert Curien (équipe de projet « Réseaux de diffraction ») en collaboration avec le laboratoire Matériaux et Ingénierie des Surfaces (MatéIS) au sein de l'équipe Corrosion et Ingénierie des Surfaces (CorrIS) et l'Institut de Recherche En Ingénierie des Surfaces (IREIS), une entreprise du groupe HEF.

L'objectif de cette thèse consiste en la mise en place d'une méthode composite qui couple optique (les plasmons de surface) et électrochimie. L'ambition de cette étude, à travers cette méthode couplée, est de montrer la faisabilité d'utiliser les plasmons de surface pour la caractérisation des films passifs d'aluminium pendant leur croissance et leur évolution.

Les films passifs sont des couches d'oxyde protectrices qui apparaissent de manière naturelle en environnement ambiant. Ils sont dits natifs puisqu'ils croissent à la surface des métaux sans mettre en œuvre de procédé de croissance additionnel. Il est toutefois possible de contrôler sa croissance en appliquant un potentiel à sa surface par processus électrochimiques. En fonction du métal ou de l'alliage (composition de plusieurs métaux) et selon le milieu dans lequel il se trouve (pH, milieu aqueux, espèces et ions présents à la surface métallique, potentiel appliqué à sa surface, etc.), le film passif croît et évolue de manière différente au cours du temps. En plus de propriétés de protection contre la corrosion, certains films passifs possèdent des propriétés semi-conductrices, caractéristiques de l'oxyde qui les compose. Ces films étant extrêmement minces (quelques nanomètres), il est difficile de les caractériser par mesure directe comme par microscopie électronique à balayage. Ils sont cependant plus aisément caractérisés par mesure

électrochimiques, majoritairement par spectroscopie par impédance électrochimique (SIE). En outre, les mesures électrochimiques actuelles doivent être couplées à plusieurs méthodes de caractérisations *ex-situ*, comme les mesures XPS, permettant alors de valider la composition et l'épaisseur du film passif.

Ces propriétés semiconductrices et protectrices des films passifs sont notamment exploitées dans le domaine de l'énergie et du transport, pour certaines piles à combustibles par exemple. Une pile à combustible fonctionne avec des échanges électrochimiques entre un métal et un milieu extrêmement corrosif. L'enjeu est de trouver à la fois le bon alliage métallique permettant les meilleurs échanges électrochimiques au sein de la pile, mais présentant aussi une bonne résistance à la corrosion. Le film passif présent sur le métal est utilisé à la fois comme semi-conducteur et comme couche protectrice. Il est donc nécessaire que son épaisseur et sa résistivité restent suffisamment faibles pour permettre les échanges électrochimiques grâce aux propriétés semi-conductrices, afin de garder un bon rendement de fonctionnement de la pile. De plus, il est nécessaire que le film passif soit suffisamment épais et résistant pour garder son rôle de protection contre la corrosion. Tout l'enjeu consiste à déterminer les bons compromis pour répondre aux besoins actuels et identifier les films passifs avec les bonnes propriétés. Les propriétés de ce film passif doivent donc être connues et maîtrisées afin de permettre d'ajuster l'épaisseur, la résistance et la conductivité du film optimales à son usage. Une des limites actuelles sur le développement et la commercialisation des piles à combustible concerne la durée de vie du métal, et notamment à travers le manque de connaissances sur son film passif. De nombreuses recherches sont menées sur le développement des piles à combustibles, visant à étudier les métaux, alliages et leurs films passifs respectifs pour en connaître la combinaison optimale. Ainsi, les connaissances supplémentaires sur les films passifs restent un enjeu autant industriel qu'académique.

Des connaissances supplémentaires sur ces films passifs sont alors nécessaires afin de permettre une bonne connaissance sur leur formation, leur nature et leurs propriétés physico-chimiques. La croissance des films passifs est un phénomène de surface, qui advient à l'interface entre un métal et un diélectrique. Un plasmon de surface quant à lui est une onde de surface qui se propage avec peu de pertes à une interface entre un métal et un diélectrique. Ce plasmon est très sensible à toutes les variations de permittivités à cette interface. Il est ainsi possible de détecter la croissance d'une couche passive sur une surface métallique (qui induit une variation de la permittivité effective). L'utilisation des plasmons de surface comme méthode de caractérisation complémentaire des films passifs semble en conséquence toute indiquée pour apporter des connaissances supplémentaires sur leur caractérisation.

Les plasmons de surface sont très bien décrits dans la littérature pour une utilisation dans les capteurs, notamment dans les capteurs biologiques^{1,2}, ou les capteurs de gaz polluants^{3,4}. Le travail de bibliographie réalisé dans le cadre de cette thèse n'a recensé qu'un seul article où il était mention du film passif d'aluminium avec une étude dynamique de la corrosion du métal avec les plasmons de surface. Pour autant, il n'existe aucuns travaux à notre connaissance sur l'exploitation des plasmons de surface pour la caractérisation de films passifs et le suivi de leur croissance de manière dynamique.

Afin de déterminer la faisabilité de cette méthode de caractérisation, nous avons choisi pour cette étude l'aluminium pur, pour deux raisons. D'une part, il est connu pour être un bon matériau plasmonique⁵, et d'autre part, il présente une structure simple de film passif. Ce matériau constitue un « cas d'école » pour démontrer la faisabilité de la méthode proposée.

Ce manuscrit est composé de trois chapitres :

Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré aux plasmons de surface non localisés (SPR *Surface Plasmon Resonance*), en abordant notamment les conditions d'existence, les conditions sur les matériaux et les modes de couplages. Les mécanismes de formation des films passifs au sein de l'interface électrochimique seront expliqués, ainsi que leur intérêt pour la protection des métaux contre la corrosion et sur les méthodes de caractérisation de ces films. Un état de l'art sur l'utilisation des plasmons de surface pour caractériser l'interface métallique en solution électrolytique est aussi présenté. Les études traitant de la détection des couches d'oxydes ou bien de la corrosion des métaux en couplant ces deux méthodes seront principalement abordées et discutées. Le second chapitre aborde la mise en place d'un dispositif plasmonique permettant de détecter des films passifs d'aluminium en milieu aqueux. Un montage expérimental permettant d'effectuer des mesures plasmoniques et électrochimiques synchronisées est présenté. Ce montage permet de détecter en temps réel grâce aux plasmons de surface une croissance de films passifs d'aluminium induite par électrochimie. Un moyen de retrouver l'épaisseur des films passifs d'aluminium par le biais des plasmons de surface et d'une méthode de caractérisation électrochimique (spectroscopie par impédance électrochimique) sera présentée et les résultats seront comparés.

Le troisième chapitre est dédié à la calibration du dispositif plasmonique mis en place dans le chapitre 2. Des couches d'alumine d'épaisseurs connues ont été déposées par pulvérisation cathodique magnétron et mesurées par mesures par microscopies électroniques à balayage et en transmission (MEB et MET). Ces couches ont ensuite été caractérisées par le dispositif plasmonique dans l'air et dans l'eau pure. Ce chapitre se clôturera par une ouverture vers une autre méthode, utilisant toujours les plasmons de surface, pour détecter des couches passives d'aluminium. Cette méthode, appelée le switch plasmonique étudie la bascule d'énergie entre les ordres 0 et -1 d'un réseau de diffraction métallique, et permet d'obtenir un capteur plasmonique avec peu de pertes liées au couplage du plasmon. Cette approche nouvelle offre des perspectives très intéressantes pour le suivi en dynamique de la croissance de couches passives avec une très grande sensibilité. Sa mise en œuvre adaptée à la caractérisation de couches d'alumine d'épaisseur connue est présentée et validée.

Pour finir, la conclusion générale mettra en évidence les principaux résultats obtenus et les avancées sur l'étude des films passifs d'aluminium par le biais des plasmons de surface. Nous montrerons aussi les limites des travaux effectués ainsi que les perspectives d'exploitation pour des travaux futurs.

Bibliographie

- Kamal Eddin, F. B., Fen, Y. W., Omar, N. A. S., Liew, J. Y. C. & Daniyal, W. M. E. M. M. Femtomolar detection of dopamine using surface plasmon resonance sensor based on chitosan/graphene quantum dots thin film. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 263, 120202 (2021).
- 2. Pandey, P. S. *et al.* SPR Based Biosensing Chip for COVID-19 Diagnosis—A Review. *IEEE Sensors J.* **22**, 13800–13810 (2022).
- Gaur, R., Padhy, H. M. & Elayaperumal, M. Surface plasmon assisted toxic chemical NO2 gas sensor by Au/ZnO functional thin films. *J. Sens. Sens. Syst.* 10, 163–169 (2021).
- Srivastava, A., Verma, A. & Prajapati, Y. K. Theoretical study of hazardous carbondi-oxide gas sensing using MIM structure-based SPR sensing scheme. *IET Optoelectronics* 15, 167–177 (2021).
- 5. Gérard, D. & Gray, S. K. Aluminium plasmonics. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **48**, 184001 (2015).

Chapitre 1 : Plasmons de surface et films passifs

I.	I. Introduction			
II.		Généralités sur les plasmons de surface18		
	1	. Existence des plasmons de surface19		
	2.	. Modes de couplage d'un plasmon de surface		
	3.	. Configurations d'analyse de la réponse plasmonique		
	4	. Conclusion sur les plasmons de surface35		
II	[.	Les films passifs et l'interface électrochimique		
	1.	. Les films passifs d'aluminium		
	2.	. Les films passifs dans l'interface électrochimique		
	3.	. Croissance et caractérisation d'un film passif41		
IV		Etude de l'interface électrochimique par les plasmons de surface		
	1.	. Processus électrochimiques et mesures optiques52		
	2.	. Conclusion sur l'utilisation des plasmons de surface pour la détection de la		
cro	ois	ssance de films passifs72		
V.		Conclusion du chapitre74		
VI	[_	Bibliographie		

I. Introduction

L'objectif de ce chapitre est de présenter le contexte de ce travail de thèse, notamment les études se reportant aux plasmons de surface non localisés et aux interfaces électrochimiques, et plus précisément aux films passifs.

Afin de pouvoir correctement traiter de ce sujet, nous expliquerons d'abord ce qu'est un plasmon de surface non localisé qui se caractérise par une onde (ou mode) se propageant à l'interface entre un métal et un milieu diélectrique (ou semiconducteur). Nous aborderons ses différentes conditions d'existence, à savoir les conditions sur la polarisation de l'onde incidente qui va donner lieu à ce mode de plasmon et sur la permittivité des deux milieux séparant l'interface. Nous nous intéresserons ensuite aux différents modes de couplage permettant d'assurer l'existence et la propagation du plasmon de surface (couplage par prisme et couplage par réseau de diffraction).

Une deuxième partie sera consacrée à l'électrochimie qui permet de contrôler la croissance de films passifs sur des matériaux métalliques, à l'interface électrochimique et aux films passifs. Nous donnerons quelques généralités sur les films passifs en solution, afin de montrer leur intérêt dans la protection des métaux, notamment contre la corrosion. Ensuite, les mécanismes principaux à l'interface électrochimique lorsqu'un métal est placé en solution aqueuse seront décrits, ainsi que les conditions de formation d'un film passif (avec et sans potentiel appliqué sur le métal). Quelques méthodes électrochimiques permettant de caractériser ce film passif seront aussi reportées, ainsi que des mesures *ex situ*. Les limites de ces méthodes de caractérisation seront aussi présentées.

Dans une dernière partie, nous nous intéresserons aux méthodes reportées dans la littérature qui permettent d'étudier l'interface électrochimique, les films passifs et la corrosion grâce aux plasmons de surface afin de positionner les travaux de cette thèse par rapport aux différentes études déjà réalisées sur les plasmons de surface appliquées à la caractérisation des films passifs.

II. Généralités sur les plasmons de surface

Les plasmons de surface sont généralement décrits comme étant une oscillation collective des électrons présents à l'interface entre un métal et un diélectrique¹⁻³. Cette oscillation induit un champ électromagnétique qui se propage le long de l'interface telle une onde évanescente, avec une atténuation lors de sa propagation (selon x) et une certaine pénétration du champ électrique (et magnétique) dans le métal et dans le diélectrique (selon z), dont l'allure est schématisée sur la Figure 1.1.



Figure 1.1 : Représentation de l'amplitude du champ électrique (ou magnétique) d'un plasmon de surface se propageant suivant la direction x à l'interface entre un métal et un diélectrique.

Les plasmons de surface peuvent être localisés, appelés LSPR (Localized Surface Plasmon Resonance), ou non localisés, connus sous le nom de SPP (Surface Plasmon Polaritons). Dans les deux cas, ces plasmons se manifestent par une amplification du champ électromagnétique à l'interface métal/diélectrique. De manière simplifiée, pour les LSPR, de l'énergie est apportée à une nanoparticule métallique induisant alors une oscillation collective des électrons donnant lieu à une onde électromagnétique d'une certaine fréquence autour de la nanoparticule de manière non-symétrique ou symétrique (différents modes). Ce phénomène est schématisé sur la Figure 1.2 extraite de Hammond et al⁴.



Figure 1.2 : Schématisation du champ électrique associé à l'onde électromagnétique induisant une oscillation des LSPR⁴.

Dans le cas des SPP, l'oscillation collective des électrons correspond au cas où l'excitation du plasmon de surface s'effectue à une interface plane entre le métal et le diélectrique. Cette interface est vue comme infinie. Ce sont ces SPP qui nous intéressent dans le cadre de cette thèse.

Qu'il soit localisé ou non, le plasmon de surface est extrêmement sensible à toutes les variations de permittivités complexes à cette interface métal/diélectrique de permittivités respectives ε_m et ε_d . Ces permittivités sont complexes et sont définies comme suit (Eq. 1).

$$\begin{cases} \varepsilon_m = \varepsilon'_m + i\varepsilon''_m \\ \varepsilon_d = \varepsilon'_d \end{cases}$$
(1)

Où ε'_i et ε''_i (i = d ou m) correspondent respectivement à la partie réelle et à la partie imaginaire de la permittivité.

1. Existence des plasmons de surface

Pour qu'un SPP puisse « exister » et se propager à l'interface entre un métal et un diélectrique, des conditions sur sa propagation et sur les permittivités à cette interface doivent être respectées. Dans cette partie, nous nous intéresserons aux conditions de propagation de cette onde électromagnétique en se basant sur la résolution des équations de Maxwell, puis nous aborderons l'influence de la permittivité des milieux à l'interface métal/diélectrique sur la propagation du SPP.

a) Conditions de propagation

La résolution des équations de Maxwell appliquées au cas de la propagation des plasmons de surface est largement étudiée et définie dans la littérature^{3,5,6}. Afin de permettre cette résolution des équations, les milieux (le métal et le diélectrique) sont supposés comme étant homogènes.

Nous verrons d'ailleurs dans les travaux de cette thèse que cette hypothèse n'est pas forcément vérifiée dans le cas de couches passives très fines (de l'ordre du nm).

Cette propagation du champ électromagnétique $(\vec{E}, \vec{H}, \vec{k})$ est étudiée selon les axes du repère cartésien (x, y, z), dont les sens sont représentés sur la Figure 1.1 présentée précédemment. L'onde se propage selon la direction \vec{k} (k_x, k_y, k_z) . Les solutions des équations de Maxwell sont définies selon la polarisation TE (*transverse*

électrique) et TM (*transverse magnétique*). La polarisation TE correspond à une oscillation du vecteur champ électrique \vec{E} suivant l'axe y (parallèle à l'interface, H_x et H_z non nulles). La polarisation TM correspond à une oscillation du champ magnétique \vec{H} suivant l'axe y (composantes du champ électrique E_x et E_z non nulles). En considérant les conditions aux limites dans le cas d'une interface plane, la résolution de ces équations selon les différentes polarisations permet d'obtenir pour la polarisation TE la relation :

$$k_{zm} = -k_{zd} \tag{2}$$

Et pour la polarisation TM :

$$\frac{k_{zm}}{\varepsilon_m} = -\frac{k_{zd}}{\varepsilon_d} \tag{3}$$

 k_{zm} et k_{zd} sont les composantes des vecteurs d'onde dans le métal et le diélectrique selon l'axe z et sont liées à la composante k_x selon l'axe x et aux permittivités des deux milieux ε_m et ε_d par la relation :

$$\begin{cases} \varepsilon_m k_0^2 = k_x^2 + k_{zm}^2 \\ \varepsilon_d k_0^2 = k_x^2 + k_{zd}^2 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} k_{zm} = \sqrt{\varepsilon_m k_0^2 - k_x^2} \\ k_{zd} = \sqrt{\varepsilon_d k_0^2 - k_x^2} \end{cases}$$
(4)

Avec $\|\overrightarrow{k_0}\| = \frac{2\pi}{\lambda}$ le module du vecteur d'onde dans l'espace libre.

En reprenant l'équation (2) et en remplaçant par l'expression des termes k_{zm} et k_{zd} de l'équation (4), pour la polarisation TE à l'interface métal diélectrique, aucune solution n'est possible. Le plasmon de surface ne peut donc se propager qu'avec une onde de polarisation TM.

En remplaçant dans l'équation (3) par les expressions des vecteurs de propagation exprimés en (4), il est possible d'écrire l'équation de dispersion en introduisant le terme β correspondant au vecteur d'onde du mode de plasmons ou constante de propagation :

$$k_x = \beta = k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_m \varepsilon_d}{\varepsilon_m + \varepsilon_d}}$$
(5)

Les permittivités diélectriques des matériaux pouvant être complexes, il est possible de réécrire l'équation (5) en définissant la constante de propagation sous forme complexe :

$$\begin{cases} \beta = \beta' + i\beta'' \\ k'_{x} = \beta' = k_{0} \sqrt{\frac{\varepsilon'_{m}\varepsilon_{d}}{\varepsilon'_{m} + \varepsilon_{d}}} \\ k''_{x} = \beta'' = k_{0} \left(\sqrt{\frac{\varepsilon'_{m}\varepsilon_{d}}{\varepsilon'_{m} + \varepsilon_{d}}} \right)^{3} \frac{\varepsilon''_{m}}{2(\varepsilon'_{m})^{2}} \end{cases}$$
(6)

Ces équations montrent donc un fort lien entre la propagation d'un mode de plasmon de surface avec la permittivité complexe des matériaux. La propagation du plasmon de surface est donc directement modifiée à chaque variation de la permittivité à l'interface métal/diélectrique. Cette propriété a permis ainsi d'utiliser les plasmons de surface pour la détection et la mesure des variations de permittivités à l'interface métal/diélectrique, notamment en tant que capteur^{7,8}.

b) Influence de la permittivité des matériaux

Nous avons pu voir, à l'aide des équations (5) et (6) concernant les vecteurs de propagation d'un plasmon, qu'un SPP se propage différemment selon la permittivité du métal et la permittivité du milieu diélectrique.

Les conditions d'existence d'un mode de plasmon³ propagatif à l'interface d'un métal/diélectrique sont obtenues grâce aux équations précédentes (Eq. 6), qui conduit aux conditions suivantes :

$$\begin{cases} \varepsilon'_m < 0\\ |\varepsilon'_m| > \varepsilon''_m\\ |\varepsilon'_m| > \varepsilon_d \end{cases}$$
(7)

Les métaux ont une permittivité réelle ε'_m négative (1^e condition de Eq. 7). La permittivité imaginaire ε''_m du métal est généralement liée aux pertes dans le matériau, mais la deuxième condition de l'équation 7 permet de minimiser la composante imaginaire k''_x du vecteur d'onde du plasmon. La troisième condition de l'équation 7 stipule que la composante k'_x du vecteur d'onde est effectivement réelle. Ainsi, si l'équation 7 est satisfaite, un mode de plasmon peut être présent dans le cas d'une interface métal/diélectrique pour la polarisation TM.

Nous nous intéresserons dans la section suivante à l'influence que peut avoir la permittivité sur les différentes propriétés du plasmons de surface, à savoir sa longueur de propagation, son facteur de qualité ainsi que sa profondeur de pénétration.

i. Longueur de propagation (L_{spp})

La longueur de propagation⁵ illustrée sur la Figure 1.3 a) correspond à la distance sur laquelle le plasmon va se propager à l'interface métal/diélectrique dans la direction x, avec une atténuation selon un facteur égal à e^{-1} par rapport à l'amplitude maximale du champ. Elle est définie par :

$$L_{spp} = \frac{1}{2\beta''} = \frac{1}{k_0 \left(\sqrt{\frac{\varepsilon'_m \varepsilon_d}{\varepsilon'_m + \varepsilon_d}}\right)^3 \frac{\varepsilon''_m}{(\varepsilon'_m)^2}}$$
(8)

La Figure 1.3 b) illustre la longueur de propagation en fonction de la longueur d'onde d'excitation, pour l'or, l'argent et l'aluminium dans de l'eau. Ces courbes ont été tracées en utilisant l'équation (8) présentée précédemment et en utilisant les permittivités de Rakic⁹. Nous constatons d'après cette Figure 1.3 b) que l'argent a une plus grande longueur de propagation théorique pour toutes les longueurs d'ondes supérieures à 600 nm. L'aluminium quant à lui a une plus grande longueur de propagation que les autres métaux pour des longueurs d'ondes inférieures à 600 nm. Il s'agit d'ailleurs du seul matériau présenté ici qui permet une propagation d'un plasmon de surface dans le domaine du proche ultraviolet¹⁰. La diminution de L_{spp} pour l'aluminium autour de 800 nm est liée aux transitions interbandes de l'aluminium¹¹, impliquant des pertes dans le métal¹².



Figure 1.3 : a) Illustration de la longueur de propagation d'un plasmon de surface non localisé (L_{SPP}) à l'interface métal (ε_m) et diélectrique (ε_d). b) Longueur de propagation d'un SPP en fonction de la longueur d'onde pour l'or, l'argent et l'aluminium dans l'eau.

ii. Facteur de qualité (FoM)

Le facteur de qualité, aussi appelé *Figure of Merit* (FoM)¹², permet ici de quantifier l'efficacité d'un matériau à propager les plasmons de surfaces, notamment les pertes associées qui sont directement liées aux permittivités des deux milieux et à la longueur d'onde. La FoM se calcule à partir des vecteurs d'ondes complexes à l'interface issus de l'équation (6) et conduit à la relation suivante :

$$FoM = \frac{\beta'}{\beta''} = \frac{\varepsilon'_m + \varepsilon_d}{\varepsilon'_m \varepsilon_d} \frac{2\varepsilon'_m^2}{\varepsilon''_m}$$
(9)

Dans le cas où ε_d est très petit devant la permittivité réelle du métal ε'_m , comme c'est le cas pour l'aluminium et l'argent vis-à-vis des diélectriques tels que l'air ou l'eau dans le domaine du visible, ou l'or dès λ = 500 nm par exemple, il est possible de simplifier la FoM de la manière suivante :

$$FoM = \frac{2\varepsilon'_m{}^2}{\varepsilon''_m \varepsilon_d} \tag{10}$$

A partir de l'équation (10), nous voyons que pour augmenter la valeur de la FoM, il faut que la partie imaginaire de la permittivité du métal ε''_m soit inférieure à sa partie réelle ε'_m , tout en respectant les inégalités des expressions (7). La Figure 1.4 illustre la FoM de l'aluminium, l'argent et l'or en utilisant l'équation (10) avec les permittivités de Rakic⁹. L'argent a une meilleure FoM que celles des autres matériaux pour toutes les longueurs d'ondes à partir de 570 nm. En dessous de cette longueur d'onde, la FoM de l'aluminium est supérieure, et reste quasiment la même jusqu'à 700 nm avant de diminuer. Ceci implique que l'efficacité plasmonique de l'aluminium reste constante pour presque toutes les longueurs d'ondes du visible, et reste meilleure que l'argent pour les longueurs d'ondes inférieures à 570 nm. L'or a une FoM supérieure à celle de l'aluminium à partir de 740 nm, son efficacité plasmonique devenant ainsi meilleure. Nous voyons ici l'importance de la longueur d'onde pour exploiter la sensibilité des plasmons de surface à toute variation de permittivité à l'interface métal/diélectrique.



Figure 1.4 : FOM de l'aluminium, l'argent et l'or.

iii. Profondeur de pénétration (z_d et z_m)

La pénétration du champ électromagnétique du SPP selon la direction z dans le métal (z_m) est appelée la profondeur de peau et elle est notée (z_d) dans le diélectrique. Elle est représentée sur la Figure 1.5.



Figure 1.5 : Schéma de la profondeur de pénétration du champ électromagnétique du plasmon de surface dans le diélectrique (z_d) et dans le métal (z_m) .

La profondeur de pénétration dans le diélectrique et la profondeur de peau dans le métal s'écrivent sous la forme⁵ :

$$\begin{cases} z_d = \frac{\lambda}{2\pi} \sqrt{\frac{\varepsilon'_m + \varepsilon_d}{\varepsilon_d^2}} \\ z_m = \frac{\lambda}{2\pi} \sqrt{\frac{\varepsilon'_m + \varepsilon_d}{\varepsilon_m'^2}} \end{cases}$$
(11)

D'après l'équation (11), la profondeur de peau varie en fonction de la longueur d'onde et différemment selon le matériau utilisé. La Figure 1.6 représente ces différentes profondeurs de peau dans le métal et de pénétration dans le diélectrique pour une interface métal/eau, en utilisant les tables du modèle présenté par Rakic⁹ pour l'aluminium, l'argent et l'or.

La Figure 1.6 a) représente la profondeur de peau dans le métal pour ces métaux, et la Figure 1.6 b) représente leur profondeur de pénétration dans l'eau.



Figure 1.6 : Profondeur de pénétration à l'interface métal/eau pour l'aluminium, l'argent et l'or dans a) le métal b) l'eau.

Nous remarquons que la profondeur de pénétration est nettement plus faible dans le métal, avec une atténuation du champ très rapide, en comparaison à l'extension du champ dans le milieu diélectrique (dans ce cas l'eau). La profondeur de peau dans le métal, autour de 14 nm pour l'aluminium, est quasiment constante pour les longueurs d'onde du visible et est plus petite que pour l'or et l'argent. C'était aussi le cas pour la longueur de propagation, ce qui démontre une permittivité peu dispersive dans le cas de l'aluminium pour le proche UV et le visible. Par contre, la profondeur de pénétration dans l'eau dans le cas de l'aluminium est plus importante que celles de l'argent et de l'or. Le champ électromagnétique pénètrera plus profondément dans l'eau, permettant alors d'observer des modifications dans la permittivité du diélectrique plus éloignées de l'interface métal/diélectrique que dans le cas d'une profondeur de pénétration plus faible.

iv. Conclusion sur l'influence de la permittivité des milieux

Pour les 3 matériaux présentés ici, l'argent est celui qui possède les meilleures propriétés plasmoniques en considérant le spectre visible. Il a une meilleure FoM et une longueur de propagation supérieure à l'or et l'aluminium pour des longueurs d'ondes supérieures à 580 nm. Cependant, l'oxydation à sa surface dégrade facilement l'argent, et ce métal n'est donc pas le plus utilisé pour les applications de détection par les plasmons de surface. Le métal le plus utilisé dans les applications est l'or. Il a une bonne sensibilité¹³, qui est supérieure à celle de l'aluminium dans le proche infrarouge et l'infrarouge. En outre il est très stable chimiquement et ne s'oxyde pas. Dans le domaine du visible, les propriétés plasmoniques de l'or sont cependant inférieures à celles de l'aluminium. Ce dernier peut avoir une réponse plasmonique dans l'ultraviolet¹⁰. De plus, la profondeur de pénétration dans le diélectrique lui permet une détection plus importante avec l'aluminium qu'avec l'argent et l'or (435 nm dans l'eau pour l'aluminium contre 243 nm pour l'argent et 211 pour l'or). Cette plus grande profondeur de pénétration lui permet de détecter des phénomènes plus éloignés de l'interface métal/diélectrique que pour l'or ou l'argent.

2. Modes de couplage d'un plasmon de surface

Afin qu'un faisceau indicent à l'interface métal/diélectrique puisse permettre une propagation du SPP à cette interface, il est nécessaire de garantir l'accord de phase entre le vecteur d'onde de l'onde incidente (k_0) et la constante de propagation du mode de plasmon (β). Cet accord de phase est respecté lorsque la projection de l'onde incidente à l'interface métal/diélectrique est égale à la constante de dispersion $\beta = k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_m \varepsilon_d}{\varepsilon_m + \varepsilon_d}}$ présentée précédemment à l'équation (6). Plusieurs méthodes de couplage existent, les principales utilisent un prisme ou un réseau de diffraction, comme illustré sur la Figure 1.7¹⁴. Sur cette représentation, cet accord de phase entre l'onde incidente et le mode de plasmon est réalisé en rajoutant une interface ou un élément pour satisfaire cette égalité. En effet, dans l'air, un plasmon ne peut être directement excité sur une interface plane et il est nécessaire d'utiliser soit un diélectrique de plus haut indice (prisme) soit d'onduler la surface pour synchroniser l'onde incidente avec l'onde plasmon.



Figure 1.7 : a) Couplage par réseau de diffraction et b) couplage par prisme¹⁴.

a) Couplage par prisme

Pour les plasmons de surface couplés avec un prisme, les deux configurations les plus répandues dans la littérature sont les configurations de Kretschmann-Raether¹⁵ et de Otto¹⁶ schématisés sur la Figure 1.8. Ces méthodes sont basées sur la réflexion interne totale, appelée ATR (*Attenuated Total Reflection*). L'angle d'incidence du faisceau ainsi que les indices du prisme, du métal et du diélectrique doivent permettre une réflexion totale de la lumière à l'intérieur du prisme. L'onde évanescente à la réflexion totale va permettre le couplage au mode de plasmon.



Figure 1.8 : a) Configuration de Kretschmann-Raether b) Configuration d'Otto.

La Figure 1.8 a) présente la configuration de Kretschmann-Raether. D'un côté du prisme, la lumière est incidente et se réfléchit sur la couche métallique déposée sur une des faces du prisme. Le métal a une épaisseur de quelques nanomètres, pour

qu'il puisse être considéré comme optiquement « transparent », afin de permettre un transfert d'énergie du faisceau incident réfléchi vers l'interface inférieure métal/diélectrique. Ce transfert d'énergie est transmis par effet tunnel.

L'épaisseur optimale de la couche métallique dépend des métaux utilisés, de la longueur d'onde incidente, ainsi que du milieu environnant et du matériau du prisme¹⁷. Takagi et al.¹⁸ se sont intéressés à l'optimisation de la couche métallique dans la configuration de Kretschmann-Raether pour des longueurs d'ondes comprises entre 400 nm et 1 µm. L'étude a été réalisée en particulier pour des dépôts d'or, argent et d'aluminium sur des prismes de BK7 avec comme milieu environnant l'air ou l'eau. Dans le cas de l'or, l'épaisseur optimale est entre 49 nm et 68 nm, pour l'argent entre 37 nm et 48 nm et pour l'aluminium entre 11 nm et 22 nm.

Dans le cas de la configuration de Otto¹⁶ présentée à la Figure 1.8 b), les couches diélectriques et métalliques sont inversées comparé à la configuration de Kretschmann-Raether. La couche métallique est considérée comme semi-infinie, et la couche diélectrique entre le prisme et le métal est fine (de l'ordre de 0,5 µm et 2 µm). Le principal désavantage de cette configuration pour une application dans le domaine des capteurs, notamment biologiques, est le fait que la couche diélectrique soit extrêmement fine. Un système pour garder cette couche de diélectrique constante et aussi fine entre la partie métallique et le prisme reste une réalisation technique assez compliquée, contrairement au fait d'effectuer un dépôt métallique directement sur le prisme comme pour la configuration de Krestchmann-Raether.

Le couplage plasmonique par la configuration de Kretschmann-Raether est donc celle la plus utilisée dans le domaine des capteurs¹⁹, traduit par le nombre de publications existantes et d'applications déjà implémentées. Cette configuration est utilisée majoritairement dans le domaine des biocapteurs, pour détecter certains composés organiques tels que l'urée²⁰, la dopamine²¹, certains allergènes²² ou encore des virus²³, mais aussi dans le domaine de l'environnement pour détecter des gaz^{24,25}, des métaux lourds^{26,27} ou des produits polluants²⁸.

Une autre méthode permettant de garantir l'accord de phase est l'utilisation d'un réseau de diffraction.

b) Couplage par réseau de diffraction

Un réseau de diffraction est une structure périodique à la surface d'un matériau à l'échelle micro/nanométrique. Ces structures sont telles qu'elles modifient les propriétés de la lumière en la diffractant. Une photographie d'un réseau de diffraction est présentée sur la Figure 1.9 démontrant la dispersion d'une onde incidente polychromatique (visible) dans un ordre de diffraction. L'effet d'irisation sous la forme de la décomposition du spectre de la lumière incidente selon l'angle démontre l'effet de diffraction d'une onde incidente dans un ordre réfléchi.



Figure 1.9 : Photographie d'un réseau de diffraction.

Ces propriétés peuvent être exploitées dans le domaine des capteurs^{24,29}, de la sécurité³⁰ pour éviter la contrefaçon ou encore du filtrage³¹ ou du contrôle de la polarisation³². Les réseaux de diffraction étudiés dans ce manuscrit sont utilisés pour garantir l'accord de phase afin de permettre la propagation d'un plasmon de surface à l'interface métal/diélectrique.

Nous pouvons classer les différentes topographies de réseaux de diffraction 1D selon 3 profils principaux : les réseaux carrés, aussi appelés binaires, les réseaux sinus et les réseaux blazés, représentés schématiquement sur la Figure 1.10. D'un point de vue géométrique, ces réseaux peuvent être définis par leur profondeur *d* ainsi que leur période Λ . Toutes ces configurations de réseaux peuvent aussi être définies par leur rapport de forme d/Λ . Plus spécifiquement, les réseaux carrés sont qualifiés par leur rapport cyclique de leur motif (ratio largeur/profondeur ou rapport ligne/espace), les réseaux blazés par leur inclinaison et les réseaux quasisinusoïdaux par les harmoniques qui composent la fonction sinus (en plus du fondamental).



Figure 1.10 : Réseaux de diffraction a) carré, b) blazé et c) sinusoïdal.

Lorsqu'un faisceau incident arrive sur un réseau de diffraction, la lumière est décomposée en plusieurs ordres de diffraction. Les ordres transmis sont schématisés en bleu sur la Figure 1.11, et ceux réfléchis en violet. L'angle θ_m des ordres diffractés (numérotés m) dépend de la période du réseau Λ , de l'indice du milieu où se trouve le faisceau transmis n_t (ou réfléchis n_d), de l'indice du milieu incident n_d , de l'angle d'incidence θ_d et enfin de la longueur d'onde λ du faisceau incident. L'équation des réseaux permettant de calculer les angles de diffraction des ordres transmis s'écrit :

$$\Lambda n_t \sin \theta_m - \Lambda n_d \sin \theta_d = m\lambda \tag{12}$$

Et pour les angles de diffraction uniquement réfléchis, l'indice de réfraction des milieux d'incidence n_d et de transmission n_t seront identiques, donc $n_d = n_t$ et correspondent à l'indice du milieu diélectrique (air ou eau). L'équation des réseaux (12) peut donc être transformée en :

 $\Lambda n_d \left(\sin \theta_m - \sin \theta_d \right) = m\lambda$



(13)

Figure 1.11 : Représentation des ordres de diffraction réfléchi (violet) et transmis (bleu).

La numérotation en entiers relatifs des ordres dépend de leur emplacement par rapport à la normale à la surface du réseau. L'ordre transmis directement depuis le faisceau incident correspond à l'ordre 0 transmis et la réflexion du faisceau incident sera l'ordre 0 réfléchi. Le formalisme qui sera utilisé ici considère que, pour tous les ordres qui possèdent un angle supérieur à cet ordre 0 par rapport à la normale, ils auront une numérotation positive, et pour les angles inférieurs, la numérotation sera négative.

Dans ce manuscrit, les réseaux de diffraction sont utilisés afin de permettre l'accord de phase nécessaire à une propagation d'un SPP le long d'une interface métal/diélectrique. La couche métallique est ici considérée comme semi-infinie et seuls les ordres diffractés réfléchis sont présents, donnant l'équation (13) présentée précédemment. L'équation (13) peut s'écrire aussi en termes de vecteurs d'ondes :

$$\frac{2\pi}{\lambda}n_d(\sin\theta_m - \sin\theta_d) = \frac{2\pi}{\Lambda}m$$
(14)

$$\Leftrightarrow \quad \frac{2\pi}{\lambda} n_d \sin \theta_d + m \frac{2\pi}{\Lambda} = \frac{2\pi}{\lambda} n_d \sin \theta_m \tag{15}$$

Le plasmon de surface peut se propager car de l'énergie d'un des ordres diffractés est utilisée pour propager le plasmon de surface à l'interface métal diélectrique, c'est-à-dire qu'un ordre diffracté est parallèle à l'interface métal/diélectrique. L'angle θ_m de cet ordre diffracté est donc égal à ±90° mais ne permet pas l'utilisation de l'équation (15) précédente. En effet, si un ordre diffractif se propage le long de l'interface métal/diélectrique, l'ordre ne se propage plus uniquement dans le milieu incident comme précédemment, mais il est utilisé pour propager le plasmon de surface, permettant alors de garantir l'accord de phase entre l'onde incidente et le plasmon grâce au réseau :

$$\frac{2\pi}{\lambda}n_d\sin\theta_d + m\frac{2\pi}{\Lambda} = \pm Re\{\beta\} = \pm Re\left\{k_0\sqrt{\frac{\varepsilon_m\varepsilon_d}{\varepsilon_m + \varepsilon_d}}\right\}$$
(16)

Lorsque cette équation est vérifiée, l'accord de phase est ainsi obtenu et le mode de plasmon de surface existe et peut se propager. On parle alors de résonance plasmonique (SPR *Surface Plasmon Resonance*) puisque le couplage peut être fort et n'est obtenu que pour des conditions particulières (longueur d'onde, angle d'incidence, polarisation, paramètres du réseau...).
Comme vu précédemment, il s'agit d'un ordre diffracté qui permet la propagation du plasmon de surface. Dai et al³³ ont étudié la sensibilité du plasmon de surface en fonction de l'angle d'incidence et pour différents ordres de diffraction sur des réseaux carrés et métallisés avec de l'argent dans une configuration angulaire à λ = 633 nm, dont le schéma est reporté sur la Figure 1.12 a) et la Figure 1.12 b) illustre le résultat de leur étude. Ce qui est en rouge sur ce graphique correspond aux ordres de diffraction *m* négatifs, en noir aux ordres de diffraction *m* positifs et en bleu aux valeurs expérimentales de la sensibilité obtenue avec une configuration par prisme (pour comparaison). Pour les ordres m > 0, la sensibilité du plasmon de surface reste inférieure à 50 degrés/RIU (Refractive Index Unit) et diminue même avec l'augmentation de l'angle d'incidence. Le RIU correspond à la variation d'indice de réfraction minimale détectée par le dispositif plasmonique. Pour les ordres m < 0, la sensibilité est un peu plus élevée comparée à celle obtenue avec les ordres positifs pour des angles inférieurs à 25°. Pour des angles plus élevés, la sensibilité augmente de manière exponentielle jusqu'à attendre 250 degrés/RIU pour un angle d'incidence de 70°. Ces sensibilités ont de plus été comparées à la sensibilité expérimentale d'un couplage par prisme. Cette sensibilité est comprise entre 50 et 150 degrés/RIU et croît aussi avec l'augmentation de l'angle d'incidence.

Par conséquent, les ordres négatifs seraient donc mieux adaptés pour exciter un plasmon de surface et ainsi obtenir une meilleure sensibilité.



Figure 1.12 : a) Schéma de la configuration utilisée par Dai et al³³. b) Courbe de sensibilité en fonction de l'angle de résonance. En rouge, les sensibilités d'un plasmon de surface excité avec les ordres négatifs d'un réseau de diffraction. En noir les sensibilités d'un plasmon de surface excité avec des ordres positifs. En bleu les sensibilités d'un plasmon de surface excité avec un prisme dans la configuration de Kretschmann-Raether³³.

Outre les ordres d'excitation, le profil du réseau a aussi un impact sur la sensibilité de couplage plasmonique. Le profil du réseau a une influence sur sa capacité à exciter les plasmons de surface et obtenir des résonances élevées. Lorsque les bords des lignes de réseau sont plus raides, ceci implique des pertes plus importantes par diffusion du faisceau incident et la résonance est moins élevée. Ceci est le cas des réseaux au profil carré, dont les pentes du profil sont plus raides que pour un profil sinusoïdal. Cette diffusion du faisceau incident implique que moins d'énergie sera utilisée pour le couplage du SPP, induisant donc une moins bonne efficacité de couplage sur le plasmon. Ainsi, les profils sinusoïdaux permettent une meilleure sensibilité que les profils rectangulaires, permettant d'obtenir une meilleure propagation du mode de plasmon et distribution du champ électromagnétique (L_{spp} et z_d)³⁴.

Les caractéristiques du réseau seront donc définies ensuite dans le Chapitre 2 en tenant compte de ces contraintes et de l'application visée, et la méthode de fabrication des réseaux de diffraction sera traitée dans la section II.2.a) Photolithographie interférentielle du Chapitre 2.

3. Configurations d'analyse de la réponse plasmonique

Nous venons de voir comment un faisceau incident pouvait être couplé afin de permettre une propagation du SPP à l'interface métal/diélectrique en utilisant un prisme ou un réseau de diffraction. Cette propagation du SPP peut être mise en évidence en observant une résonance dans la réponse du faisceau réfléchi. Cette résonance est communément appelée SPR (Surface Plasmon Resonance) et permet d'effectuer une analyse de la réponse plasmonique. En effet le spectre de l'onde réfléchie (ordre 0 dans notre cas) va traduire avec quelle efficacité une partie de l'énergie de l'onde d'incidence (à la longueur d'onde d'excitation) est transmise dans le mode de plasmon. Cela va se traduire par une atténuation brutale (*dip*) dans le spectre réfléchi. Nous allons dans cette partie nous intéresser à la manière de détecter et d'analyser la SPR.

a) Analyse angulaire et spectrale

Afin de mettre en évidence cette résonance dans la réponse plasmonique, il est possible d'effectuer par la mesure une interrogation angulaire ou en longueur d'onde. Dans le cas d'une interrogation angulaire, la longueur d'onde du faisceau incident est fixe et l'angle d'incidence est modifié lors de la mesure afin d'observer les différences de réflectance du faisceau réfléchi. Pour une interrogation en longueur d'onde, c'est l'inverse qui se produit : l'angle d'incidence reste fixe et la longueur d'onde du faisceau incident varie.

Cette différence dans la réflectance est illustrée, à la fois pour une interrogation angulaire et en longueur d'onde, sur la Figure 1.13. Deux réponses plasmoniques sont tracées, correspondant à une modification dans la permittivité du diélectrique entre la courbe en bleu et en rose. Pour les deux courbes tracées, un minimum dans la réflectance est observé. Ce minimum correspond à la résonance plasmonique, c'est-à-dire à la condition pour laquelle le couplage par réseau de diffraction permet de satisfaire l'équation (16). La constante de propagation du plasmon est alors synchrone pour l'angle θ_{Res} et la longueur d'onde λ_{Res} de résonance (pour l'ordre *m*).



Figure 1.13 : Simulation d'une réponse plasmonique avec une interrogation angulaire et spectrale.

Ainsi, lorsqu'il y a une variation dans la permittivité du diélectrique, une modification de l'angle ou de la longueur d'onde de résonance est observée selon l'interrogation choisie. En effet, en reprenant l'équation (16), une variation dans la permittivité du diélectrique notée ici ε_{d_2} implique une modification de la longueur d'onde de résonance ou de l'angle de résonance selon l'interrogation :

$$\begin{cases} \frac{2\pi}{\lambda_{Res_{2}}} n_{d} \sin \theta_{d} + m \frac{2\pi}{\Lambda} = \pm Re \left\{ k_{0} \sqrt{\frac{\varepsilon_{m} \varepsilon_{d_{2}}}{\varepsilon_{m} + \varepsilon_{d_{2}}}} \right\} \text{ interrogation en longueur d'onde} \\ \frac{2\pi}{\lambda} n_{d} \sin \theta_{Res_{2}} + m \frac{2\pi}{\Lambda} = \pm Re \left\{ k_{0} \sqrt{\frac{\varepsilon_{m} \varepsilon_{d_{2}}}{\varepsilon_{m} + \varepsilon_{d_{2}}}} \right\} \text{ interrogation angulaire} \end{cases}$$
(17)

Lors d'une mesure, il s'agit de détecter et mesurer cet écart de θ_{Res} ou de λ_{Res} qui permet de mettre en évidence cette variation dans la permittivité, afin de pouvoir utiliser cette méthode plasmonique dite SPR à des fins de capteur. Cette variation est notée $\Delta\theta$ pour la variation de l'angle de résonance et $\Delta\lambda$ pour la variation de la longueur d'onde de résonance, mises en évidence sur la Figure 1.3.

b) Sensibilité

La sensibilité d'un capteur correspond à la variation de la grandeur mesurée par rapport à la variation du mesurande. La grandeur mesurée peut donc être l'angle d'incidence, pour une interrogation angulaire, ou la longueur d'onde pour l'interrogation en longueur d'onde.

Pour une interrogation angulaire, la sensibilité s'écrit :

$$S_{\theta} = \frac{d\theta_{Res}}{dn} \tag{18}$$

Où $d\theta_{SPR}$ correspond aux variations de l'angle de résonance mesuré et dn à la variation de l'indice de réfraction du diélectrique.

De même, pour une interrogation en longueur d'onde, la sensibilité s'écrit :

$$S_{\lambda} = \frac{d\lambda_{Res}}{dn} \tag{19}$$

Avec $d\lambda_{SPR}$ la variation de la longueur d'onde de résonance du SPR.

4. Conclusion sur les plasmons de surface

Nous avons vu que les plasmons de surface sont utilisés pour détecter des variations de permittivité à l'interface entre un métal et un diélectrique. Selon le métal ainsi que l'environnement utilisé, l'efficacité du plasmon ainsi que ses propriétés telles que sa longueur de propagation ou sa profondeur de peau (ou de pénétration) ne seront pas les mêmes. Même si l'argent possède de meilleures propriétés plasmoniques (résonance plus élevée et moins de pertes), l'or est le métal

le plus utilisé à ce jour pour une utilisation dans les capteurs, avec plutôt une utilisation appropriée pour des longueurs d'ondes associées à l'infrarouge et le proche infrarouge. Cette meilleure efficacité se traduira par des facteurs de qualité plus élevés sur le *dip* de résonance. Pour une détection dans le visible ainsi que dans le domaine de l'ultraviolet, l'aluminium est privilégié à l'or.

Pour que l'onde incidente puisse se propager à l'interface métal/diélectrique, et donc permettre la propagation du plasmon de surface, il est nécessaire qu'elle soit couplée à celui-ci. Deux méthodes de couplage ont été introduites ici, une utilisant les prismes dans deux configurations, Kretschmann-Raether et Otto, et une utilisant les réseaux de diffraction. Les configurations qui utilisent les prismes impliquent qu'une des deux couches soit fine (le métal pour la configuration de Kretschmann-Raether, le diélectrique dans la configuration d'Otto), alors que pour le couplage par réseaux, le métal et le diélectrique peuvent être considérés comme semi-infinis. De plus, concernant le couplage par réseau de diffraction, un réseau sinusoïdal est plus approprié qu'un réseau carré ou blazé pour avoir une meilleure réponse plasmonique. Ensuite, la réponse plasmonique peut se mesurer grâce à une variation de l'angle de résonance ou alors à partir du spectre du faisceau réfléchi de l'onde incidente. Une manière de calculer la sensibilité d'un capteur plasmonique pour la détection angulaire et spectrale a été aussi définie.

Dans les travaux de cette thèse nous allons exploiter les plasmons de surface avec une structure périodique (réseau de diffraction) et mettre en œuvre une interrogation spectrale à partir d'une onde incidente polychromatique. Cette configuration sera mise en œuvre pour détecter et suivre l'évolution de films passif d'aluminium (Al₂O₃) comme décrit dans les prochaines sections.

III. Les films passifs et l'interface électrochimique

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à la description des films passifs ainsi qu'à leur formation. De plus, nous allons voir ce qu'est l'interface électrochimique, et plus exactement la double couche électrochimique, ainsi que quelques mécanismes présents à l'interface métal/électrolyte.

Dans un second temps, nous verrons quelles sont les différentes méthodes usuelles de caractérisation de ce film passif, qu'elles soient électrochimiques ou encore des mesures directes existantes. Nous finirons par présenter les limites de ces méthodes de caractérisation pour introduire la méthode de mesure par plasmons de surface qui sera abordée dans le chapitre suivant.

1. Les films passifs d'aluminium

Un film passif est décrit comme étant une couche complexe d'oxyde qui se forme à la surface d'un métal. Les métaux présentant ces propriétés passives sont alors appelés des métaux passivables. L'aluminium et ses alliages^{35,36}, les aciers inoxydables^{37,38} ou encore le titane^{39,40} sont des exemples répandus de métaux passivables.

Cette couche passive est extrêmement fine et est d'environ 2-3 nm d'épaisseur dans le cas de l'aluminium. Ce film passif se forme de manière naturelle à la surface du métal avec la présence d'oxygène dans son milieu, pour former un oxyde, l'alumine (Al₂O₃), afin de le protéger contre la corrosion. Son équation d'oxydoréduction s'écrit :

$$4Al + 3O_2 \rightarrow 2Al_2O_3 \tag{20}$$

La nature passive de l'aluminium est alors exploitée comme moyen de protection dans l'industrie. L'aluminium et ses alliages sont des matériaux très répandus grâce à leurs propriétés intéressantes : léger⁴¹, recyclable, ainsi qu'une bonne conductivité électrique et thermique. De plus, l'aluminium pur possède une bonne résistance à la corrosion de manière naturelle. Il est aussi un bon candidat pour les phénomènes plasmoniques, qui nous intéressent dans le cadre de cette thèse. Ce métal est principalement utilisé dans le domaine du transport^{42,43}, pour l'emballage⁴⁴ ou encore le bâtiment⁴⁵ par exemple.

2. Les films passifs dans l'interface électrochimique

Lorsqu'un métal passivable comme l'aluminium est plongé en solution aqueuse, que ce soit de l'eau ou une solution électrolytique, une évolution de la structure à l'interface a lieu. La Figure 1.14 est une représentation schématique d'un film passif plongé en solution. Sur la partie supérieure directement exposée à la solution, une hydratation de l'oxyde s'effectue, formant alors des hydroxydes. La partie inférieure, proche du métal, est composée d'une couche d'oxyde compacte.



Figure 1.14 : Représentation schématique d'un film passif complexe formé à la surface d'un métal plongé en solution électrolytique.

En s'intéressant plus largement à l'interface électrochimique, celle-ci n'est pas uniquement constituée d'un film passif. L'interface électrochimique commence à l'instant même où un métal entre en contact avec de l'eau ou une solution électrolytique, que nous appellerons électrolyte par la suite. Dans le cas de l'aluminium, un film passif natif est formé à sa surface dans les secondes qui suivent l'exposition du métal à l'air⁴⁶.

En plongeant le métal dans un électrolyte, deux mécanismes opposés à la surface du métal apparaissent. Le premier mécanisme correspond à une dissolution des cations métalliques dans la solution, schématisé Figure 1.15. En effet, le métal est composé de cations métalliques, notés Mⁿ⁺ et contient des électrons libres schématisés en bleu. L'électrolyte est composé entre autres de molécules d'eau et d'ions d'hydrogène H⁺. Ces ions hydrogènes vont se recombiner avec les électrons présents dans le métal proche de l'interface, permettant alors de « libérer » les cations métalliques en solution, induisant alors leur dissolution.



Figure 1.15 : Schématisation de la dissolution des cations métalliques en solution électrolytique.

Si la dissolution de ces cations métalliques M^{n+} (Al³⁺ dans le cas de l'aluminium) est importante, la corrosion du métal est amorcée et est schématisée sur la Figure 1.16 par plusieurs M^{n+} présents dans la solution. Ce mécanisme est appelé mécanisme actif. La double couche électrochimique est mise en évidence sur la Figure 1.16 et correspond à la zone d'équilibrage entre le métal et l'électrolyte, où s'effectuent tous les mécanismes à l'interface. Le potentiel du métal $\varphi_{métal}$ étant différent de celui de l'électrolyte $\varphi_{électrolyte}$, lorsque le métal est plongé en solution, les deux potentiels vont chercher à s'équilibrer, traduisant l'équilibrage des charges entre le métal et la solution.



Figure 1.16 : Schéma d'une dissolution nombreuse de cations métalliques M^{*n+}</sup> <i>en solution.*</sup>

Afin de limiter la dissolution des cations métalliques, un second mécanisme apparaît à l'interface, qui correspond à la formation d'un film de seconde phase insoluble permettant de bloquer ou de limiter la corrosion du métal. Ce film de seconde phase est une évolution du film passif natif dans la solution. Cette évolution permet de protéger le métal dans son nouvel environnement, le milieu aqueux.

La Figure 1.17 représente un métal plongé en solution, avec la présence d'un film passif, noté ici « oxide film ». Les différents mécanismes présents à l'interface électrochimique sont mis en évidence. Une réduction de l'oxygène présent en solution de O_2 à O^{2-} s'effectue à l'interface entre le film d'oxyde et l'électrolyte et correspond à une réaction cathodique. En parallèle de ce mécanisme, le métal va former des cations métalliques à la surface entre le métal et l'oxyde, correspondant à une réaction anodique. En formant le cation métallique, des électrons libres seront détachés et iront réagir avec l'oxygène de la surface pour créer une réduction de l'oxygène. Les cations métalliques ainsi que les anions d'oxygène vont se recombiner afin de créer une espèce plus stable, l'oxyde. Les espèces vont donc migrer à travers la couche d'oxyde déjà présente.



Figure 1.17 : Schéma de l'interface électrochimique plongée en solution⁴⁷.

La formation de la couche passive peut donc être vue comme un équilibrage des charges, et donc de potentiel, entre une surface métallique et des électrons du milieu dans lequel elle est plongée. Le film passif ne doit pas être vu comme une couche solide et stable, mais comme une couche évolutive qui cherche constamment un équilibre pour essayer de se stabiliser et limiter les variations brusques de potentiel. Chaque variation dans son environnement implique la recherche d'un nouvel équilibre par le film passif. Tous ces mécanismes d'équilibrage des charges et des potentiels entre le métal, le film passif et la solution s'effectuent au sein de la double couche électrochimique. Le modèle de représentation de la double couche électrochimique le plus connu et le plus utilisé est le modèle de Gouy-Chapman-Stern^{48,49}. Ce modèle permet de décomposer l'interface électrochimique en 3 couches distinctes : la surface métallique, la couche compacte appelée couche de Helmholtz ou de Stern, et la couche diffuse appelée couche de Gouy-Chapman. Ces couches sont schématisées sur la Figure 1.18, et l'évolution du potentiel au sein de l'interface est mis en évidence en rouge. Le potentiel du métal étant différent de la solution, ce potentiel diminue d'abord linéairement dans la couche de Stern, avant de diminuer exponentiellement dans la couche diffuse avant d'atteindre le potentiel de la solution électrolytique.



Figure 1.18 : Modèle de Gouy-Chapman-Stern

Il est à noter que ce processus est le même que le métal soit plongé simplement dans l'eau ou dans un électrolyte. Un équilibrage des charges a toujours lieu.

3. Croissance et caractérisation d'un film passif

Nous avons vu précédemment que les films passifs se forment de manière naturelle, dite native, par oxydation par simple présence de l'oxygène, et évolue en fonction de son milieu. Dans le cas d'un métal plongé en solution, cette évolution s'effectue par un équilibrage entre les charges présentes à la surface du métal et celles en solution. Dans cette partie, nous allons aborder la possibilité de forcer et de contrôler la croissance d'un film passif en appliquant un potentiel dans le métal en milieu aqueux, forçant alors les mécanismes décrits à la surface métallique. De plus, nous verrons aussi quelques méthodes usuelles électrochimiques et de mesures directes permettant de caractériser ce film passif. Nous aborderons également les limites de ces méthodes de caractérisation.

a) Croissance d'un film passif par électrochimie

Il est possible de faire croître un film passif et de contrôler sa croissance par électrochimie en appliquant un potentiel entre le métal et la solution. Un courant peut alors circuler entre une contre électrode plongée dans la solution et le métal, sous l'effet du potentiel (champ électrique) appliqué entre ces deux contacts. Dans le cas où un potentiel est appliqué dans ce système, un nouveau phénomène apparaît. La contre électrode nécessaire pour effectuer le passage du courant dans la solution induit une réduction de l'oxygène présent en solution en anions hydroxydes (OH⁻). Le champ électrique lié au potentiel appliqué va contrôler le sens de migration des OH⁻ pour les déplacer vers la surface du film passif déjà présent. La réaction d'oxydoréduction peut s'effectuer plus simplement par la présence en solution des OH⁻ créés par la contre électrode, participant ainsi à une formation et un entretien forcé du film passif. Ainsi, le transfert des électrons depuis le métal vers la solution en passant à travers le film passif n'est pas nécessaire dans le cas présent pour effectuer la réduction de l'oxygène. Ce phénomène est illustré sur la Figure 1.19 ci-dessous.



Figure 1.19 : Schéma de l'interface électrochimique plongée en solution et sous l'influence d'un potentiel appliqué⁴⁷.

Il est possible de connaître la composition d'une interface électrochimique en milieu aqueux en fonction du potentiel appliqué sur un métal ainsi que du pH du milieu dans lequel il est plongé grâce aux diagrammes de Pourbaix⁵⁰. Ce diagramme donne aussi les différents stades de la corrosion du métal, ainsi que les espèces présentes à l'interface selon le stade. L'immunité correspond à aucune réaction du métal, la passivation à son oxydation dans un rôle de protection du métal, et la corrosion correspond à une dégradation du métal.

La Figure 1.20 illustre le diagramme de Pourbaix⁵⁰ de l'aluminium en milieu aqueux. Les potentiels sont présentés en fonction des potentiels de l'Electrode Standard à Hydrogène (ESH). D'après ce diagramme, il est possible de voir que pour des pH de 6 et à des potentiels de -2 V à 1,5 V, l'aluminium est dans un état passif. Par conséquent, une couche d'Al₂O₃ se forme à la surface de l'aluminium. Le solvant (ici l'eau) se situe dans un domaine de stabilité entre -0,4 V et 0,8 V, indiqué par les traits en pointillés. En dehors de cette zone, il peut y avoir une réaction d'oxydoréduction de l'eau.



Figure 1.20 : Diagramme de Pourbaix Potentiel-pH de l'aluminium pur en milieu aqueux⁵¹.

Ainsi, dans le domaine de passivation de l'aluminium, il y a une hydratation de l'alumine, qui s'écrit sous la forme :

$$Al_2O_3 + 3H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3 \tag{21}$$

La principale limitation du diagramme de Pourbaix est qu'il ne donne aucune information sur la cinétique des réactions à l'interface, notamment sur la vitesse de corrosion. Pour obtenir ces informations, des mesures électrochimiques sont alors utilisées.

b) Caractérisation d'un film passif par mesures électrochimiques

i. Le montage à 3 électrodes

Pour pouvoir étudier par mesures électrochimiques un film passif, ou plus largement l'interface électrochimique, un montage à trois électrodes est généralement utilisé. Schématisé sur la Figure 1.21, ce montage est constitué d'une électrode de référence, qui possède un potentiel stable servant de potentiel de référence pour les mesures électrochimiques. Le montage comporte aussi une électrode de travail, qui est dans notre cas le métal à étudier, puis une contre électrode aussi appelée électrode auxiliaire, qui permet le transport du courant. Ces électrodes sont plongées en solution électrolytique et sont connectées à un potentiostat. Le potentiostat permet d'appliquer un potentiel au montage et de mesurer les fluctuations de courant au sein du montage.



Figure 1.21 : Schéma d'un montage à 3 électrodes.

ii. Polarisation

La mesure de polarisation consiste à appliquer des tensions sur un système et à mesurer pour chaque tension appliquée la densité de courant présente sur la surface de l'électrode de travail plongée en solution. Il en résulte une caractéristique tension-courant (U/I). Cette mesure permet de connaître les différentes cinétiques présentes à l'interface en fonction du potentiel appliqué, c'est-à-dire de connaître le sens de migration des ions en solution, impliquant donc une oxydation ou une réduction des espèces.

La courbe de polarisation est généralement effectuée sur un domaine de potentiel assez vaste, permettant alors d'avoir un aperçu global des mécanismes électrochimiques présents à l'interface selon les différents potentiels appliqués. Il est donc possible d'en extraire certaines données telles que le potentiel de corrosion, le domaine passif, ou encore le potentiel de cassure du film passif appelé transpassivité. Ce potentiel de cassure correspond au potentiel où le film passif ne peut plus entretenir son rôle protecteur du métal.

Cependant, la mesure de polarisation ne permet pas de connaître avec précision les caractéristiques précises de l'interface à un potentiel donné, seulement les réactions prédominantes.

iii. Spectroscopie par impédance électrochimique

Afin d'analyser avec plus de précision une interface électrochimique pour un potentiel choisi, la Spectroscopie par Impédance Electrochimique (SIE) est généralement utilisée, notamment pour caractériser les films passifs. Le principe de la SIE est d'appliquer une tension sinusoïdale à différentes fréquences, permettant d'extraire des informations telles que la résistance d'électrolyte ainsi qu'une estimation d'une épaisseur de film passif présent à l'interface électrochimique. Il s'agit dans ce cas d'une réponse harmonique (en fréquence) du système, donnant pour chaque fréquence l'impédance à partir du potentiel appliqué et de la mesure de courant (ou inversement).

Il existe deux méthodes de mesures pour la SIE : le mode potentiostatique, où il s'agit d'une tension sinus qui est appliquée et la densité de courant qui est mesurée, et le mode galvanostatique où un courant sinus est appliqué avec une mesure de la tension associée. Le mode potentiostatique est généralement utilisé pour étudier des interfaces métal/électrolyte, la passivité d'un métal ou encore sa corrosion. Le mode galvanostatique est utilisé pour étudier des batteries ou des interfaces en milieu peu conducteur. Sur la Figure 1.22 se trouve une courbe de polarisation, qui permet d'obtenir le comportement de l'interface électrochimique en courant/potentiel. En rose sont schématisés des signaux sinus à plusieurs fréquences. L'amplitude du signal est choisie suffisamment petite de manière à ce que le signal sinusoïdal se trouve dans une zone linéaire de la courbe de polarisation afin de rester en régime harmonique permettant de calculer l'impédance complexe. Les modes de mesures potentiostatiques et galvanostatiques sont mis en évidence sur la Figure 1.22.



Figure 1.22 : Signaux sinusoïdaux de plusieurs fréquences (rose) appliqués sur une zone linéaire de la courbe de polarisation (bleu).

L'interface électrochimique, qui contient le film passif, peut se représenter avec un schéma équivalent de circuit électrique associant des composants passifs (résistances et condensateurs). En effet, chaque couche de l'interface peut être vue comme un montage électrique composé de capacités et résistances mises en parallèle, comme illustré sur la Figure 1.23. Cependant, la description de l'interface électrochimique par uniquement des composants électriques ne concerne que le cas idéal. Afin de décrire son comportement réel, un élément dont la fonction électrique ressemble à celle d'une capacité est utilisé : l'élément à phase constante appelé CPE (*Constant Phase Element*). Il permet de décrire le comportement de la double couche électrochimique avec une meilleure précision⁵².



Figure 1.23 : Schématisation de l'interface aluminium/oxyde/électrolyte par circuit électronique équivalent.

A partir des mesures de SIE, plusieurs méthodes existent dans la littérature pour interpréter les données comme le Point Defect Model^{53,54} qui permet de décrire le film passif, son entretien ainsi que sa cassure, et qui est un des principaux modèles. La Power Law^{55,56} est aussi un autre modèle utilisé, qui permet quant à lui de décrire le film passif en fonction de sa résistivité dans sa profondeur.

Les méthodes d'exploitation des données de SIE cherchent à reproduire les réponses de l'impédance mesurée avec des circuits électriques équivalents de l'interface. En optimisant ces circuits équivalents, ils permettent de remonter à des valeurs d'épaisseurs du film passif présent à l'interface électrochimique, à partir d'une capacité équivalente de l'interface et des valeurs de permittivité diélectriques présentes dans la littérature. En prenant l'exemple des films passifs d'aluminium pur, composés d'Al₂O₃, plusieurs types de cet oxyde existent et plusieurs valeurs de la permittivité se trouvent dans la littérature. Les permittivités de l'alumine peuvent aller de 9 à 11,5⁵⁷. Ainsi, à partir des permittivités et de la mesure de capacité (avec le modèle équivalent), il est ainsi possible de remonter à l'épaisseur du film à partir de la formule de la capacité d'un condensateur plan *C* (μ F.cm⁻²), telle que définie par la formule :

$$C = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{S\delta} \tag{22}$$

Où δ (nm) correspond à l'épaisseur d'une couche présente à l'interface, comme un film passif et *S* (cm²) la surface du métal exposée à l'électrolyte.

Les mesures des SIE permettent de calculer l'impédance complexe (Z) à partir de U et I. Les mesures sont alors représentées dans le plan complexe de Nyquist avec la partie réelle et la partie imaginaire de Z selon l'axe des abscisses et des ordonnées respectivement. Chaque point représente l'impédance pour chaque fréquence. La Figure 1.24 a) ci-dessous présente un résultat de mesures de SIE pour de l'aluminium pur Al(111) (cercles) et différents alliages d'aluminium (AA 6005A, AA 6060, AA 6063 et AA 7075)⁵⁸. Ces données expérimentales ont été ajustées en utilisant le circuit équivalent proposé sur la Figure 1.23. Cet ajustement avec le modèle du montage équivalent a permis d'extraire des épaisseurs de films passifs pour les différents échantillons mesurés et sont présentées sur la Figure 1.24 b). Une épaisseur de film passif d'environ 20 Å a été extraite pour l'aluminium pur (Al (111)).



Figure 1.24 : a) Représentation de Nyquist et ajustement des données de SIE et b) épaisseurs de la couche d'oxyde d'aluminium déduites des mesures de SIE pour différents tupes d'aluminiums⁵⁸.

La SIE est un outil puissant et est très utilisée pour décrire et analyser un film passif. Le traitement de ses données est basé à la fois sur un ajustement des données à l'aide d'un circuit équivalent à l'interface ainsi que sur une interprétation qualitative des courbes obtenues par la mesure. Une limite principale est qu'il est possible que plusieurs circuits équivalents puissent ajuster les données, impliquant alors des interprétations différentes de ce qui est présent à l'interface à travers une erreur sur l'épaisseur ou sur la permittivité. De plus, cette mesure n'est pas résolue temporellement et ne permet pas de rendre compte de certains mécanismes à un instant précis, mais seulement d'obtenir une réponse à un potentiel appliqué. Des caractérisations supplémentaires sont alors nécessaires.

c) Caractérisations par mesures ex situ

Outre l'utilisation des méthodes électrochimiques, d'autres méthodes sont utilisées pour aider à la caractérisation des films passifs, et notamment pour valider les données trouvées par les mesures électrochimiques.

Une des méthodes de mesure la plus utilisée en plus des mesures électrochimiques est la méthode XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), qui est aussi connue sous le nom de ESCA (Electron Spectroscopy Chemical Analysis). Pour effectuer des mesures XPS, des rayons X sont envoyés avec une énergie connue sur l'échantillon à analyser. Cet apport d'énergie casse les liaisons des électrons présents sur les différents éléments chimiques de l'échantillon. L'énergie de liaison des électrons étant différent pour chaque élément chimique, il est ainsi possible en mesurant les électrons réémis de connaître quels sont les éléments qui composent l'interface.

Les mesures XPS permettent aussi de mesurer de manière quantitative des épaisseurs de couches présentes lors de l'analyse des données en considérant les différents pics mesurés. En fonction de l'intensité de ces pics, une estimation de l'épaisseur de la couche d'oxyde est effectuée⁵⁹. Toujours en prenant le même exemple que dans la partie précédente⁵⁸, les couches d'oxydes des mêmes échantillons d'aluminium ont été analysées par mesures XPS. Les points de mesure (bleu) et la courbe ajustée (rouge) sont présentés sur les Figure 1.25 a) à d) pour différents alliages d'aluminium. Des pics aux mêmes énergies sont visibles pour les différents types d'aluminium, leur intensité étant différente. Ces intensités ont été analysées et ont permis d'extraire une estimation de l'épaisseur des couches d'oxydes pour les différents types d'aluminium. Dans le cas de l'aluminium pur Al(111), cette épaisseur s'élève à 35 Å, présentant alors un écart de 15 Å avec les mesures de SIE.



Figure 1.25 : Mesures XPS de plusieurs types d'aluminium purs (a, b) et d'alliages d'aluminium (c, d) et les épaisseurs d'oxydes déduites (e)⁵⁸.

La limite des mesures XPS est que cette méthode est destructive et ne permet que des mesures de couches inférieures à 10 nm. Les pics mesurés par mesures XPS doivent être ajustés et ne permettent pas toujours d'obtenir les valeurs exactes mais seulement une estimation de l'épaisseur de la couche.

d) Limites des méthodes des caractérisations présentées

Les films passifs sont ainsi généralement étudiés par méthodes électrochimiques. Une mesure de polarisation permet d'avoir un aperçu général des différents mécanismes à l'interface en fonction des potentiels appliqués. La mesure de SIE, qui repose sur une mesure d'impédance complexe quant à elle permet une étude plus approfondie qu'un seul mécanisme à un seul potentiel donné. L'exploitation des données de SIE permet de connaître la composition de l'interface, permettant d'extraire entre autres une épaisseur du film passif à partir de l'impédance mesurée grâce à des circuits électriques équivalents. Cependant, plusieurs ajustements avec des interprétations très différentes peuvent convenir pour une mesure de SIE, laissant alors une incertitude sur l'interprétation de ce qui est présent à l'interface électrochimique. Il faut notamment déterminer à priori les valeurs des permittivités diélectriques des films. Des mesures complémentaires permettent d'aider cette interprétation, en utilisant notamment les mesures XPS. Ainsi, l'épaisseur du film passif, ou encore la composition chimique de l'interface peuvent être extraits afin de valider les modèles s'appuyant sur les mesures électrochimiques. Cependant, ces mesures complémentaires sont rarement effectuées dans les mêmes conditions que lors des mesures électrochimiques. Il est connu que le film d'oxyde natif d'aluminium a une épaisseur différente si son milieu environnant est l'air ou l'eau⁴⁶, passant alors de ~3 nm à ~11 nm. Donc, les mesures XPS pourraient ne pas forcément représenter l'épaisseur de l'interface qui a été observée lors des mesures électrochimiques. De plus, les mesures XPS ne permettent qu'une estimation de l'épaisseur d'oxyde, et non une mesure directe de cette épaisseur.

Afin d'obtenir des connaissances complémentaires sur l'interface électrochimique en général, des études se sont intéressées à caractériser cette interface en utilisant des mesures optiques en plus des mesures électrochimiques décrites dans ce dernier paragraphe. Dans la prochaine partie, nous aborderons certaines de ces études.

IV. Etude de l'interface électrochimique par les plasmons de surface

Dans les parties précédentes, nous avons abordé et décrit l'approche des plasmons de surface en tant que technique de mesure, pour détecter des variations d'indices optiques à l'interface entre un métal et un diélectrique, notamment à travers leur mise en œuvre et la sensibilité atteinte. Nous avons vu ce qu'est un film passif, un film d'oxyde protecteur qui apparaît à la surface de certains métaux tels que l'aluminium, permettant de les protéger contre la corrosion. Puis nous nous sommes intéressés à l'interface électrochimique ainsi qu'à certains mécanismes qui la compose, principalement dans le cas d'une croissance de film passif. Nous avons aussi pu voir quelques méthodes de caractérisation possibles pour ces films passifs, à savoir des méthodes électrochimiques (polarisation, SIE) ainsi que des mesures XPS.

Dans cette partie, nous allons nous intéresser aux études traitant de l'utilisation des plasmons de surface permettant de caractériser une interface électrochimique, ce qui constitue un des objectifs des travaux de cette thèse. Nous nous intéresserons plus particulièrement aux études mettant en œuvre des plasmons de surface pour le suivi de croissance de couches d'oxydes à la surface des métaux pendant un processus électrochimique.

1. Processus électrochimiques et mesures optiques

a) Méthodes ellipsométriques

A partir de 1974, plusieurs auteurs s'intéressent à l'étude *in situ* de l'interface électrochimique grâce à des mesures couplées entre l'ellipsométrie avec excitation plasmonique et l'électrochimie. Par exemple, la méthode mise en place par Abéles et al.⁶⁰ permet dans un premier temps de montrer la faisabilité de détecter par ellipsométrie les effets du champ électrique aux interfaces Au/H₂SO₄ et Au/HClO₄ pour différents potentiels appliqués électrochimiquement. Pour rappel, l'ellipsométrie repose sur une mesure d'une onde réfléchie sur un échantillon, généralement composé d'une couche mince diélectrique mais qui peut être aussi une fine couche métallique. L'ellipsométrie mesure tout changement d'état de la polarisation entre l'onde incidente et l'onde réfléchie, qui permet ainsi d'obtenir des informations sur les caractéristiques de l'échantillon, notamment l'indice et l'épaisseur de la couche mince déposée sur l'échantillon. Les coefficients de réflexion en amplitude sont complexes (r_p et r_s pour les polarisations TE et TM respectivement). Deux paramètres sont mesurés, à savoir Δ qui correspond à la différence de phase induite par la réflexion lors de la mesure, et tan ψ qui correspond au rapport des modules des coefficients de réflexion en polarisation TM (r_p) et en polarisation TE (r_s) lors de la mesure, et où :

$$\frac{r_p}{r_s} = \tan\psi \, e^{i\Delta} \tag{23}$$

Dans l'étude d'Abéles, l'électrode d'or est un prisme sur lequel se trouve une couche d'or d'épaisseur 40,8 nm. Le prisme métallisé est ensuite déposé dans une cellule électrochimique, et la mesure ellipsométrique est effectuée dans une configuration de Kretschman-Raether. Cette méthode est appelée Surface Electromagnetic Waves (SEW). La Figure 1.26 représente la variation des paramètres ellipsométriques tan ψ (à gauche) et Δ (à droite) en fonction de la position de l'angle de résonance du SPP notée φ (en haut) et du vecteur d'onde K/K₀ (en bas) correspondant, et ce pour différents potentiels appliqués sur l'électrode. Ils ont observé qu'il y avait un décalage du minimum de tan ψ selon la tension appliquée sur l'échantillon, indiquant une variation du vecteur d'onde du SPP.



Figure 1.26 : Variation de tan ψ et Δ en fonction de l'angle de résonance ϕ du SPP et du vecteur d'onde du SPP K/K₀ pour différents potentiels appliqués sur une électrode d'or ⁶⁰.

Chaos et al.^{61,62} reprennent en 1977 cette méthode afin de décrire la couche d'oxyde d'or qui apparait au sein des mêmes interfaces électrochimiques. Le schéma du montage utilisé est présenté sur la Figure 1.27.



Figure 1.27 : Montage expérimental utilisé par Chaos et al.. Les différents éléments numérotés sont 1) Le polariseur. 2) Cellule de Faraday. 3) Modulateur de phase. 4) Prisme avec le dépôt d'or. 5)
Compensateur. 6) Analyseur. 7) Photomultiplicateur. 8) Cellule électrochimique. 9) et 10) Détections synchrones. 11) et 12) Générateurs Basse Fréquence⁶².

Les longueurs d'ondes de travail pour la partie optique sont 609,3 nm et 562 nm. Les mesures électrochimiques ont été effectuées dans le domaine de potentiels correspondant à la zone de croissance de l'oxyde. Les potentiels appliqués sont compris entre 0,05 V et 1,8 V en fonction de ENH (Electrode normal à hydrogène). Les couches d'or déposées sur le prisme ont des épaisseurs de 38,8 nm, 40,8 nm, 60,7 nm et 62,3 nm. L'excitation des modes de plasmons à l'interface amplifie le module et la phase de l'onde réfléchie pour la polarisation TM. En effet, l'excitation des plasmons de surface implique de grands changements dans la réflectance en polarisation TM, noté r_p dans l'équation (23). r_s étant alors inchangée, les variations des paramètres Tan ψ et Δ sont donc plus importantes et permettent des mesures ellipsométriques avec une sensibilité accrue. Ils ont démontré ainsi le potentiel de la technique des plasmons de surface dans les mesures ellipsométriques.

La Figure 1.28 a) représente une comparaison des mesures ellipsométriques effectuées avec et sans excitation des plasmons de surface sur l'électrode d'or pendant le processus électrochimique. La courbe annotée P.S correspond aux mesures ellipsométriques obtenues avec une excitation des plasmons de surface.

Son allure est similaire à celle obtenue sans excitation des plasmons de surface, avec cependant des variations $\delta \psi$ et $\delta \Delta$ sur les paramètres ψ et Δ bien plus élevées. Ces variations d'amplitudes avec l'augmentation et la diminution du potentiel correspondent à une oxydation et une réduction de l'interface, montrant alors qu'il est possible de détecter ces variations de l'interface électrochimique à l'aide de l'ellipsométrie avec excitation des plasmons de surface.



Figure 1.28 : a) Variation des indices ellipsométriques ψ et Δ avec et sans excitation des plasmons de surface, b)1. Modèle multicouches représentant l'interface électrochimique où ε est le métal, ε_a la couche perturbée dans le métal, ε_b la couche compacte, ε_c la couche diffuse et ε_s l'électrolyte. 2. Modèle de l'interface électrochimique simplifiée⁶¹.

Les potentiels appliqués permettent la croissance d'une couche d'oxyde d'or à l'interface dont ils souhaitent déterminer l'épaisseur au potentiel 1,6 V vs ENH. Ils associent l'interface électrochimique à un empilement complexe composé de plusieurs couches d'indices et d'épaisseurs différentes, représenté sur la Figure 1.28 b). $\tilde{\varepsilon}$ et d correspondent respectivement à la permittivité et l'épaisseur de l'électrode de travail. $\tilde{\varepsilon}_a$ et d_a correspondent à la permittivité et l'épaisseur de la couche perturbée dans le métal, soit la zone la plus proche de l'interface où l'équilibrage des charges s'effectue. ε_b et d_b correspondent à la permittivité et à l'épaisseur de la couche 2 de compacte, donc de la couche de Helmholtz ou Stern présentée à la section III. 2 de ce chapitre. ε_c et d_c correspondent à la permittivité et à l'épaisseur de la couche

diffuse, aussi appelée couche de Gouy-Chapman, et enfin ε_s correspondant à la permittivité de l'électrolyte. Pour faciliter le modèle, ils substituent le modèle multicouches présenté précédemment à un modèle monocouche qui se trouve représenté sur la Figure 1.28 b) 2.

Ce modèle contient donc la couche métallique, d'épaisseur et de permittivité connue, l'électrolyte et le film de Au₂O₃ d'épaisseur et de permittivité inconnue. La seule inconnue est l'épaisseur de ce film d'oxyde d'or au potentiel 1,6 V vs ENH appliqué.

Afin de retrouver l'épaisseur d'oxyde formée, la loi de Lorenz-Lorentz généralisée aux modèles absorbants est utilisée afin de calculer la réfractivité molaire de l'interface. Cette loi établit un lien entre les indices de réfraction et la capacité d'un matériau à être modifié en fonction d'un potentiel appliqué. Les indices de réfraction sont issus des mesures ellipsométriques, et constituent la première partie de l'équation en haut de la Figure 1.29. Les permittivités ε_{1f} et ε_{2f} sont apparentes, c'est-à-dire qu'elles prennent en compte l'épaisseur de l'oxyde. La seconde partie de l'équation correspond aux réfractivités molaires (R) et au nombre de molécules présentes (N) présentes, à savoir l'eau et l'oxyde d'or. Le nombre de molécules d'oxyde d'or présents s'écrit $N_{Au_2O_3} = \frac{N_{Au_2O_3}^S}{d_f}$, avec $N_{Au_2O_3}^S$ le nombre de molécule d'oxyde par unité de surface et d_f l'épaisseur de l'oxyde. La seule inconnue dans les deux parties de l'équation est l'épaisseur de la couche d'oxyde d'or. Ainsi, chaque côté de l'équation est calculé indépendamment en attribuant des épaisseurs d'oxyde de 2 à 10 Å. Les résultats pour les différentes épaisseurs d'oxyde attribués aux mesures ellipsométriques sont tracés sur la Figure 1.29 (courbes en points). Les résultats pour les réfractivités molaires sont représentés sur la Figure 1.29 (en croix). Le croisement des deux courbes correspond donc à l'épaisseur de la couche d'oxyde d'or, soit 3,7 Å.



Figure 1.29 : Réfractivité (A) du film d'oxyde d'or en fonction de son épaisseur calculée par les réfractivités molaires (croix) et par les mesures ellipsométriques sur le modèle de Lorenz-Lorentz généralisé aux milieux absorbants (points)⁶¹.

Ainsi, Chaos et al. ont pu effectuer des mesures couplant l'ellipsométrie avec excitation de plasmon et l'électrochimie, permettant alors de déterminer une épaisseur d'oxyde d'or qui est apparue pendant le processus électrochimique.

Dans une autre étude, Oliveira et al.⁶³ ont observé des variations de la couche d'oxyde d'aluminium avant et après exposition en milieu aqueux et ils ont pu mesurer les épaisseurs correspondantes par ellipsométrie classique (sans excitation plasmonique). Au final, ils ont mesuré une épaisseur d'oxyde d'aluminium de 4,6 nm quand l'échantillon est exposé à l'air, et 12,3 nm après exposition dans l'eau.

b) Couplage de mesures électrochimiques et plasmoniques

Quelques années plus tard, entre 1996 et 2010, Jory et al.^{64,65} ont cherché à coupler des mesures électrochimiques et plasmoniques classiques. Dans ces études, la croissance d'oxyde d'or est évaluée à partir de mesures électrochimiques et de mesures plasmoniques.

En 1996, ils se sont intéressés aux phénomènes plasmoniques et électrochimiques lors d'une voltampérométrie cyclique en utilisant la configuration de Kretschmann-Raether⁶⁴. La voltampérométrie cyclique consiste à augmenter puis à diminuer le potentiel sur l'électrode de travail tout en mesurant l'intensité correspondante, et ce sur plusieurs cycles. Un film d'or de 50 nm d'épaisseur a été

évaporé sur un prisme et est considéré comme étant l'électrode de travail. L'électrolyte utilisé pour les mesures électrochimiques est 0,01M (0,01 mol.L⁻¹) de HClO₄.

Sur la Figure 1.30 est tracé le potentiel appliqué en fonction du temps en cercles ouverts, ainsi que le décalage de la longueur d'onde de résonance du SPR en fonction du temps en cercles pleins. Lorsque le potentiel augmente d'environ 45 mV, une augmentation d'environ 0,04 nm de la longueur d'onde de résonance est observée sur les mesures de SPR. Il y a cependant un retard de 15 secondes entre les deux mesures, que les auteurs n'ont pas expliqué Ce décalage de la longueur d'onde de résonance traduit une variation de la permittivité diélectrique à l'interface Au/HClO₄ liée à des modifications dans la double couche électrochimique lors de la voltampérométrie cyclique.



Figure 1.30 : Variation du potentiel appliqué sur l'électrode d'or plongé dans une solution de HClO₄ à 0,1M en fonction du temps (cercles) et variation de la position plasmonique en fonction du temps (points)⁶⁴.

En 2010, Jory et al⁶⁵ se sont intéressés à la possibilité de coupler des plasmons de surface utilisant des réseaux de diffraction pour étudier l'interface Au/H₂SO₄ à 0,02M. Cette configuration permet donc d'utiliser une couche métallique plus massive qu'avec la configuration de Kretschmann-Raether utilisée précédemment, l'intérêt étant d'obtenir une électrode de travail plus robuste par cette couche métallique plus épaisse. Dans leur dispositif, le réseau de diffraction est revêtu d'un dépôt d'or d'épaisseur 150 nm réalisé par évaporation. Le dispositif est schématisé sur la Figure 1.31. Sur la Figure 1.31 a) est présenté le montage global. Le réseau de diffraction métallisé (en gris sur le schéma) est connecté au potentiostat (haut de la Figure 1.31 a) par une peinture conductrice, et est plongé dans l'électrolyte. La cuve contenant l'électrolyte possède un flux d'argon constant afin de limiter la présence de l'oxygène dans la cellule électrochimique. La partie optique du montage est schématisée sur la Figure 1.31 b). Le réseau de diffraction a une période $\Lambda = 600 nm$ et une profondeur d = 20 nm. Une lumière blanche est incidente sur le réseau à un angle de $\theta_{SPR} = 14,3^{\circ}$.



Figure 1.31 : Schéma du dispositif plasmonique utilisé par Jory et al.⁶⁵ avec a) le montage global et b) la partie optique.

Ils étudient alors le décalage en longueur d'onde de la résonance, caractéristique du SPP avec le potentiel appliqué dans le montage électrochimique en fonction du temps. Sur la Figure 1.32 est tracé en traits pleins le potentiel appliqué en fonction du temps et en cercles la position du SPR. Les tendances se suivent et le décalage SPR induit lors de la variation du potentiel électrochimique coïncide avec la zone de charge de la double couche, qui présente une modification dans la concentration des ions présents à l'interface. Ils en concluent alors que le SPR est capable de détecter la charge dans la double couche.



Figure 1.32 : Potentiel appliqué sur l'électrode d'or dans 0,02M de H₂SO₄ en fonction du temps (lignes) et décalage en longueur d'onde plasmonique en fonction du temps (cercles)⁶⁵.

En 2017, Abayzeed et al.⁶⁶ utilisent des plasmons de surface afin de détecter une variation de tension, appliquée sur une électrode d'or, et de corréler cette variation avec une modification de la permittivité à l'interface. En effet, une variation de tension implique une modification dans la densité des charges à l'interface électrochimique, et implique donc une variation de permittivité, détectable par les plasmons de surfaces.

Le montage expérimental utilise les plasmons de surface dans la configuration de Kretschmann-Raether présenté sur la Figure 1.33 a). Le prisme hémicylindrique utilisé pour le couplage plasmon est recouvert d'un dépôt d'or de 50 nm d'épaisseur sur sa partie supérieure (plane). Ce prisme est ensuite plongé dans un électrolyte à 0,15M de NaCl. Un faisceau incident à angle fixe monochromatique à λ = 633 nm vient exciter les plasmons de surface à l'interface or-électrolyte. Le faisceau réfléchi est envoyé sur une photodiode bicellulaire pour mesurer les variations d'intensité, liées au décalage angulaire de la réponse plasmonique. Le minimum de la résonance est centré sur la photodiode comme indiqué sur la Figure 1.33 b) et détecte tout changement dans la résonance plasmonique. Chaque moitié A et B de la photodiode mesure de manière simultanée le signal, et un calcul de la différence entre les deux signaux (A et B) est effectué en temps réel. Chaque modification dans la résonance est ainsi détectée⁶⁷. En ce qui concerne la partie électrochimique, le montage à trois électrodes est composé du prisme hémicylindrique métallisé en tant qu'électrode de travail, une électrode Ag/AgCl à KCl saturé comme électrode de référence, puis une électrode de platine comme contre-électrode.



Figure 1.33 : a) Schéma du montage expérimental de la détection des variations de tension par les plasmons de surface dans la configuration de Kretschmann-Raether⁶⁶. b) Principe de mesure d'un plasmon avec la photodiode bicellulaire⁶⁷.

Les plasmons de surface sont sensibles, comme nous l'avons vu, à la variation de la densité des électrons libres à l'interface entre un métal et un diélectrique. Une variation de tension appliquée à cette interface va modifier la densité de ces électrons libres présents dans la capacité double couche. Afin de modéliser cette capacité interfaciale équivalente, Abayzeed et al.⁶⁶ utilisent le modèle de Gouy-Chapman-Stern. Il permet de prendre en compte la tension appliquée et les propriétés de l'électrolyte comme la valence, la densité des ions et la permittivité. Pour faciliter la modélisation optique, l'interface électrochimique est définie comme un modèle multicouches à une dimension, comme montré sur la Figure 1.34. Ce modèle ne prend pas en compte les effets de rugosité, ce qui nécessiterait l'utilisation d'un modèle à deux dimensions.

Dans un but de simplifier leur modèle, Abayzeed et al.⁶⁶ ont fait l'hypothèse que la tension n'a qu'un effet négligeable sur la longueur de Debye présente dans l'électrolyte. De plus, ils ont supposé que la limite entre l'or massif et la couche de Thomas-Fermi est abrupte alors qu'elle s'apparente en réalité à un gradient entre les deux couches.



Figure 1.34 : Modèle multicouches de l'interface électrochimique⁶⁶.

Le modèle théorique mis en place permet une prédiction de la variation de permittivité à l'interface métal/diélectrique en fonction de la tension appliquée sur cette interface, et donc de prédire la variation de la réponse plasmonique.

Ce modèle est vérifié expérimentalement en utilisant le montage présenté sur la Figure 1.33. Les tensions appliquées sont représentées à la Figure 1.35 (a) et la Figure 1.35 (b) représente la réponse du système plasmonique qui n'est pas instantanée. A chaque changement dans le potentiel appliqué, la réponse plasmonique (Figure 1.35 (b)) indique une évolution constante de l'interface. Cette évolution correspond au temps de charge de la double couche qui est modélisée dans les modèles électrochimiques comme une capacité à l'interface. Le rapport (A - B)/(A + B) correspond à la réponse différentielle normalisée des deux moitiés A et B de la photodiode bicellulaire.



Figure 1.35 : (a) Tensions appliquées en fonction de l'électrode de référence Ag/AgCl et (b) la réponse plasmonique associée pour le système dans 0,15M de NaCl⁶⁶.

Les variations de la résonance mesurées sont ensuite traitées en termes de variation d'indice de réfraction, afin de pouvoir les comparer avec les prédictions de leur modèle théorique. Le modèle proposé calcule la permittivité diélectrique de la double couche en fonction du potentiel appliqué. La double couche correspond ici à la couche de Thomas-Fermi et de la longueur de Debye.

La Figure 1.36 illustre donc la variation de la permittivité équivalente à l'interface métal/diélectrique en fonction du potentiel appliqué pour les mesures ainsi que pour les prédictions de leur modèle théorique. La tendance des résultats théoriques et expérimentaux est similaire. Le modèle multicouches ne prenant pas en compte les effets de la rugosité, n'étant pas totalement représentatif de la réalité électrochimique, ils en déduisent que les différences observées entre la théorie et les mesures peuvent donc s'expliquer par ces simplifications.



Figure 1.36 : Variation théorique et expérimentale de l'indice de réfraction de la couche de Thomas-Fermi en fonction de la tension appliquée⁶⁶.

Ainsi, nous venons donc de voir que les plasmons de surface peuvent être utilisés pour étudier l'interface électrochimique, comme détecter des variations de la concentration des ions présents sur la surface métallique. Cette variation dans la concentration est associée à des variations de permittivité à l'interface électrochimique induites par la polarisation en tension de la surface métallique, pour l'interface or/électrolyte. c) Etude de l'oxydation des métaux avec les plasmons de surface

Les plasmons de surface ont aussi été utilisés pour détecter l'oxydation et la réduction de certains métaux. En 2001, Abdelmalek⁶⁸ a observé avec les plasmons de surface, la modification de l'interface aluminium/eau en utilisant des fibres optiques. Dans son étude, une section de la gaine de la fibre optique a été remplacée par un dépôt fin d'or de 30-40 nm d'épaisseur, recouvert lui-même d'un dépôt d'aluminium de 15 nm d'épaisseur, pour une longueur d'onde de travail de 632,8 nm (laser HeNe). Les mesures sont effectuées en milieu aqueux.

Une mesure de la réponse plasmonique a été réalisée dans les premiers instants où l'échantillon a été plongé en solution, puis 2h plus tard. Ces relevés sont représentés sur la Figure 1.37 a), tracés en ronds et triangles respectivement. Un décalage de 0,2° de l'angle de résonance peut être observé entre les deux mesures, témoignant d'un début de corrosion de la couche d'aluminium. Cette corrosion implique qu'une partie du film est consommé et se traduit par une variation dans la réflectance de 0,1 (10%). La réponse plasmonique après 3h30 est tracée sur la Figure 1.37 b) (triangle), est comparée à la réponse correspondant aux premiers instants après mise en solution (ronds). Le décalage de l'angle de résonance est alors plus important (environ 1,7°). La réflectance à la résonance est plus importante (0,2, 20%) avec aussi un élargissement de celle-ci, montrant alors que le film d'aluminium est encore plus corrodé. Abdelmalek en déduit alors qu'il est possible d'utiliser les plasmons de surface pour observer une corrosion de l'aluminium.



Figure 1.37 : Variation dans la réponse plasmonique avant (ronds) et après (triangles) contact avec l'eau a) après 2h et b) après 3h30⁶⁸.

Shan et al.⁶⁹ ont en 2010 utilisé les plasmons de surface afin d'imager les variations locales de courant induites lors d'un processus électrochimique. Dans cette étude, ils ont utilisé le montage schématisé sur la Figure 1.38 a) pour effectuer des mesures voltampérométriques et plasmoniques. Un faisceau issu d'un laser HeNe polarisé en TM est focalisé par un objectif à immersion de grande ouverture numérique sur un échantillon de verre revêtu d'or, permettant alors d'exciter les plasmons de surface. L'objectif associé au liquide adaptateur d'indice joue le rôle du prisme dans la configuration de Kretschmann-Raether. L'échantillon revêtu de la couche d'or est plongé dans une cellule électrochimique contenant un électrolyte (0,25M de solution tampon au sulfate et 10mM de Ru(NH₃)₆³⁺). Le faisceau réfléchi est collecté par une caméra CCD, qui permet d'obtenir une image 2D de toutes les réflectances locales observées sur la section transverse du faisceau illuminant la surface. A travers cette étude, ils observent les variations de courant locales pendant un processus électrochimique (la voltampérométrie cyclique). Ces variations de courant sont observées à travers une réaction redox du Ru(NH₃)₆³⁺. Ce composé chimique de ruthénium peut se réduire au contact de sécrétions de la peau sous un potentiel appliqué.

Dans cette étude, ils créent un modèle permettant de calculer l'intensité du courant présente localement à l'aide des variations redox observées par le décalage de l'angle de résonance plasmon. Le calcul de l'intensité du courant est donc décrit par la formule :

$$i(t) = bnFL^{-1}\left[s^{1/2}\Delta\tilde{\theta}_{SPR}(s)\right]$$
(24)

Avec :

$$b = \left[B \left(\alpha_R D_R^{-1/2} - \alpha_0 D_0^{-1/2} \right) \right]$$
(25)

Où *n* est le nombre d'électrons présents dans la réaction redox, *F* correspond à la constante de Faraday, L^{-1} à l'inverse de la transformée de Laplace et $\Delta \tilde{\theta}_{SPR}(s)$ la transformée de Laplace de la variation angulaire de la position de la résonance du SPR. Les termes α_R et α_0 correspondent aux variations des indices de réfraction locaux, selon si les molécules sont réduites ou oxydées, et D_R et D₀ aux coefficients de diffusion des molécules réduites et oxydées. La constante B correspond à la

sensibilité de la variation de l'angle de résonance en fonction des modifications dans l'indice de réfraction du diélectrique.

Les mesures de voltampérométrie confirment cette réaction redox, et la densité de courant en fonction du potentiel appliqué sont tracées sur la Figure 1.38 b). En rouge, se trouve l'intensité mesurée par électrochimie classique et en point, l'intensité calculée en mesurant le décalage dans la résonance plasmon, confirmant alors le fonctionnement du modèle proposé.

Pour observer expérimentalement la réaction, une empreinte digitale a été déposée sur le dépôt d'or. Ceci permet de laisser des sécrétions de la peau sur le dépôt, puis le potentiel sur les électrodes est changé. A l'état initial, quand le potentiel est à -0,1 V, le système d'imagerie par les plasmons de surface ne détecte qu'une surface homogène, comme ceci est observé sur la Figure 1.38 c). Lorsque le potentiel diminue jusqu'à -0,18 V, une réduction du Ru(NH₃)₆³⁺ s'effectue sur les sécrétions de la peau. Les plasmons de surface détectent alors cette réduction locale sur l'empreinte digitale, comme le montre la Figure 1.38 d), où l'empreinte commence à apparaître. L'augmentation du potentiel intensifie cette réduction, et donc les contrastes observés par les plasmons, comme mis en évidence sur les Figure 1.38 e) et f). Lorsque la tension revient au potentiel initial de -0,1 V, quelques résidus de la réaction redox sont encore présents à la surface de l'électrode d'or comme constaté sur la Figure 1.38 h).



Figure 1.38 : Résultats de l'étude de Shan et al.⁶⁹ : a) schéma du montage SPR et électrochimiques, b) comparaison de la réponse électrochimique avec la voltampérommétrie classique en rouge et de leur méthode implémentée en points. c-h) images obtenues avec leur méthode d'imagerie en utilisant les plasmons de surface pour différentes tensions appliquées, avec la densité de courant associée.

Shan et al.⁶⁹ ont donc pu imager grâce aux plasmons de surface une réaction redox induite par une variation de potentiel qui implique des variations de courant. Cette réaction n'étant que locale dans cette étude, ils ont alors proposé un modèle permettant d'extraire ce courant en utilisant le décalage observé par leur système d'imagerie par les plasmons de surface.

Plus récemment, en 2020, Kosako et al.⁷⁰ ont étudié les premiers instants de la corrosion de l'aluminium en utilisant les plasmons de surface dans une configuration de Kretschmann-Raether dans 3 wt% NaCl, milieu contenant des ions chlorure. Ces ions chlorures présents dans la solution impliquent une corrosion par piqure de la surface métallique, c'est-à-dire que de manière aléatoire et non homogène sur la surface, des ions chlorures vont pénétrer dans la couche d'oxyde et corroder localement l'aluminium en créant des cavités.
Sur la Figure 1.39 est représenté un schéma de leur montage expérimental. Il utilise un dispositif commercial permettant une utilisation simplifiée des plasmons de surface, le OPTOQUEST SPR-01, dont le fonctionnement est schématisé sur la partie SPR-01 de la Figure 1.39. Un faisceau incident monochromatique non collimaté à 650 nm, permet d'éclairer la surface métallique avec plusieurs angles d'incidences. Le faisceau réfléchi est collecté par un capteur image CMOS. Sur la partie PC de la Figure 1.39 se trouve une représentation des données mesurées, à savoir les variations de la position angulaire plasmonique en fonction du temps d'immersion. En haut est schématisé le flux d'électrolyte (NaCl) injecté sur la face métallique du prisme, permettant alors d'exposer l'aluminium à des ions chlorures et d'amorcer sa corrosion par piqure⁷¹. L'électrolyte a un flux constant d'environ 30 μ L/minute sur l'échantillon.



Figure 1.39 : Schéma du montage utilisé par Kosako et al.⁷⁰

Le prisme a un dépôt d'aluminium d'épaisseur initiale de 21 nm et les mesures XPS montrent un film natif d'Al₂O₃ d'épaisseur 2,7 nm. L'aluminium est ensuite plongé en solution pendant 20h avec un enregistrement de la réponse SPR toutes les 3s. Sur la Figure 1.40 a) sont représentées les réponses SPR en réflectance en fonction de l'angle d'incidence toutes les heures pendant l'immersion. Lorsque l'aluminium se corrode, la couche métallique se consomme et devient de plus en plus fine, impliquant alors une différence dans la réflectance sur les spectres. La Figure 1.40 a) indique un décalage de l'angle de résonance. Cependant, lors des 20 premières minutes d'exposition, une baisse de la valeur de l'angle de résonance est observée, avant d'augmenter comme présenté sur la Figure 1.40 c). Cette baisse puis augmentation de l'angle de résonance peut indiquer à la fois une variation de l'épaisseur de la couche d'aluminium, de la couche d'alumine, ou encore une stabilisation de l'interface dans la solution.



Figure 1.40 : Mesures SPR effectuées par Kosako et al.⁷⁰ avec a) les spectres en réflectance pour différents temps d'immersion en fonction de l'angle d'incidence, b) la position du creux plasmon en degrés en fonction du temps d'immersion et c) un agrandissement de la courbe b) sur les 2 premières heures d'immersions.

Ces observations sont ensuite validées en utilisant un modèle de calcul créé par Barchiesi⁷² qui permet de calculer la réflectance de fines couches d'aluminium déposées sur des prismes. L'empilement multicouches simulé est représenté sur la Figure 1.41. La corrosion par piqure induite pendant la mesure ne sera pas prise en compte dans les calculs. En revanche, les calculs prennent en compte le fait que la couche d'oxyde plongée en solution s'hydrate et est composée d'alumine (Al₂O₃) et d'hydroxyde d'aluminium (Al(OH)₃). Une permittivité relative $\varepsilon_{relative}$ théorique de cette couche d'oxyde complexe en utilisant le modèle de Maxwell-Garnett⁷² est alors estimée :

$$\varepsilon_{relative} = \varepsilon_{oxide} \frac{(1+2f_0)\varepsilon_{hydroxide} + 2(1-f_0)\varepsilon_{oxide}}{(1-f_0)\varepsilon_{hydroxide} + (f_0+2)\varepsilon_{oxide}}$$
(26)

Où $f_0 = {(h_3 - 2,7)}/{h_3}$, et h_3 correspond à l'épaisseur de la couche oxyde/hydroxyde, ε_{oxide} à la permittivité diélectrique de l'Al₂O₃, $\varepsilon_{hydroxide}$ à la permittivité diélectrique de l'Al(OH)₃. Pour chaque changement dans l'épaisseur de la couche d'oxyde/hydroxyde, une nouvelle permittivité relative $\varepsilon_{relative}$ est calculée.



Figure 1.41 : Représentation du modèle multicouche simulé par Kosako et al.70

Les calculs de la réponse théorique sont tracés sur la Figure 1.42. Sur la Figure 1.42 a), les réponses théoriques tracées ont été effectuées pour une couche d'oxyde/hydroxyde de 2,7 nm d'épaisseur et pour des épaisseurs d'aluminium de 7 nm à 25 nm. Pour la Figure 1.42b), l'épaisseur de la couche d'oxyde/hydroxyde est de 6 nm pour les mêmes épaisseurs d'aluminium, et la Figure 1.42 c) concerne une couche d'oxyde/hydroxyde de 11 nm. Quelle que soit l'épaisseur d'oxyde calculée (2,7 nm, 6 nm ou 11 nm), l'angle, ainsi que la largeur de la résonance augmentent avec la diminution de l'épaisseur d'aluminium. Ce décalage dans la résonance en fonction de l'épaisseur d'aluminium est tracé sur la Figure 1.42 d), et ce pour les différentes épaisseurs de couches oxyde/hydroxyde. Les angles de résonances expérimentales ont été mis en évidence pour différents temps d'exposition en solution (20 mn, 2h et 20h). En supposant que l'épaisseur d'oxyde/hydroxyde est de 11 nm, il y a une diminution de 10 nm dans l'épaisseur de la couche d'aluminium. Sur la Figure 1.42 e) sont tracés les résultats du calcul de la réflectance à la résonance en fonction de l'épaisseur d'aluminium. Ces tracés sont comparés à la réflectance à la résonance des mesures effectuées en fonction du temps d'immersion, tracés sur la Figure 1.42 f). Les allures des deux courbes sont identiques. Ils concluent ainsi qu'il est possible, en mesurant la réflectance à la résonance, d'étudier les modifications de l'épaisseur de la couche d'aluminium. La différence entre les simulations et les mesures provient du fait que les mesures n'atteignent jamais une réflectance de 0 à la résonance, alors que c'est le cas sur les simulations. L'hypothèse émise est que ceci est dû à une diffusion causée par la rugosité à la surface de l'aluminium, induite par la corrosion par piqure du métal en solution NaCl.



Figure 1.42 : Simulation de la réflectance en fonction de l'angle d'incidence de plusieurs épaisseurs de la couche d'aluminium pour une épaisseur d'oxyde/hydroxyde de a) 2.7 nm b) 6 nm c) 11 nm d) position angulaire du dip du SPR en fonction de l'épaisseur de la couche d'aluminium pour différentes épaisseurs de couche d'oxyde/hydroxyde e) réflectance à la position du dip du SPR en fonction de l'épaisseur de l'aluminium pour une épaisseur d'oxyde/hydoxyde de 11 nm et f) réflectance à la position du dip du SPR en fonction du temps d'immersion⁷⁰.

Ces différents articles démontrent la possibilité de détecter une corrosion de la surface métallique en utilisant les plasmons de surface sur des films minces métalliques.

2. Conclusion sur l'utilisation des plasmons de surface pour la détection de la croissance de films passifs.

Les travaux présentés précédemment montrent la pertinence d'utiliser les plasmons de surface afin d'étudier l'interface électrochimique. Cette étude de l'état de l'art a démontré d'une part la pertinence de la technique SPR pour la détection de la croissance de films passifs et d'autre part la difficulté à estimer par des modèles simples la composition de ces films passifs (épaisseur et permittivité).

Dans un premier temps, une épaisseur d'oxyde d'or (induite par électrochimie) a pu être caractérisée grâce à des mesures ellipsométriques dont la sensibilité a été améliorée avec les plasmons de surface⁶¹.

Par la suite, d'autres études ont été décrites pour analyser l'interface or/électrolyte en utilisant les plasmons de surface en plus des mesures électrochimiques. Ces études^{64,65} ont étudié la charge et la décharge de la double couche électrochimique induites par un potentiel appliqué, avec les plasmons de surface. Ceci a pu être démontré autant sur prisme avec la configuration de Kretschmann-Raether⁶⁴, que sur réseaux de diffraction⁶⁵. L'intérêt d'utiliser un réseau de diffraction plutôt qu'un prisme a aussi été montré, le réseau de diffraction permettant de travailler avec du métal massif et d'ainsi obtenir une électrode de travail plus robuste que dans la configuration de Kretschmann-Raether où la couche métallique doit être extrêmement fine (inférieure à 70 nm). Ces études montrent un lien entre le décalage dans la résonance et le potentiel appliqué à l'interface or/électrolyte. Ce potentiel appliqué implique une variation dans la concentration des ions de l'interface électrochimique, à l'origine d'une variation dans la permittivité de l'interface, expliquant alors pourquoi le plasmon de surface a pu détecter ces variations. Dans un second temps, toujours en s'intéressant à la charge et la décharge de la double couche électrochimique de la même interface, une autre étude a permis de corréler les variations de potentiel détectées par la mesure SPR avec une variation de la permittivité effective de l'interface électrochimique⁶⁶. Un modèle permettant d'extraire cette variation de permittivité a été proposé. Une autre étude⁶⁹ a corrélé une variation dans la résonance plasmonique avec des variations de courant mesuré. Le système plasmonique utilisé se base sur l'imagerie permettant donc en temps réel d'observer sur une image ces variations de courant induites lors d'une réaction redox. Cette approche est intéressante puisqu'elle donne accès à une information spatiale sur la couche passive (2D).

Enfin, des études se sont intéressées à la détection de l'oxydation et de la corrosion de métaux en utilisant les plasmons de surface, sans qu'un potentiel ait été appliqué sur le métal et la solution. La corrosion de l'aluminium a pu être détectée avec les plasmons de surface à l'interface aluminium/eau⁶⁸. La modification dans la réponse plasmonique observée est corrélée avec une oxydation de la surface, qui a été induite en exposant uniquement l'aluminium dans de l'eau. Un autre type de corrosion sur l'aluminium a aussi pu être détecté par les plasmons de surface⁷⁰. Un dépôt fin d'aluminium a été plongé en solution NaCl pendant plusieurs heures permettant d'amorcer une corrosion par piqure de la surface métallique, toujours en utilisant une configuration SPR utilisant Kretschmann-Raether. Les mesures SPR et les simulations ont permis de montrer la faisabilité de détecter en temps réel cette corrosion par piqure à la surface métallique. De plus, une épaisseur de la couche d'oxyde complexe hydraté $Al_2O_3/Al(OH)_3$ présente à la surface du film métallique a pu être estimée. Les mesures couplées aux simulations ont aussi pu montrer qu'une partie de la couche d'aluminium a été consommée pendant sa corrosion.

V. Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons pu décrire ce qu'étaient les plasmons de surface, avec une méthode les exploitant, très utilisée dans le domaine des capteurs. En effet, les plasmons de surface étant caractérisés par des ondes de surface se propageant à l'interface métal/diélectrique, ils sont très sensibles à toutes les variations de la permittivité définissant cette interface. L'approche théorique des plasmons de surface non localisés (SPP) a permis de démontrer leur sensibilité, à travers la variation de la position de la résonance plasmonique, soit en longueur d'onde, soit angulairement lorsqu'on exploite l'onde réfléchie permettant leur excitation.

Nous nous sommes aussi intéressés à ce qu'étaient des films passifs, des fines couches d'oxydes (de l'ordre de quelques nm) qui apparaissent de manière dite native pour protéger les métaux contre la corrosion. Nous avons abordé plus largement l'interface électrochimique, dans laquelle les films passifs évoluent selon leur environnement, ainsi que quelques méthodes de caractérisation. Ces caractérisations sont majoritairement utilisées afin de mieux comprendre leur fonctionnement ainsi que les mécanismes présents à l'interface. Cette étude bibliographique a permis de mettre en évidence la complexité de ces couches passives avec un empilement de différentes couches d'épaisseur et de permittivité différentes. Cependant, ces méthodes ont leurs limites. Certaines ne permettent qu'une vue d'ensemble du comportement du matériau en fonction du potentiel appliqué, comme c'est le cas pour la mesure de polarisation. Ceci permet entre autres de connaître le domaine passif d'un métal pour une interface étudiée. Des méthodes de mesures plus approfondies comme la SIE permettent de mieux comprendre un mécanisme à un potentiel, comme par exemple à un potentiel où un film passif est présent à l'interface. Cependant, l'exploitation des données mesurées est généralement complexe à interpréter. De plus, plusieurs modèles et interprétations différentes peuvent être possibles pour une même mesure. Pour valider les modèles utilisés pour la détermination des épaisseurs de films passifs, des mesures ex situ sont généralement effectuées par des mesures XPS. Ces mesures ne permettent qu'une estimation de l'épaisseur d'un film passif, et rarement dans les mêmes conditions expérimentales que les mesures de SIE.

Pour étudier les films passifs, des méthodes de caractérisations plus performantes sont recherchées, afin de comprendre au mieux cette interface. Ici, nous nous sommes intéressés aux méthodes de caractérisation utilisant les plasmons de surface. Comme un film passif est une croissance d'une couche diélectrique à la surface d'un métal, les plasmons de surface nous semblent pertinents pour les étudier.

Dans la littérature, il existe plusieurs études qui utilisent les plasmons de surface pour détecter et caractériser l'interface électrochimique. La quasi-totalité de ces études s'intéressent à l'interface or/électrolyte dans des configurations de Kretschmann-Raether.

Principalement, en n'utilisant que les plasmons de surface, il est possible de détecter la charge et la décharge de la double couche électrochimique. Cette charge et décharge modifie une population des ions à l'interface, induisant une variation dans la permittivité de l'interface qui est détectable par le plasmon de surface.

En s'intéressant à la corrosion des métaux étudiés avec les plasmons de surface, très peu de travaux ont été effectués, notamment sur l'aluminium. Comme ces études de la corrosion ont été effectuées sur des couches extrêmement fines de métal, le plasmon détecte principalement le métal qui se consomme et s'affine au fur et à mesure de sa corrosion. De plus, les études appliquées à la corrosion n'ont pas été réalisées en couplant des mesures électrochimiques avec la mesure plasmonique.

A notre connaissance, aucune étude n'a tenté de retrouver une valeur de l'épaisseur de la couche d'oxyde d'aluminium lors de la croissance et l'évolution du film passif lorsqu'un potentiel est appliqué sur le métal. Dans le chapitre suivant, nous proposerons donc un moyen de détecter en temps réel une croissance de film passif d'aluminium induite par mesure électrochimique par le biais des plasmons de surface.

Cette approche sera réalisée en considérant une mesure plasmonique sur une couche microstructurée (réseau de diffraction) avec un dépôt d'aluminium, en milieu aqueux pour la caractérisation de couches passives d'alumine (Al₂O₃).

VI. Bibliographie

- 1. Barnes, W. L., Dereux, A. & Ebbesen, T. W. Surface plasmon subwavelength optics. *Nature* **424**, 824–830 (2003).
- 2. Ding, S.-Y., You, E.-M., Tian, Z.-Q. & Moskovits, M. Electromagnetic theories of surfaceenhanced Raman spectroscopy. *Chem. Soc. Rev.* **46**, 4042–4076 (2017).
- 3. Raether, H. *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*. vol. 111 (Springer Berlin Heidelberg, 1988).
- 4. Hammond, J., Bhalla, N., Rafiee, S. & Estrela, P. Localized Surface Plasmon Resonance as a Biosensing Platform for Developing Countries. *Biosensors* **4**, 172–188 (2014).
- 5. Homola, J. *Surface Plasmon Resonance Based Sensors*. vol. 4 (Springer Berlin Heidelberg, 2006).
- 6. Pitarke, J. M., Silkin, V. M., Chulkov, E. V. & Echenique, P. M. Theory of surface plasmons and surface-plasmon polaritons. *Rep. Prog. Phys.* **70**, 1–87 (2007).
- Piliarik, M. & Homola, J. Surface plasmon resonance (SPR) sensors: approaching their limits? *Opt. Express, OE* 17, 16505–16517 (2009).
- 8. Liedberg, B., Nylander, C. & Lunström, I. Surface plasmon resonance for gas detection and biosensing. *Sensors and Actuators* **4**, 299–304 (1983).
- 9. Rakic, A. D., Djurisic, A. B., Elazar, J. M. & Majewski, M. L. Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices. *Applied Optics* **37**, 5271–5283 (1998).
- 10. Karpiński, K., Zielińska-Raczyńska, S. & Ziemkiewicz, D. Aluminium-Based Plasmonic Sensors in Ultraviolet. *Sensors* **21**, 4096 (2021).
- 11. Gérard, D. & Gray, S. K. Aluminium plasmonics. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **48**, 184001 (2015).
- 12. West, P. R. *et al.* Searching for better plasmonic materials. *Laser & Photon. Rev.* **4**, 795–808 (2010).

- Homola, J., Koudela, I. & Yee, S. S. Surface plasmon resonance sensors based on diffraction gratings and prism couplers: sensitivity comparison. *Sensors and Actuators B: Chemical* 54, 16–24 (1999).
- 14. Gupta, B., Shrivastav, A. & Usha, S. Surface Plasmon Resonance-Based Fiber Optic Sensors Utilizing Molecular Imprinting. *Sensors* **16**, 1381 (2016).
- 15. Kretschmann, E. & Raether, H. Notizen: Radiative Decay of Non Radiative Surface Plasmons Excited by Light. *Zeitschrift für Naturforschung A* **23**, 2135–2136 (1968).
- 16. Otto, A. Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection. *Z. Physik* **216**, 398–410 (1968).
- 17. Fontana, E. Thickness optimization of metal films for the development of surfaceplasmon-based sensors for nonabsorbing media. *Appl. Opt., AO* **45**, 7632–7642 (2006).
- 18. Takagi, K. *et al.* Surface Plasmon Polariton Resonance of Gold, Silver, and Copper Studied in the Kretschmann Geometry: Dependence on Wavelength, Angle of Incidence, and Film Thickness. *J. Phys. Soc. Jpn.* **86**, 124721 (2017).
- 19. Caucheteur, C., Guo, T. & Albert, J. Review of plasmonic fiber optic biochemical sensors: improving the limit of detection. *Anal Bioanal Chem* **407**, 3883–3897 (2015).
- Menon, P. S. *et al.* Urea and creatinine detection on nano-laminated gold thin film using Kretschmann-based surface plasmon resonance biosensor. *PLoS ONE* 13, e0201228 (2018).
- 21. Kamal Eddin, F. B., Fen, Y. W., Omar, N. A. S., Liew, J. Y. C. & Daniyal, W. M. E. M. M. Femtomolar detection of dopamine using surface plasmon resonance sensor based on chitosan/graphene quantum dots thin film. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **263**, 120202 (2021).
- 22. Ashley, J. *et al.* Development of a β-Lactoglobulin Sensor Based on SPR for Milk Allergens Detection. *Biosensors* **8**, 32 (2018).

- 23. Pandey, P. S. *et al.* SPR Based Biosensing Chip for COVID-19 Diagnosis—A Review. *IEEE Sensors J.* **22**, 13800–13810 (2022).
- 24. Gaur, R., Padhy, H. M. & Elayaperumal, M. Surface plasmon assisted toxic chemical NO2 gas sensor by Au/ZnO functional thin films. *J. Sens. Sens. Syst.* **10**, 163–169 (2021).
- 25. Srivastava, A., Verma, A. & Prajapati, Y. K. Theoretical study of hazardous carbondi-oxide gas sensing using MIM structure-based SPR sensing scheme. *IET Optoelectronics* **15**, 167–177 (2021).
- 26. Ramdzan, N. S. M. *et al.* Optical and surface plasmon resonance sensing properties for chitosan/carboxyl-functionalized graphene quantum dots thin film. *Optik* **178**, 802–812 (2019).
- Roshidi, M. D. A., Fen, Y. W., Daniyal, W. M. E. M. M., Omar, N. A. S. & Zulholinda, M. Structural and optical properties of chitosan–poly(amidoamine) dendrimer composite thin film for potential sensing Pb2+ using an optical spectroscopy. *Optik* 185, 351–358 (2019).
- 28. Wang, L., Wan, X.-M., Gao, R., Lu, D.-F. & Qi, Z.-M. Nanoporous Gold Films Prepared by a Combination of Sputtering and Dealloying for Trace Detection of Benzo[a]pyrene Based on Surface Plasmon Resonance Spectroscopy. *Sensors* **17**, 1255 (2017).
- 29. Ibrahim, J. *et al.* Surface Plasmon Resonance Based Temperature Sensors in Liquid Environment. *Sensors* **19**, 3354 (2019).
- 30. Sauvage-Vincent, J., Tonchev, S., Veillas, C., Reynaud, S. & Jourlin, Y. Optical security device for document protection using plasmon resonant transmission through a thin corrugated metallic film embedded in a plastic foil. *JEOS:RP* **8**, 13015 (2013).
- 31. Wang, J., Glesk, I. & Chen, L. R. Subwavelength grating filtering devices. *Opt. Express, OE* **22**, 15335–15345 (2014).
- Koirala, I., Shrestha, V. R., Park, C.-S., Lee, S.-S. & Choi, D.-Y. Polarization-Controlled Broad Color Palette Based on an Ultrathin One-Dimensional Resonant Grating Structure. *Sci Rep* 7, 40073 (2017).

- Dai, Y., Xu, H., Wang, H., Lu, Y. & Wang, P. Experimental demonstration of high sensitivity for silver rectangular grating-coupled surface plasmon resonance (SPR) sensing. *Optics Communications* 416, 66–70 (2018).
- 34. Iqbal, T., Noureen, S., Afsheen, S., Khan, M. Y. & Ijaz, M. Rectangular and sinusoidal Au-Grating as plasmonic sensor: A comparative study. *Optical Materials* **99**, 109530 (2020).
- Bessone, J. B., Salinas, D. R., Mayer, C. E., Ebert, M. & Lorenz, W. J. An EIS study of aluminium barrier-type oxide films formed in different media. *Electrochimica Acta* 37, 2283–2290 (1992).
- Cornette, P., Zanna, S., Seyeux, A., Costa, D. & Marcus, P. The native oxide film on a model aluminium-copper alloy studied by XPS and ToF-SIMS. *Corrosion Science* 174, 108837 (2020).
- 37. Hakiki, N. B., Boudin, S., Rondot, B. & Da Cunha Belo, M. The electronic structure of passive films formed on stainless steels. *Corrosion Science* **37**, 1809–1822 (1995).
- 38. Wang, Z., Seyeux, A., Zanna, S., Maurice, V. & Marcus, P. Chloride-induced alterations of the passive film on 316L stainless steel and blocking effect of pre-passivation. *Electrochimica Acta* **329**, 135159 (2020).
- 39. Pouilleau, J., Devilliers, D., Garrido, F., Durand-Vidal, S. & Mahé, E. Structure and composition of passive titanium oxide films. *Materials Science and Engineering: B* **47**, 235–243 (1997).
- 40. Yang, X., Du, C., Wan, H., Liu, Z. & Li, X. Influence of sulfides on the passivation behavior of titanium alloy TA2 in simulated seawater environments. *Applied Surface Science* **458**, 198–209 (2018).
- 41. Dong, H. Surface engineering of light alloys: aluminium, magnesium and titanium alloys. (CRC Press, 2010).
- 42. Afaf M. Abd El-Hameed & Y. A. Abdel-Aziz. Aluminium Alloys in Space Applications:
 A Short Report. *ARASET* 22, 1–7 (2021).

- 43. Belaud, C., Vercillo, V., Kolb, M. & Bonaccurso, E. Development of nanostructured icephobic aluminium oxide surfaces for aeronautic applications. *Surface and Coatings Technology* **405**, 126652 (2021).
- 44. Zazi, N., Chopart, J.-P. & Bilek, A. Corrosion behavior and the weak-magnetic-field effect of aluminum packaging paper. *Mater. Tehnol.* **50**, 165–173 (2016).
- 45. Hung, F.-S. Design of lightweight aluminum alloy building materials for corrosion and wear resistance. *Emerging Materials Research* **9**, 750–757 (2020).
- 46. Vargel, C. Corrosion of aluminium. (Elsevier, 2004).
- 47. Schmuki, P. From Bacon to barriers: a review on the passivity of metals and alloys.*J Solid State Electrochem* 6, 145–164 (2002).
- 48. Gouy, M. Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte. *J. Phys. Theor. Appl.* **9**, 457–468 (1910).
- 49. Chapman, D. L. LI. A contribution to the theory of electrocapillarity. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science **25**, 475–481 (1913).
- 50. Pourbaix, M. *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions.* (NACE International, 1974).
- Zhu, J. & Hihara, L. H. Corrosion of continuous alumina-fibre reinforced Al–2 wt.% Cu–T6 metal–matrix composite in 3.15 wt.% NaCl solution. *Corrosion Science* 52, 406–415 (2010).
- 52. Lasia, A. The Origin of the Constant Phase Element. *J. Phys. Chem. Lett.* **13**, 580–589 (2022).
- 53. Macdonald, D. D. The history of the Point Defect Model for the passive state: A brief review of film growth aspects. *Electrochimica Acta* **56**, 1761–1772 (2011).

- Sharifi-Asl, S. *et al.* Modeling of the electrochemical impedance spectroscopic behavior of passive iron using a genetic algorithm approach. *Electrochimica Acta* **102**, 161–173 (2013).
- 55. Hirschorn, B. *et al.* Constant-Phase-Element Behavior Caused by Resistivity Distributions in Films. *J. Electrochem. Soc.* **157**, C458 (2010).
- 56. Hirschorn, B. *et al.* Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters. *Electrochimica Acta* **55**, 6218–6227 (2010).
- 57. Haynes, W. M. CRC Handbook of Chemistry and Physics. (CRC Press, 2016).
- 58. Evertsson, J. *et al.* The thickness of native oxides on aluminum alloys and single crystals. *Applied Surface Science* **349**, 826–832 (2015).
- Alexander, M. R., Thompson, G. E., Zhou, X., Beamson, G. & Fairley, N. Quantification of oxide film thickness at the surface of aluminium using XPS. *Surf. Interface Anal.* 34, 485–489 (2002).
- 60. Abelès, F., Lopez-Rios, T. & Tadjeddine, A. Investigation of the metal-electrolyte interface using surface plasma waves with ellipsometric detection. *Solid State Communications* **16**, 843–847 (1975).
- Chao, F., Costa, M. & Tadjeddine, A. Etude de l'interface or-électrolyte par ellipsométrie avec excitation de plasmons de surface. *J. Phys. Colloques* 38, C5-97-C5-107 (1977).
- 62. Chao, F. *et al.* Étude de l'oxydation et de la réduction électrochimiques de l'or par ellipsométrie avec excitation de plasmons de surfaces (SEW). *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **83**, 65–86 (1977).
- 63. Oliveira, L. C., Herbster, A., da Silva Moreira, C., Neff, F. H. & Lima, A. M. N. Surface Plasmon Resonance Sensing Characteristics of Thin Aluminum Films in Aqueous Solution. *IEEE Sensors Journal* **17**, 6258–6267 (2017).

- 64. Jory, M. J., Bradberry, G. W., Cann, P. S. & Sambles, J. R. Surface-plasmon optoelectrochemistry. *Sensors and Actuators B: Chemical* **35**, 197–201 (1996).
- 65. Jory, M. J., Cann, P. S. & Sambles, J. R. Surface-plasmon voltammetry using a gold grating. *Journal of Physics D: Applied Physics* **43**, 385301 (2010).
- 66. Abayzeed, S. A., Smith, R. J., Webb, K. F., Somekh, M. G. & See, C. W. Sensitive detection of voltage transients using differential intensity surface plasmon resonance system. *Opt. Express* **25**, 31552 (2017).
- Abayzeed, S. A., Smith, R. J., Webb, K. F., Somekh, M. G. & See, C. W. Responsivity of the differential-intensity surface plasmon resonance instrument. *Sensors and Actuators B: Chemical* 235, 627–635 (2016).
- 68. Abdelmalek, F. Study of the optical properties of corroded gold–aluminum films using surface plasmon resonances. *Thin Solid Films* **389**, 296–300 (2001).
- 69. Shan, X., Patel, U., Wang, S., Iglesias, R. & Tao, N. Imaging Local Electrochemical Current via Surface Plasmon Resonance. *Science* **327**, 1363–1366 (2010).
- Kosako, T., Nishida, M. & Kadoya, Y. Detection of Initial Stage of Aluminum Corrosion in NaCl Solution Utilizing Surface Plasmon Resonance. *IEEE Sensors J.* 20, 9091–9096 (2020).
- Lashgari, M., Kianpour, E. & Mohammadi, E. Aluminum Pitting Corrosion in Halide Media: A Quantum Model and Empirical Evidence. *J. of Materi Eng and Perform* 22, 3620–3625 (2013).
- 72. Barchiesi, D. Numerical retrieval of thin aluminium layer properties from SPR experimental data. *Opt. Express* **20**, 9064 (2012).
- 73. Sauvage-Vincent, J. *et al.* Low-loss plasmon-triggered switching between reflected free-space diffraction orders. *Opt. Express, OE* **22**, 13314–13321 (2014).

74. Gwon, H. R. & Lee, S. H. Spectral and Angular Responses of Surface Plasmon Resonance Based on the Kretschmann Prism Configuration. *Mater. Trans.* **51**, 1150– 1155 (2010).

Chapitre 2 : Détection d'un film passif d'aluminium par les plasmons de surface en milieu aqueux

I.	Introduction
II. croiss	L'utilisation des plasmons de surface pour la détection de la sance des films passifs
1	1. Structure plasmonique avec réseau de diffraction
2	2. Fabrication et caractérisation du dispositif plasmonique
III.	. Dispositif expérimental et synchronisation des données106
1	1. Dispositif expérimental106
2	2. Synchronisation des données optiques et électrochimiques109
IV.	Mesures couplées opto-électrochimiques111
1	1. Mesure de polarisation et plasmons de surface111
2	2. Spectroscopie par impédances électrochimiques successives e
répo	onses plasmoniques120
3	3. Conclusion126
v.	Conclusion du chapitre129
VI.	Bibliographie131

I. Introduction

Ce chapitre traite de la mise en œuvre d'un montage expérimental permettant à la fois de faire croître des films passifs d'aluminium par électrochimie, et de réaliser des mesures de l'interface électrochimique par les plasmons de surface. Ces mesures sont effectuées en temps réel et permettent de corréler les deux mesures en parallèle. L'analyse des résultats de ces mesures (évolution de la réponse plasmonique – SPR – et spectroscopie par impédance électrochimique – polarisation puis SIE) est réalisée en post-traitement.

Nous avons vu dans le chapitre précédent plusieurs configurations possibles permettant d'utiliser les plasmons de surface pour analyser l'évolution d'une interface métal/diélectrique, à savoir des configurations par prismes et par réseaux de diffraction. La plus grande majorité des recherches s'intéressant à l'étude de l'interface électrochimique avec les plasmons de surface utilisent des configurations par prismes¹⁻⁶. Cependant, il a aussi été souligné par Jory et al.⁷ que les configurations utilisant les réseaux de diffraction permettent l'utilisation de couches métalliques épaisses en considérant un métal massif, à l'inverse des configurations par prismes (Kretschmann-Raether) où le métal doit être fin de quelques dizaines de nanomètres afin de permettre à l'onde incidente de traverser en partie cette fine couche métallique.

Afin de pouvoir étudier un film passif d'aluminium en utilisant des plasmons de surface, l'excitation par un réseau de diffraction nous semble plus pertinente qu'une excitation par prisme. En effet, lorsqu'un potentiel est appliqué sur une électrode métallique plongée en solution électrolytique pour faire croître un film passif, une partie de la couche métallique est consommée afin que l'oxyde puisse se former. Dans le cas d'une configuration par prisme cela va se traduire par une transmittance qui va évoluer durant le processus de croissance du film passif. Utiliser un couplage par réseau de diffraction permet d'effectuer des mesures sur une couche métallique suffisamment épaisse pour que le plasmon de surface n'étudie que l'interface métal/solution, et donc le film passif présent à cette interface. Ainsi la consommation d'une partie de la couche métallique (ici aluminium) n'aura pas d'incidence sur la réponse plasmonique. Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser au choix de la configuration par réseau de diffraction qui permet de détecter avec une meilleure sensibilité une croissance d'oxyde d'aluminium en milieu aqueux. Ensuite, nous aborderons la fabrication des réseaux de diffraction fabriqués par photolithographie interférentielle, ainsi que leurs répliques par lithographie par nanoimpression (NIL). Nous verrons ensuite comment ont été effectués les dépôts d'aluminium ainsi que la caractérisation des réseaux. Par la suite, le montage expérimental mis en place qui permet de réaliser les mesures plasmoniques et électrochimiques synchronisées sera présenté.

Deux types de mesures synchronisées, plasmoniques et électrochimiques, seront aussi présentées. Dans un premier temps, nous verrons comment les plasmons de surface détectent une variation de la permittivité de l'interface électrochimique lors d'une mesure de polarisation électrochimique. Enfin, nous présenterons une mesure de spectroscopie par impédance électrochimique synchronisée avec les mesures plasmoniques, permettant alors d'obtenir une information sur une épaisseur de la couche d'oxyde induite par les mesures électrochimiques.

II. L'utilisation des plasmons de surface pour la détection de la croissance des films passifs

1. Structure plasmonique avec réseau de diffraction

L'objectif ici est de définir dans un premier temps un réseau de diffraction qui permet d'obtenir une résonance plasmonique d'un réseau en aluminium en milieu aqueux. Il est aussi nécessaire que la structure ait la meilleure sensibilité lors d'une croissance d'oxyde d'aluminium. Cette approche pour définir une structure plasmonique optimale (paramètres du réseau) est réalisée par une modélisation électromagnétique.

Afin d'étudier la configuration de réseau qui serait la plus adéquate pour cette problématique, des modélisations et simulations ont été effectuées avec le logiciel McGrating⁸. Ce logiciel permet de simuler la réponse optique des réseaux de diffraction selon 2 méthodes de calculs : Chandezon ou RCWA. La méthode de Chandezon se base sur les équations de Maxwell et décompose les réseaux en sinus et harmoniques de sinus, schématisé sur la Figure 2.1 a). La méthode RCWA (*Rigorous Coupled Wave Analysis*) se base sur une constitution du réseau en couches rectangulaires successives, comme schématisé sur la Figure 2.1 b) pour un réseau sinus. Cette méthode est plus adaptée pour décrire les réseaux carrés.



Figure 2.1 : Illustration d'un réseau de diffraction selon la méthode de Chandezon (a) et RCWA (b)⁹.

Il a été vu dans le Chapitre 1 II. b) que les réseaux sinusoïdaux sont plus indiqués pour exciter les plasmons de surface¹⁰. Les simulations de la réponse optique sont donc effectuées en utilisant la méthode de Chandezon qui permet d'obtenir les structures optimales avec un profil de réseau proche d'une fonction sinusoïdale. Pour ce type de structure, 4 paramètres peuvent être modifiés comme illustré sur la Figure 2.2, à savoir l'angle d'incidence θ , la période Λ , la profondeur des réseaux d et la longueur d'onde d'incidence λ . Le réseau de diffraction est en aluminium avec une épaisseur e d'alumine. Dans un premier temps, cette épaisseur d'alumine est considérée comme nulle pour trouver une configuration de réseau avec l'aluminium uniquement, puis des simulations avec plusieurs épaisseurs seront effectuées afin de connaître le décalage théorique dans la résonance du plasmon de surface. Dans ce cas, l'hypothèse est que la croissance de la couche d'alumine est uniforme, c'està-dire conforme au profil du réseau, avec une épaisseur constante et une amplitude égale à celle du réseau (d).



Figure 2.2 : Schéma 3D de la structure d'un réseau de diffraction sinusoïdal d'aluminium avec une couche d'alumine.

Nous avons fait le choix d'une interrogation en longueur d'onde. Pour cela, nous avons fixé l'angle d'incidence vers 15° ($\theta = 14,9^{\circ}$) dans l'eau afin d'avoir un angle d'incidence de 20° dans l'air. L'angle d'incidence choisi est gardé suffisamment petit afin d'éviter des problèmes d'encombrement par la suite. Nous souhaitons obtenir une longueur d'onde de résonance du SPR dans le domaine du visible. En effet, comme abordé dans la section II.1.b) du Chapitre 1, l'aluminium a un bon facteur de qualité (FoM) dans le visible pour les longueurs d'ondes inférieures à 700 nm.

Il est possible de déterminer la période associée à une longueur d'onde de résonance souhaitée à partir de l'équation (16) présentée dans la section II. b) du Chapitre 1 :

$$\frac{2\pi}{\lambda}n_d\sin\theta_d + m\frac{2\pi}{\Lambda} = Re\left\{k_0\sqrt{\frac{\varepsilon_m + \varepsilon_d}{\varepsilon_m\varepsilon_d}}\right\}$$
(1)

Le calcul a été effectué pour déterminer les périodes théoriques permettant d'obtenir une résonance vers 637 nm, pour une excitation provenant des ordres ±1, pour un angle d'incidence dans l'eau de $\theta = 14,9^{\circ}$ et une épaisseur de la couche d'alumine nulle (e = 0). Pour m = +1, la période théorique est de $\Lambda = 630$ nm et pour m = -1, $\Lambda = 375$ nm. Sur la Figure 2.3 a) se trouve la résonance plasmon pour $\Lambda = 630$ nm en bleu, avec une profondeur de réseau d = 54 nm. L'efficacité de l'ordre +1 est tracée en jaune. Cet ordre est présent pour toutes les longueurs d'ondes précédant l'anomalie de Wood à 623 nm. L'ordre d'excitation m = -1 pour la structure de période $\Lambda = 375$ nm à une profondeur de réseau d = 36 nm est tracée à la Figure 2.3 b).



Figure 2.3 : Ordres propagatifs pour les deux structures simulées à θ = 14,9° : a) Λ = 630 nm et d = 54 nm et b) Λ = 375 nm et d = 36 nm.

Nous allons comparer les deux structures, en s'intéressant dans un premier temps à la période de 630 nm. Afin de choisir la meilleure profondeur du réseau de diffraction, nous l'avons faite varier pour connaître son influence sur la réponse optique. L'objectif ici est d'obtenir une résonance du SPR d'amplitude maximale (efficacité de l'ordre 0).

Sur la Figure 2.4 est tracée la réflectance des spectres pour différentes profondeurs de réseaux de diffraction. Seules les réponses tous les 5 nm de profondeur ont été tracées afin de permettre une meilleure lisibilité des spectres. Une différence dans les profondeurs des réponses plasmoniques (avec l'amplitude de la résonance) s'observe avec la modification de la profondeur des réseaux de diffraction, de même qu'une variation dans la longueur d'onde de résonance. La profondeur du réseau de diffraction a un impact sur la réponse plasmon via l'efficacité de couplage.



Figure 2.4 : Différentes réponses plasmoniques en fonction de la profondeur des réseaux de diffraction.

A partir des simulations, l'amplitude de la résonance a été calculée comme étant la différence de réflectance hors résonance (à λ = 700 nm) et au minimum de la résonance. La Figure 2.5 montre l'amplitude de la résonance en fonction de la profondeur du réseau de diffraction. Les simulations ont été effectuées pour chaque nanomètre à des profondeurs entre 30 et 85 nm. Il y a un maximum d'amplitude de la résonance plasmonique pour une profondeur de réseau de *d* = 54 nm, avec 67 % de réflectance.



Figure 2.5 : Simulation de l'amplitude de la résonance du SPR en fonction de la profondeur du réseau de diffraction (pour un réseau de période $\Lambda = 630$ nm et un angle d'incidence de 14.9° dans l'eau $(\theta_{Air} = 20^\circ)$.

La profondeur de réseau qui permet d'avoir une amplitude de résonance la plus importante est à d = 54 nm avec une réflectance à la longueur d'onde de résonance de 3,6 % et une largeur à mi-hauteur (FWHM) de 13,9 nm, comme indiqué sur la Figure 2.6 a) ci-dessous. De la même manière pour $\Lambda = 375$ nm, la profondeur obtenue est d = 36 nm et la réflectance à la résonance est de 1,6 %, avec une largeur à mi-hauteur de 4,6 nm. La réponse de cette structure est tracée sur la Figure 2.6 b). Cette configuration a une FWHM plus fine que la structure précédente, avec une amplitude de résonance plus importante.



Figure 2.6 : Simulation de la réflectance d'un réseau sinusoïdal pour a) Λ = 630 nm et de profondeur d = 54 nm b) Λ = 375 nm et de profondeur d = 36 nm (θ_{Air} = 20°).

Afin de savoir laquelle des deux structures serait la plus sensible pour détecter la croissance d'un film passif d'aluminium, une couche d'alumine de 0 à 15 nm a été ajoutée à la surface des deux configurations de réseaux de diffraction afin d'observer le décalage dans la résonance plasmonique pour les deux structures. Ces modélisations ont été effectuées en utilisant les tables d'indices de réfraction de l'alumine implémentées dans McGrating. Les épaisseurs de couches sont gardées constantes sur toute la surface du réseau de diffraction.

Afin d'extraire la longueur d'onde de résonance pour chacun des deux réseaux, une recherche de minimum dans la réflectance a été effectuée pour chacune des épaisseurs d'alumine. Sur la Figure 2.7, la longueur d'onde de résonance plasmonique évolue de manière linéaire avec la croissance de la couche d'alumine. Ensuite, les courbes ont été ajustées par une fonction affine en utilisant le fit linéaire avec le logiciel Origin afin d'en extraire la pente et le coefficient de régression linéaire R² qui sont reportés sur la Figure 2.7. Dans le cas présent, un plus grand décalage en longueur d'onde est constaté pour la configuration Λ = 630 nm avec un décalage de 0,8 nm par nanomètre d'Al₂O₃. Ceci traduit une meilleure sensibilité dans la détection de la couche d'Al₂O₃ pour cette structure comparée à la configuration Λ = 375 nm dont le décalage est de 0,5 nm par nanomètre d'Al₂O₃.



Figure 2.7 : Décalage simulé de la longueur d'onde plasmonique en fonction de la croissance de la couche d'Al₂O₃ de 0 à 15 nm pour les deux configurations (Λ = 375 nm (rose) et Λ = 630 nm (bleu)).

Ce résultat démontre que l'efficacité plasmonique d'une résonance de plasmon et la sensibilité de la réponse plasmonique (décalage en longueur d'onde) sont deux paramètres différents dans une structure plasmonique à réseau de diffraction.

Sur la Figure 2.8 sont tracées les réponses plasmoniques de la configuration de réseau avec une période une période $\Lambda = 630$ nm avec une couche de 0 nm d'alumine sur l'aluminium (bleu foncé) et une couche de 15 nm d'alumine sur l'aluminium (bleu clair). A la résonance, les deux réponses ont un écart de 0,9% dans la réflectance, la résonance avec l'aluminium seul étant d'amplitude plus grande. Cet écart provient de la couche d'alumine, qui implique une diffusion de la lumière, et donc une efficacité plasmonique moins importante. La réponse optique d'une couche d'aluminium d'épaisseur semi-infinie en polarisation TM (sans mode de couplage plasmonique) a aussi été tracé sur la Figure 2.8 pour une couche d'alumine et 0 nm (rose foncé) et 15 nm (rose clair) pour la même plage spectrale. Ainsi, l'aluminium sans alumine présente une réflectance de 88,3% à λ = 637,1 nm et celle de 15 nm d'alumine une réflectance de 87,5% à λ = 649,6 nm. Un écart de 0,8% dans la réflectance pour chacune des deux longueurs d'onde est présent, dans le même

ordre de grandeur que l'écart dans la réflectance à la résonance plasmonique. Ainsi, en plus d'une influence sur la longueur d'onde de résonance, l'alumine a une influence sur la réflectance de la résonance.



Figure 2.8 : Réponse plasmonique d'un réseau de période Λ = 630 nm et profondeur d = 54 nm pour une couche d'alumine de 0 nm (bleu foncé) et 15 nm (bleu clair), puis les réponses optiques en polarisation TM d'une surface plane d'aluminium avec 0 nm d'alumine (rose foncé) et 15 nm d'alumine (rose clair).

La structure finale retenue a donc une profondeur d = 54 nm et une période $\Lambda = 630$ nm. Cette configuration permet en théorie d'obtenir un décalage de 0,8 nm en longueur d'onde pour chaque nanomètre de croissance d'alumine.

D'un point de vue technologique, ces paramètres sont plus favorables pour la fabrication de la structure et permettent sa réalisation avec les équipements du Laboratoire Hubert Curien.

2. Fabrication et caractérisation du dispositif plasmonique

Une fois le design de réseau défini et optimisé, les dispositifs plasmoniques ont été réalisés au Laboratoire Hubert Curien. Les réseaux de diffraction utilisés dans ce manuscrit ont été fabriqués dans un premier temps par photolithographie interférentielle puis répliqués par lithographie par nano-impression (NIL, *Nano Impression Lithography*). Les dépôts métalliques ont ensuite été effectués par pulvérisation cathodique magnétron pour obtenir les réseaux finaux.

a) Photolithographie interférentielle

La fabrication d'un réseau de diffraction par photolithographie interférentielle se base sur l'inscription de figures d'interférences lumineuses sur une couche photosensible. Un phénomène connu en optique ondulatoire est que lorsque deux faisceaux monochromatiques et cohérents se recouvrent, un phénomène d'interférence est observé. Ce phénomène est illustré sur la Figure 2.9. Une distribution sinusoïdale de l'intensité dans la zone de recouvrement (interférogramme) est observée avec des franges sombres et lumineuses dans cette zone de recouvrement. La distance entre ces franges sombres et lumineuses détermine directement la période Λ du réseau inscrit dans la résine par l'équation suivante :

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \tag{2}$$

Où θ correspond à l'angle du faisceau incident sur la couche photosensible et λ la longueur d'onde des faisceaux.

Ici, ces interférences sont projetées sur un substrat avec un dépôt homogène de résine photosensible. Selon la résine utilisée, positive ou négative, le fonctionnement est différent. Pour les résines positives, les zones éclairées sont dissoutes lors du développement alors que les zones non éclairées sont stabilisées. Dans le cas des résines négatives, l'inverse se produit : les zones éclairées « restent » et les zones sombres « partent » lors du développement.



Figure 2.9 : Interférences lumineuses sur un substrat avec un dépôt de résine photosensible induites par deux faisceaux monochromatiques cohérents.

Le processus de fabrication des réseaux de diffraction par photolithographie interférentielle est effectué en salle blanche au Laboratoire Hubert Curien, afin de permettre un environnement stable et pour éviter la présence de poussières qui pourraient impacter les performances du système.

Les substrats de verre (dimension 2 pouces) sont d'abord nettoyés 10 minutes dans un bain à ultrasons d'acétone pour enlever toutes les pollutions organiques présentes. Ils sont ensuite plongés 10 minutes dans un bain à ultrasons d'éthanol afin d'enlever les traces d'acétone ainsi que les pollutions inorganiques des substrats. Ils sont ensuite rincés 10 minutes dans une cascade d'eau déionisée pour enlever les traces d'éthanol et les dernières pollutions restantes avant d'être séchés avec un jet d'azote.

Un dépôt de résine photosensible est ensuite effectué sur ces substrats à l'aide d'une tournette (*spin-coater*). La résine utilisée est une résine positive MICROPOSIT S1805. Le dépôt par tournette permet d'effectuer un dépôt homogène. L'épaisseur de dépôt dépend à la fois de la viscosité de la résine et de la vitesse de rotation et d'accélération de la tournette. Dans cette étude, les vitesses de rotations par minute (rpm) sont de 10 secondes à 3000 rpm puis de 50 secondes à 5000 rpm. L'accélération de la tournette pour atteindre ces vitesses de rotation est de 1000 rpm/s. Ces vitesses permettent d'obtenir un dépôt de résine d'environ 500 nm d'épaisseur sur le substrat de verre.

Le substrat est ensuite recuit 1 minute à 90°C afin de permettre de stabiliser la résine photosensible. Ce processus permet de faire évaporer les solvants présents dans la résine et d'améliorer son adhésion au substrat.

Les substrats avec dépôts sont ensuite installés sur un banc de photolithographie interférentielle, dont une photographie se trouve sur la Figure 2.10. La résine S1805 utilisée a une sensibilité pour des longueurs d'ondes comprises entre 350 et 450 nm. Le laser utilisé est un laser He-Cd à 442 nm. Le faisceau en sortie de laser est séparé en deux par un cube séparateur, et la puissance initiale est répartie équitablement entre les deux faisceaux en sortie du cube séparateur. Les deux faisceaux cohérents ainsi formés sont ensuite injectés dans des fibres optiques à maintien de polarisation. Les faisceaux sont ensuite recombinés sur le substrat avec le dépôt de résine formant alors la figure d'interférence. L'angle d'incidence des faisceaux est contrôlé par des platines de rotation, pilotées par un programme LabView et sur lesquelles sont montées les sorties de fibres. L'emplacement du porte substrat et l'angle d'incidence θ des faisceaux fixe la période du réseau de diffraction, selon la formule présentée à l'équation (1). Le banc présenté ici permet d'obtenir des périodes comprises entre 260 nm et 1310 nm. Ces limites sont imposées par la longueur d'onde du laser utilisé et les dimensions du banc.

Le système est très sensible aux vibrations qui ont une forte influence sur la figure d'interférences, et donc ne permettent pas d'avoir une exposition stable durant le temps d'insolation de la résine photosensible. Afin d'annuler l'effet de ces vibrations, une photodiode couplée à un prisme placée à l'arrière du porte substrat enregistre en continu les franges d'interférence. A partir du mouvement de ces franges, un système d'asservissement corrige la position d'un des faisceaux incidents lors d'éventuelles vibrations à l'aide d'un miroir fixé sur un tube piézo-électrique. La différence de chemin optique entre les deux bras de l'interféromètre est ainsi maintenue constante durant l'exposition grâce à la translation du miroir.



Figure 2.10 : Photographie du banc de photolithographie.

Une fois la résine photosensible exposée à la figure d'interférences, elle est ensuite développée dans le développeur Shipley MICROPOSIT MF-319, permettant l'obtention du réseau de diffraction.

b) Répliques par lithographie à nano-impression (NIL)

La résine photosensible utilisée dans le processus de fabrication des réseaux de diffraction présenté précédemment n'est pas stable en milieu aqueux. Elle absorbe facilement l'humidité, ce qui implique une déformation du réseau de diffraction. Comme ces réseaux seront utilisés en milieu aqueux, effectuer des répliques par lithographie à nano-impression (NIL)¹¹ permet d'obtenir des réseaux de diffraction avec des matériaux plus stables. De plus, il est possible d'obtenir rapidement plusieurs réseaux de diffraction avec les mêmes caractéristiques, ce qui est très utile dans le cadre de cette étude où les échantillons fabriqués seront à usage unique. En effet, une fois que les réseaux métallisés ont été utilisés lors du processus électrochimique, le métal est en partie consommé et les conditions expérimentales sont modifiées. Il est donc nécessaire d'utiliser un autre réseau métallisé pour une nouvelle mesure.

Le principe de NIL est schématisé sur la Figure 2.11. Le réseau de diffraction initial fabriqué par photolithographie interférentielle appelé « Master » (Figure 2.11-1) est utilisé comme support pour réaliser un moule de polydimethylsiloxane (PDMS). Deux formules de PDMS sont ici utilisées, de résistance mécanique différentes : une formule « dure » et une formule « souple ». Une couche de PDMS dure est appliquée sur le Master et est déposée par spin (Figure 2.11-2). Le Master surmonté du dépôt de PDMS dur est ensuite positionné dans un moule afin de déposer une couche de PDMS souple (Figure 2.11-3), permettant de décoller le moule plus facilement du Master (Figure 2.11-4). Le moule résultant correspond au moule inverse du Master initial. Ensuite, une couche commerciale photosensible et nano-embossable (AMONIL® MMS1 de chez AMO GmbH) est déposée sur un substrat de verre. Le moule est déposé sur le dépôt d'AMONIL et une presse applique une pression pendant 30 secondes à température ambiante pour transférer le motif du réseau de diffraction initial (Figure 2.11-5). Une première insolation sous lampe UV à λ = 365 nm est appliquée pendant 5 secondes afin de stabiliser une première fois le motif (Figure 2.11-6). Le moule est ensuite enlevé (Figure 2.11-7) et une seconde insolation est effectuée avec la même source UV pendant 30 secondes (Figure 2.11-8), permettant d'obtenir la réplique finale (Figure 2.11-9). Dans le cas présent, où sont réalisés des motifs symétriques sinusoïdaux, la forme est conservée durant tout le processus de réplication. Seule la hauteur des profils des réseaux peut

être modifiée lors de la réalisation du master et de la réplique.



Figure 2.11 : Principe schématisé du NIL.

c) Dépôts d'Aluminium par pulvérisation cathodique magnétron

Les répliques ainsi obtenues sont ensuite envoyées à la société HEF-IREIS afin que des dépôts d'aluminium par pulvérisation cathodique magnétron soient effectués.

Les répliques fournies sont d'abord nettoyées dans un premier temps dans un bain à ultrasons au bain-marie sous isopropanol juste avant dépôt. Ce nettoyage permet d'enlever toutes les impuretés présente à la surface des échantillons, permettant alors d'avoir un dépôt homogène avec une bonne adhérence.

Pour cette méthode de dépôt par pulvérisation cathodique magnétron, un plasma gazeux est formé et les ions sont accélérés par un champ électromagnétique puissant vers une cible composée du métal à déposer. Les atomes du métal se dirigent ensuite vers l'échantillon, permettant alors de faire croître dans le cas présent un film d'aluminium dense sur celui-ci. Le dépôt s'effectue dans une chambre à vide, avec un gaz inerte, l'argon. L'avantage principal de la pulvérisation cathodique magnétron est qu'elle permet un dépôt peu rugueux et avec une bonne adhérence sur le substrat. La rugosité des couches d'aluminium a été mesurée de l'ordre de 1,3 nm, avec un écart-type de 0,4 nm sur la mesure.

Une couche d'alumine de 115 nm d'épaisseur a été déposée sur chacune des répliques fabriquées. Cette épaisseur permet de garder une couche semi-infinie d'aluminium même si une partie de la couche est consommée pendant les mesures électrochimiques.

Une photographie d'un des échantillons résultants est présentée sur la Figure 2.12. La partie présentant des irisations correspond à la partie de l'échantillon avec le réseau de diffraction.



Figure 2.12 : Photographie d'un échantillon métallisé.

d) Caractérisation géométrique des réseaux de diffraction

Afin de savoir si les paramètres du réseau fabriqué correspondent à ce qui est attendu, il est nécessaire de le caractériser. Nous souhaitons savoir si les paramètres de fabrication sont corrects, soit la période du réseau, ainsi que son profil (sinus, carré...) et sa profondeur.

Dans un premier temps, pour déterminer la période d'un réseau de diffraction, une mesure de l'angle de Littrow est effectuée (à l'ordre -1). Cet angle correspond à l'angle d'incidence qui permet d'obtenir un ordre de diffraction -1 colinéaire au faisceau incident. Cet angle $\theta_{Littrow}$ est schématisé sur la Figure 2.13 ci-dessous :



Figure 2.13 : Schématisation de la mesure par l'angle de Littrow (ordre -1).

Grâce à l'angle mesuré, il est possible de retrouver la période du réseau en utilisant la formule ci-dessous, issue de la formule des réseaux :

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{Littrow}} \tag{3}$$

Où $\theta_{Littrow}$ correspond à l'angle de Littrow, λ la longueur d'onde du faisceau incident et Λ la période calculée à partir des mesures.

Pour mesurer l'angle de Littrow, le montage utilisé est composé d'une diode laser à 635 nm et d'un porte-échantillon monté sur un goniomètre. Ce dernier permet de mesurer avec une précision de 0,01° l'angle d'incidence du réseau de diffraction. L'angle mesuré est alors $\theta_{Littrow} = 30,26^{\circ}$ avec un faisceau incident de longueur d'onde $\lambda = 635$ nm ce qui permet d'obtenir une période de $\Lambda = 630$ nm. En considérant l'ensemble des incertitudes de cette chaine de mesure, l'incertitude finale sur la période mesurée est estimée de l'ordre de 2 à 3 nm. Dans un second temps, pour déterminer le profil du réseau ainsi que sa profondeur, les échantillons sont ensuite caractérisés par microscope à force atomique (AFM). L'AFM utilisé au laboratoire Hubert Curien est le Bruker dimension Icon. Ces mesures ont ensuite été traitées avec le logiciel Gwyddion, permettant d'obtenir la profondeur des réseaux ainsi que d'extraire la rugosité de surface.

Lors de la fabrication par photolithographie, les mesures AFM ont permis de montrer que le master avait une profondeur de 80 nm. L'image se retrouve sur la Figure 2.14 a) et b). La rugosité extraite est de 8,5 nm en moyenne, avec un écart-type de 0,8 nm sur la mesure. Après le processus de réplique, la profondeur obtenue est de d = 53 nm et l'image est présentée sur la Figure 2.14 c) et d). La rugosité est de 4,8 nm en moyenne avec un écart-type de 0,1 nm. Cette variation dans la profondeur et la rugosité est induite par le processus de nano-impression. En effet, il est connu et facilement interprétable que lors du processus de NIL, les profils sont conservés mais les profondeurs sont réduites lors de la fabrication du moule et des répliques. Après la métallisation, il n'y a pas de variation dans la profondeur du réseau de diffraction en considérant un dépôt conforme et uniforme de l'aluminium sur la réplique. La rugosité des échantillons finaux a été extraite des mesures AFM et permet d'obtenir une rugosité moyenne de 4 nm, avec un écart-type de 0,1 nm. Ainsi, les dépôts d'aluminium n'ajoutent pas de rugosité sur la surface des échantillons finaux (Figure 2.14 e) et f)).



Figure 2.14 : Images AFM du processus de fabrication. Vues 3D du profil et images AFM du master (a, b), de la réplique (c, d) et de l'échantillon final avec dépôt d'Al (e, f).

L'échantillon final de profondeur d = 53 nm est donc proche de la profondeur théorique de d = 54 nm, estimée précédemment comme étant optimale. Le récapitulatif total des paramètres du réseau optimal est répertorié dans le Tableau 2.1 ci-dessous :
Période	Profondeur	Longueur d'onde	Angle d'incidence	Angle d'incidence
Λ	d	de résonance λ_{Res}	dans l'air $oldsymbol{ heta}_{Air}$	dans l'eau $oldsymbol{ heta}_{Eau}$
630 nm	54 nm	642 nm	20 °	14,9 °

Tableau 2.1 : Paramètres du réseau idéal.

Enfin, la réponse plasmonique de l'échantillon final est ensuite mesurée en milieu aqueux afin de la comparer aux simulations. L'interrogation est effectuée en longueur d'onde à l'angle fixe $\theta_{Air} = 20^{\circ}$, au travers d'une cuve contenant de l'eau pure et dans laquelle le réseau est immergé. Le signal réfléchi est analysé par un spectrophotomètre. Le schéma de principe de la mesure optique est fourni sur la Figure 2.15 : Schéma de principe de mesure de la réponse plasmonique. et le détail du dispositif expérimental dans sa globalité sera présenté dans le paragraphe 0 de ce chapitre.



Figure 2.15 : Schéma de principe de mesure de la réponse plasmonique.

Les spectres mesurés et simulés sont tracés sur la Figure 2.16 : Spectres mesuré (noir) et simulé (bleu) du réseau fabriqué.. La simulation correspond à un réseau de diffraction sinus avec une couche de 0 nm d'oxyde d'aluminium, et sans prendre en compte aucun effet de rugosité. Le spectre mesuré a une résonance à la longueur d'onde $\lambda_{Res} = 647$ nm et a une FWHM de 20 nm. La simulation montre une résonance à $\lambda_{Res} = 642$ nm et une FWHM de 11 nm. Cette différence peut être expliquée par le fait que l'épaisseur du film natif en milieu aqueux n'a justement pas été pris en compte dans la simulation, ainsi que la rugosité et les différentes harmoniques des sinus qui ont une influence sur la réponse plasmonique. Les différentes harmoniques de sinus¹² et la rugosité vont impacter l'efficacité plasmonique. En effet, la rugosité est à l'origine de diffusion de l'onde incidente, qui va se traduire par une perte dans la propagation du mode de plasmon. Ces pertes se traduisent par un élargissement du pic de résonance (FWHM plus élevée) et une réflectance moins élevée à la résonance (et donc une amplitude de résonance plus faible).



Figure 2.16 : Spectres mesuré (noir) et simulé (bleu) du réseau fabriqué.

III. Dispositif expérimental et synchronisation des données

Dans cette partie, nous présentons le dispositif expérimental mis en place permettant de faire croître un film passif par électrochimie tout en mesurant la réponse plasmonique. De plus, nous verrons comment les mesures optiques et électrochimiques peuvent s'effectuer en temps réel afin de corréler les deux réponses.

1. Dispositif expérimental

Afin de pouvoir effectuer une mesure couplée électrochimique et optique, un dispositif expérimental a été conçu pour permettre d'effectuer ces deux mesures. Le dispositif doit permettre de mettre en œuvre un montage à 3 électrodes comme présenté dans la section III.3.b) du Chapitre 1 afin de faire croitre un film passif. Il doit aussi permettre des mesures spectroscopiques afin de mesurer la réponse plasmonique, l'interrogation plasmon choisie étant spectrale et non angulaire, c'està-dire avec une source polychromatique et une mesure spectrale de l'onde incidente réfléchie à angle fixe.

Une cuve permettant d'effectuer à la fois des mesures électrochimiques et optiques a été conçue, et est schématisée sur la Figure 2.17. La cuve doit donc contenir l'électrode de référence, le réseau de diffraction placé verticalement et la contre électrode, le tout plongé dans un électrolyte. Au centre de la cuve se trouve une vitre, permettant au faisceau de lumière blanche incident d'interagir avec le réseau de diffraction, afin de pouvoir analyser la réflexion de celui-ci avec un spectrophotomètre au cours de la croissance du film.



Figure 2.17 : Schéma 3D de la cuve permettant d'effectuer une mesure couplée électrochimique et plasmonique.

La Figure 2.18 a) est une photographie du montage expérimental mis en place. Pour le montage à 3 électrodes, l'électrode de référence utilisée au sulfate mercureux (MSE, Mercury Sulfate Electrode) est une OrigaLys Hg/HgSO₄. Son potentiel est de E = +660 mV en comparaison avec l'électrode standard à hydrogène (SHE, Standard Hydrogene Electrode). Le potentiel de cette électrode de référence est notée E(MSE) = +660 mV Vs E(SHE). La contre électrode est une tige de carbone. Les mesures électrochimiques sont effectuées par un potentiostat Gamry Reference 600.

En ce qui concerne les mesures optiques, la source de lumière blanche utilisée est une source halogène Ocean Optics HL-2000. Les collimateurs permettant d'injecter et de récolter le faisceau dans des fibres optiques sont des Thorlabs RC02 SMA-F01. La fibre optique, de 50 µm de diamètre, utilisée pour le faisceau incident est une fibre de chez Ocean Optics (QP50-2-UV-VIS). Le spectrophotomètre Ocean Optics HR2000+ connecté à la fibre optique collectant le flux lumineux permet d'enregistrer les spectres. Sa plage de mesure se situe entre 200 nm et 1100 nm, mais ici seules les longueurs d'ondes entre 600 et 700 nm seront utilisées. Dans cette gamme spectrale utilisée, la résolution du spectrophotomètre est de 0,45 nm. La fibre optique qui permet la collecte du signal depuis le montage vers le spectrophotomètre est une Ocean Optics QP400-2-UV-VIS.

Une vue de dessus du montage expérimental est représenté sur la Figure 2.18 b). Le trajet de la lumière blanche y est aussi indiqué par des flèches. La lumière incidente sur le réseau de diffraction est polarisée en TM par le polariseur linéaire. Elle est ensuite réfléchie par le réseau de diffraction et collectée par le spectrophotomètre.



Figure 2.18 : Photographie du dispositif expérimental a) vue de côté b) vue de dessus.

2. Synchronisation des données optiques et électrochimiques

Le montage expérimental présenté précédemment permet donc d'effectuer à la fois des mesures optiques et électrochimiques. Nous allons aborder ici comment synchroniser les deux mesures afin d'obtenir une acquisition des données en temps réel.

Nous souhaitons enregistrement continu des spectres le un par spectrophotomètre pendant que le potentiostat applique le potentiel, et que l'acquisition des spectres s'arrête dès que le potentiostat termine la mesure. Les deux appareils de mesures, à savoir le potentiostat et le spectrophotomètre, permettent une communication avec d'autres appareils. Ici, il a été choisi que le potentiostat déclenche les mesures à la fois électrochimiques et optiques. La communication entre le potentiostat et le spectrophotomètre s'effectue avec un signal TTL 5V logique. Pour ce faire, une communication à la fois matérielle et logicielle doit être effectuée sur les deux appareils.

La communication matérielle entre les deux appareils s'effectue du côté du potentiostat avec le port « Misc. i/o » qui peut permettre d'obtenir en sortie un signal TTL. Ce signal est récupéré par le spectrophotomètre avec l'utilisation du câble HR4-CBL-DB15.

Le signal envoyé par le potentiostat dépend des réglages effectués sur le logiciel d'acquisition des données électrochimiques Gamry Framework. Le signal TTL étant un signal logique, il possède donc un état haut et un état bas. Le logiciel est réglé pour que le potentiostat envoie un signal à l'état haut au spectrophotomètre pour indiquer l'acquisition d'une mesure électrochimique, et un signal à l'état bas pour indiquer l'arrêt des acquisitions.

Sur OceanView, le logiciel qui permet les acquisitions du spectrophotomètre, il est possible de choisir un mode d'acquisition qui dépend d'un signal TTL externe. Le mode choisi est donc dans ce cas le *External Hardware Level Trigger Mode*, qui permet d'effectuer des acquisitions de spectres lorsque le signal détecté est à l'état haut, et les met en suspens lorsque le signal est à l'état bas.

De cette manière, le potentiostat et le spectrophotomètre peuvent communiquer et effectuer les mesures en temps réel et de manière synchronisée.

Sur la Figure 2.19 ci-dessous se trouve le schéma récapitulatif du montage expérimental permettant cette mesure couplée opto-électrochimique. En (1) se trouve la lumière blanche, (2) les collimateurs, (3) le polariseur TM, (4) la cuve, (5) la contre-électrode, (6) le réseau de diffraction métallisé avec de l'aluminium pur, (7) l'électrode de référence au sulfate mercureux. Le potentiostat déclenche les acquisitions du spectrophotomètre et les données de chaque appareil sont enregistrées.



Figure 2.19 : Montage couplé opto-électrochimique : (1) lumière blanche, (2) collimateurs, (3) polariseur, (4) cuve, (5) contre-électrode, (6) réseau de diffraction métallisé, (7) électrode de référence au sulfate mercureux.

Dans la partie suivante, nous allons nous intéresser à l'utilisation de ce montage expérimental afin d'effectuer des mesures couplées opto-électrochimiques.

IV. Mesures couplées opto-électrochimiques

Le montage présenté précédemment va permettre dans un premier temps d'effectuer des mesures de polarisation synchronisées avec des acquisitions spectrales afin de mesurer la réponse plasmonique à la surface des échantillons structurés, et de montrer la faisabilité d'utiliser les plasmons de surface pour détecter une croissance de film passif d'aluminium.

Dans un second temps, nous allons nous intéresser à observer l'évolution de l'interface électrochimique avec des plasmons de surface lors de mesures de spectroscopie par impédance électrochimique (SIE).

1. Mesure de polarisation et plasmons de surface

a) Mesure de polarisation

ll a été choisi de travailler dans une solution à pH neutre sans présence d'ions halogénure. En effet, de l'aluminium exposé à des ions halogénures implique une corrosion par piqûre de l'aluminium¹³. L'objectif étant de faire croître un film passif, l'électrolyte utilisé ici est une solution de sulfate de sodium (Na₂SO₄) à 0,02 mol.L⁻¹, aussi noté 0,02M, et à pH = 5,8 en utilisant de l'eau pure comme solvant.

L'échantillon plongé en solution est ensuite laissé 1h à l'OCP (Open Circuit Potential). En d'autres termes, cela signifie que le potentiel présent à la surface de l'échantillon est mesuré pendant 1h, sans aucune tension appliquée sur le système. Cette mesure permet d'atteindre un équilibre dans les potentiels entre l'échantillon et l'électrolyte et de connaître ce potentiel d'équilibre. Lorsqu'il y a une évolution lente de l'ordre de quelques mV sur l'écart de potentiel mesuré, cela traduit un certain équilibre entre les charges à l'interface électrochimique. Il est à noter que l'équilibre parfait n'existe pas, et qu'il y a toujours une faible évolution du potentiel à cette interface. Il est cependant nécessaire que cette évolution soit suffisamment faible pour être considérée dans un état d'équilibre.

La courbe d'OCP donnant le potentiel de l'électrode de référence en fonction du temps sans aucune tension appliquée sur l'électrode de travail d'une des répliques utilisée et plongée dans 0,02M de Na₂SO₄ est représentée à la Figure 2.20. Pendant les 750 premières secondes, le potentiel diminue avant d'augmenter à nouveau. Ceci implique dans un premier temps une attaque de la couche métallique (diminution du potentiel) avant que la couche se passive à nouveau¹⁴ (augmentation du potentiel). Ensuite, une stabilisation est observée vers 1500 s avant une nouvelle augmentation. Le potentiel augmente d'environ 6 μ V par seconde, indiquant alors une évolution lente de l'interface électrochimique.



Figure 2.20 : Mesure d'OCP d'un réseau de diffraction métallisé plongé 1h dans une solution de Na₂SO₄ à 0,02M.

Une fois la mesure d'OCP effectuée et qu'il y a une évolution lente et constante du potentiel, un équilibre entre le métal et l'électrolyte est atteint, et il est donc possible de commencer les mesures de polarisation. Cela signifie que le film natif (composé ici d'alumine) déjà présent sur la surface métallique a évolué dans la solution. Cette couche est alors composée d'alumine et d'hydroxyde d'aluminium (Al(OH)₃).

Les potentiels appliqués dans le montage à 3 électrodes vont de -1,7 V jusqu'à +0,4 V vs E(MSE), avec une augmentation de 20 mV entre chaque potentiel. La densité de courant est ensuite mesurée par le potentiostat, et la mesure effectuée est présentée sur la Figure 2.21.

Chaque point représenté sur la Figure 2.21 correspond à un potentiel appliqué sur l'électrode de travail. Chaque potentiel est laissé 2 minutes, permettant alors d'atteindre un nouvel équilibre entre les charges à l'interface électrochimique, qui se traduit par une stabilité dans la densité de courant mesurée, avant de passer à un nouveau potentiel appliqué. Cette stabilité est observée sur les 10 dernières secondes des potentiels appliqués. Ce sont donc les mesures effectuées lors de ces 10 secondes qui sont prises en considération dans le traitement de données. Avant d'appliquer un nouveau potentiel, une pause de 5 secondes est effectuée avant d'augmenter le potentiel de 20 mV pour effectuer une nouvelle mesure sur 2 minutes.

La courbe de polarisation permet d'obtenir des informations sur les données électrochimiques de l'interface, comme par exemple le domaine anodique et cathodique. Le domaine cathodique correspond à une densité de courant négative et la réduction des espèces est la réaction prédominante à l'interface électrochimique. Le domaine anodique correspond à une densité de courant positive et l'oxydation des espèces est la réaction prédominante à l'interface.

Quand la densité de courant est proche de zéro, à -1,2 V vs E(MSE) en rouge sur Figure 2.21, cela correspond au potentiel de corrosion. Ceci implique qu'un équilibre entre les charges électriques qui migrent depuis la solution vers le métal et les charges électriques du métal vers la solution est donc atteint. Lorsque le potentiel est inférieur à ce potentiel de corrosion, la réaction prédominante dans le système est la réduction des espèces. La densité de courant est alors négative, indiquant alors que les réactions se situent dans le domaine cathodique. Sur la Figure 2.21, les densités de courant sont positives afin de permettre une représentation logarithmique de la courbe. Pour les potentiels supérieurs au potentiel de corrosion, il y a une augmentation de la densité de courant qui devient positive. Le système passe dans le domaine anodique, ce qui se traduit par une oxydation de l'aluminium à l'interface métal/électrolyte.



Figure 2.21 : Courbe de polarisation mesurée. En rouge est indiqué le potentiel de corrosion E_{corr}.

b) Mesures plasmoniques

i. Acquisition des spectres SPR

En parallèle de l'acquisition des données électrochimiques, des spectres ont été acquis afin de mesurer l'évolution du plasmon de surface pour chaque potentiel appliqué. Le potentiostat et le spectrophotomètre étant synchronisés, les spectres ont aussi été acquis pendant 2 minutes pour chaque potentiel appliqué. Ensuite, une pause de 5 secondes est effectuée avant que le potentiostat augmente le potentiel et effectue une nouvelle acquisition de 2 minutes.

Le temps d'intégration du spectrophotomètre a été fixé à 4 ms et un moyennage de 60 spectres est effectué avant chaque enregistrement de spectres. Les données ont été enregistrées avec le logiciel OceanView, avec une pause de 10 ms entre chaque spectre acquis, permettant alors d'obtenir un spectre toutes les 250 ms. Ce moyennage permet d'obtenir des spectres représentatifs de l'étude en temps réel de manière cohérente par rapport à l'évolution de l'interface électrochimique.

Sur la Figure 2.22 sont tracés les spectres moyennés pour tous les 10 potentiels appliqués, correspondant à une augmentation de 200 mV entre chaque potentiel. Un déplacement de la longueur d'onde de résonance (vers les plus grandes longueurs

d'onde) s'observe avec la modification du potentiel appliqué. Ce décalage dans la résonance plasmonique signifie qu'il y a une modification dans la permittivité à l'interface aluminium/électrolyte lors de la mesure de polarisation. Ce changement de permittivité ne peut se traduire que par une modification de l'interface métal/solution avec la croissance d'une couche passive d'alumine. De plus, la réflectance au minimum de la résonance est un peu plus élevée pour les potentiels les plus élevés. La couche d'alumine réduit la réflectance de l'onde incidente au-delà de la longueur d'onde de résonance à cause des différentes interfaces créées.



Figure 2.22 : Réflectance des spectres plasmoniques acquis à différents potentiels en fonction de la longueur d'onde.

ii. Traitement des données

Dans cette partie, nous allons nous intéresser aux traitements des données enregistrées à partir des spectres optiques et des données électrochimiques.

Nous avons vu précédemment que les spectres ont été acquis toutes les 250 ms pendant toute la durée d'un potentiel appliqué par le potentiostat. Nous avons aussi vu dans la section a) de ce chapitre que, pour chaque potentiel appliqué pendant 2 minutes, seules les 10 secondes de chaque mesure ont été prises en compte, correspondant à un équilibre dans la densité de courant mesurée. Afin de comparer les mesures optiques et électrochimiques au même instant, nous avons décidé de ne garder que les spectres correspondant à ces 10 dernières secondes de la mesure. Ainsi, seuls les 40 derniers spectres pour chaque potentiel appliqué ont été pris en compte pour le traitement des données optiques. Ces 40 derniers spectres ont ensuite été moyennés sur Matlab afin d'obtenir un spectre moyen par palier de potentiel appliqué.

Sur la Figure 2.23 sont tracés le dernier spectre brut du premier palier de potentiel appliqué, ainsi que la moyenne des 40 derniers spectres. Cette moyenne des données permet de lisser les données principalement proches de la longueur d'onde de résonance, comme il est possible de le voir sur l'agrandissement de la Figure 2.23. Ce traitement permet de faire un lissage des spectres afin d'obtenir un post-traitement plus précis sur la position spectrale des pics de résonance (minimum de réflectance).



Figure 2.23 : Comparaison entre le dernier spectre brut du premier palier de potentiel appliqué (violet) et les 40 derniers spectres moyennés (rose).

Malgré les spectres moyennés, la résolution du spectrophotomètre ne permet pas d'extraire des décalages dans la résonance SPR inférieurs à 0,45 nm à partir des minimas des mesures. Les données moyennées ont été ajustées à une fonction Gaussienne du 3^e ordre inversée :

$$y = \sum_{i=1}^{3} -a_i \, e^{\left[-\left(\frac{x-b_i}{c_i}\right)^2\right]} \tag{4}$$

Où a_i correspond à l'amplitude, b_i le centre des pics locaux et c_i leur largeur. Cet ajustement permet d'obtenir des décalages dans la longueur d'onde de la résonance inférieurs à la résolution du spectrophotomètre. Un code a été mis en place sur Matlab, en utilisant la fonction « fit » déjà implantée dans le logiciel dans la version Matlab R2019a, contenant l'ajustement des données avec entre autres la fonction Gaussienne du 3^e ordre. A la Figure 2.24 est tracé un spectre moyenné issu des mesures précédemment présentées, et en rose clair l'inverse de l'ajustement Gaussien du 3^e ordre par la fonction fit de Matlab. Les données mesurées sont correctement ajustées avec cette fonction mathématique.



Figure 2.24 : Spectre moyenné (en rose foncé) et l'ajustement Gaussien du 3^e ordre inversé associé (rose clair).

Afin d'extraire le minimum de la fonction, pour obtenir la position en longueur d'onde de la résonance SPR, la fonction est dérivée, puis une recherche de zéro est effectuée. Ceci permet d'obtenir mathématiquement le minimum du spectre, et donc d'obtenir une longueur d'onde de résonance réelle, et non une longueur d'onde discrète limitée par la résolution du spectrophotomètre.

A noter que d'autres post-traitements peuvent être réalisés pour déterminer la position de résonance comme décrit dans la référence de Jang et al.¹⁵. Nous avons fait le choix ici d'utiliser une fonction gaussienne du 3^e ordre, qui a conduit au minimum d'erreur quadratique entre les données expérimentales et la fonction numérique.

c) Mesure de polarisation et plasmons de surface

Les minimas dans la position de la résonance des spectres plasmoniques sont donc moyennés et extraits mathématiquement comme décrit précédemment pour chaque potentiel appliqué, c'est à dire par un ajustement des courbes de résonance et une étude de la fonction dérivée pour obtenir la longueur d'onde de résonance avec une incertitude estimée à 0,1 nm. Le décalage en longueur d'onde des spectres plasmoniques mesurés sont représentés en cercles ouverts sur la Figure 2.25. Ce décalage en longueur d'onde traduit une évolution dans la permittivité diélectrique à l'interface entre l'aluminium et l'électrolyte.

Dans le domaine cathodique, il y a un décalage négatif dans la position de la résonance, c'est-à-dire que la longueur d'onde de résonance se décale légèrement vers les courtes longueurs d'onde. Nous faisons l'hypothèse que cette diminution est due à une réduction du film passif déjà présent au début de la mesure.

La longueur d'onde de résonance augmente ensuite, et nous supposons que cela correspond à une croissance du film passif. En effet, en se basant sur le diagramme de Pourbaix de l'aluminium abordés dans la section III.3.a) du Chapitre 1, les potentiels appliqués correspondent à une passivation de la surface à pH neutre.



Figure 2.25 : Courbes de polarisation (points pleins) et de décalage en longueur d'onde dans la résonance plasmonique (points ouverts) en fonction de la tention appliquée sur le réseau de diffraction métallisé après 1h à l'OCP.

Avec ces mesures couplées, il apparaît évident qu'une corrélation existe entre les mesures SIE et les réponses plasmoniques, traduisant une modification de la constante de propagation du mode de plasmon (β). Cependant, les mesures actuelles de polarisation ne permettent pas d'affirmer que le plasmon de surface n'a uniquement détecté qu'une variation d'épaisseur dans le film passif à l'interface électrochimique puisque cette constante de propagation dépend à la fois de l'épaisseur de la couche passive et de son indice (à travers l'indice effectif).

d) Conclusion

Une mesure couplée en temps réel des courbes de polarisation électrochimique et plasmonique a été mise en place expérimentalement. Cette étude a été complétée par un post-traitement complet permettant de représenter sur un même graphe les échanges de densités de courant et le décalage en longueur d'onde de la réponse plasmonique.

Les mesures effectuées ici permettent d'émettre l'hypothèse qu'il y a eu une croissance d'un film passif d'aluminium sur un réseau de diffraction métallisé lors d'une mesure de polarisation. En effet, les potentiels appliqués dans ce milieu à pH neutre (0,02M de Na₂SO₄) permettent de confirmer cette hypothèse, en se basant sur les diagrammes de Pourbaix de l'aluminium en milieu aqueux. De plus, les données plasmoniques montrent clairement un décalage dans la résonance, indiquant qu'il y a une variation de permittivité à l'interface entre l'aluminium et l'électrolyte.

Cependant, il y a encore une incertitude quant à la caractérisation complète (permittivité et épaisseur) de ce film passif lors du processus électrochimique. La mesure de polarisation seule pour les films passifs ne permet pas d'obtenir des informations sur la capacité équivalente de l'interface électrochimique mesurée, et de remonter à l'épaisseur d'un film passif qui pourrait être présent.

2. Spectroscopie par impédances électrochimiques successives et réponses plasmoniques

Dans la partie précédente, nous avons été capables d'observer une modification dans la permittivité à l'interface aluminium/électrolyte par les plasmons de surface lors d'une mesure de polarisation. Les potentiels appliqués nous ont permis d'émettre l'hypothèse que nous étions bien en présence de la croissance d'un film passif.

En revanche, si le décalage dans la résonance SPR a bien été induite par la croissance d'un film passif, la mesure de polarisation ne permet pas d'obtenir une valeur de l'épaisseur du film. Une mesure de spectroscopie par impédance électrochimique (SIE) a été effectuée pour extraire une épaisseur du film passif à

partir des modèles de capacité équivalente. Cette mesure a été effectuée en parallèle des mesures plasmoniques afin de corréler les résultats des deux mesures.

a) SIE successives à différents potentiels

Des mesures de SIE ont été effectuées sur les réseaux de diffraction précédemment présentés. Le montage expérimental utilisé est le même que celui présenté dans la section 1 de ce chapitre. L'électrolyte utilisé est 0,02M de Na₂SO₄ dilué dans de l'eau pure. L'électrode de travail est toujours le réseau de diffraction métallisé qui a été laissé 1h à l'OCP (en solution sans appliquer de courant) avant le début de la mesure, pour atteindre un équilibre dans les charges entre le métal et la solution.

Le principe de mesure choisi repose sur des mesures de SIE successives, c'est-àdire en réalisant plusieurs SIE en augmentant le potentiel étudié entre chaque mesure. Cette méthode appelée SEIS (*Successive Electrochemistry Impedance Spectroscopy*) a été imaginée et mise en place par Zheng et al.¹⁶ sur des alliages de Ni-Cr, ce qui a permis d'étudier l'interface électrochimique aux différents potentiels appliqués. Ce principe a pour objectif d'obtenir de manière continue les évolutions du film passif en fonction des potentiels appliqués lors des mesures successives.

Une mesure de SEIS a donc été effectuée sur les réseaux de diffractions métallisés, avec une acquisition synchronisée des spectres plasmoniques. De même que pour les mesures de polarisation, seuls les derniers spectres pour chaque palier de potentiel ont été gardés afin de ne traiter que les spectres correspondant au moment où l'interface électrochimique est la plus stable.

Une première acquisition de SIE au potentiel obtenu après 1h d'OCP a été effectuée, de 100 kHz jusqu'à 0,05 Hz avec 8 points par décade. Ensuite, une succession de plusieurs SIE ont été effectuées, avec comme tension de départ -0,05 V Vs E(OCP) à 25 mV d'amplitude, en augmentant le potentiel de 50 mV à chaque cycle de SIE. Un total de 37 cycles a été réalisé et est schématisé sur la Figure 2.26 ci-dessous.



Figure 2.26 : Schéma de la mesure de SEIS effectuée.

L'intérêt ici en effectuant la mesure de SIE est d'extraire à partir des courbes obtenues la capacité équivalente (à travers son impédance complexe) de l'interface électrochimique, et d'en déduire une estimation de l'épaisseur du film passif. L'épaisseur extraite évolue en fonction des mesures de SIE, de par les potentiels changeant au cours de la mesure.

Comme plusieurs potentiels ont été appliqués sur l'électrode de travail et que la mesure de SIE enregistre aussi la densité de courant pour chaque potentiel appliqué, il est possible de tracer une courbe de polarisation. Cette courbe est tracée sur la Figure 2.27, où chaque point correspond à une mesure de SIE. Cette courbe de polarisation indique que les potentiels appliqués se situaient dans le domaine anodique, et donc à une oxydation des espèces.



Figure 2.27 : Courbe de polarisation issue des données de SIES.

b) Estimation des épaisseurs du film passif

i. SIE

Pour extraire les épaisseurs du film passif à partir des données de SIE, les données mesurées ont été exploitées. La mesure de SIE permet d'obtenir les impédances réelles et imaginaires de l'électrode de travail, de même que la phase et le module de l'impédance. Cette impédance s'écrit :

$$Z(\omega) = \frac{E_t}{I_t} = |Z| \exp(j\varphi) = Z_r + jZ_j$$
(5)

Où |Z| correspond au module de l'impédance, φ la phase, Z_r à l'impédance réelle et Z_i l'impédance imaginaire. Ces grandeurs sont données par la mesure de SIE.

A partir de ces valeurs, l'impédance imaginaire Z_j est tracée en fonction de l'impédance réelle Z_r , permettant d'obtenir une représentation dans le diagramme de Nyquist. Chaque point correspond à une mesure pour une fréquence donnée. Seuls les points mesurés à hautes fréquences sont tracés.

Un ajustement linéaire local est effectué sur la partie croissante de la courbe, ce qui permet d'extraire la résistance d'électrolyte R_e à partir de l'abscisse à l'origine de cette droite, comme ce qui est tracé à la Figure 2.28.



Figure 2.28 : Représentation de Nyquist à haute fréquence des mesures de SIE, permettant d'extraire la résistance d'électrolyte.

Ensuite, les capacités réelle C_r et imaginaire C_j de l'interface sont calculées à l'aide des équations suivantes :

$$C_j(\omega) = \frac{-Z_j(\omega)}{2\pi f \left(Z_j^{\ 2}(\omega) + (Z_r(\omega) - R_e)^2 \right)}$$
(6)

$$C_r(\omega) = \frac{-Z_r(\omega) + R_e}{2\pi f \left(Z_j^2(\omega) + (Z_r(\omega) - R_e)^2 \right)}$$
(7)

La valeur de capacité étudiée est celle de la capacité réelle C_r correspondante à la capacité imaginaire C_j la plus petite. Si cette valeur de capacité réelle est C $\approx 1 \mu$ F.cm⁻², il est possible que l'interface soit en présence d'une couche très fine comme un oxyde.

L'épaisseur est ensuite calculée à partir de la formule de la capacité d'un film plan par unité de surface (*S*) :

$$C = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{S\delta} \tag{8}$$

Où C correspond à la valeur de la capacité en μ F.cm⁻², δ l'épaisseur de la couche d'oxyde, ε la permittivité de la couche d'oxyde et ε_0 la permittivité diélectrique du vide avec $\varepsilon_0 = 8,85. 10^{-12} F.m^{-1}$.

Ce traitement de données est effectué pour chaque SIE mesurée et permet d'obtenir une épaisseur d'oxyde présente à l'interface électrochimique pour tous les potentiels appliqués.

ii. Optique

Les données optiques sont enregistrées en temps réel et traitées de la même manière que précédemment. Le réseau réel a été simulé, ainsi qu'une croissance d'une couche d'Al₂O₃, comme ce qui est présenté sur la Figure 2.7 de la section 1 de ce chapitre.

La longueur d'onde de la résonance du SPR a été extraite des simulations et la résonance en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde a été tracée. L'ajustement linéaire de la courbe de simulation de la croissance de l'oxyde a été extraite sur Origin. L'équation de courbe obtenue a été utilisée sur les longueurs d'ondes de résonance extraites des mesures, pour en déduire l'épaisseur de la couche d'oxyde mesurée. Dans la modélisation, la permittivité de la couche a été extraite des tables.

c) Résultats

Les épaisseurs d'oxydes extraites à partir de la capacité équivalente à l'interface ont été tracées sur la Figure 2.29.

Les points rose correspondent aux épaisseurs extraites des mesures optiques. Les points bleus clairs et bleus foncés correspondent aux épaisseurs extraites de la capacité réelle du traitement de données de la SIE. Pour le calcul des épaisseurs, les permittivités ont été extraites des tables des couches d'oxyde d'alumine. Dans la littérature, les valeurs de la permittivité diélectrique de l'alumine, sont comprises entre ε = 9 et ε = 11,5¹⁷. Ce calcul implique de facto que nous faisons l'hypothèse que la permittivité est homogène sur toute son épaisseur.

Pour le premier potentiel appliqué par SIE, et à partir de l'épaisseur extraite de la capacité équivalente, la couche d'oxyde initiale est de 9,2 nm pour ε = 9 et de 11,8 nm pour ε = 11,5. Pour les épaisseurs issues des mesures optiques, l'épaisseur initiale de la couche d'oxyde est de 6,5 nm, ce qui est différent des épaisseurs issues des mesures électrochimiques.

Afin de comparer les épaisseurs des deux mesures, les données optiques ont donc été ajustées pour que la première épaisseur des données optiques puisse correspondre à la première épaisseur des données électrochimiques.

Pour $\varepsilon = 9$, il y a un écart de 2,7 nm entre les épaisseurs initiales d'oxydes entre les mesures optiques et électrochimiques. Nous avons donc ajusté les courbes en rajoutant 2,7 nm pour toutes les épaisseurs d'oxydes mesurées optiquement (représentées en cercles roses sur la Figure 2.29). Pour $\varepsilon = 11,5$, l'écart est de 5,3 nm, ce qui sera rajouté à toutes les épaisseurs d'oxydes mesurées optiquement (cercles violets sur la Figure 2.29). Il est possible d'observer que pour $\varepsilon = 9$, il y a une meilleure superposition des épaisseurs extraites des mesures optiques et issues de la SIE pour tous les potentiels appliqués que pour $\varepsilon = 11,5$.

Lorsque le potentiel augmente, nous observons que l'épaisseur estimée de la couche d'oxyde d'aluminium par les plasmons de surface augmente de la même manière que pour les mesures de SIE. L'allure des courbes est identique et montre un comportement non linéaire qui est reproductible sur les deux mesures.

Entre la première et la dernière mesure de SIE, l'épaisseur d'oxyde extraite des données optiques augmente de 3,6 nm, et ce continuellement pour tous les potentiels appliqués. Pour les épaisseurs d'oxydes extraites du traitement de données électrochimiques, l'épaisseur extraite augmente jusqu'au potentiel 0,17 Vs E(MSE) avant de diminuer légèrement. Pour ε = 9, une augmentation de l'épaisseur d'oxyde de 3,1 nm est observée, avant de diminuer de 0,3 nm pour les derniers potentiels, et pour ε = 11,5, il y a une augmentation de 3,9 nm avant de diminuer de 0,4 nm. Les ordres de grandeur sont très proches et confirment ainsi la croissance d'une couche d'alumine comprise entre 3 et 4 nm sur l'ensemble du cycle de mesure. Seule subsiste l'incertitude de l'épaisseur de la couche d'oxyde à l'état initial qui a été ajustée sur les mesures optiques.



Figure 2.29 : Epaisseur estimée du film passif d'aluminium des mesures optiques (points roses) et des mesures de SEIS pour ε = 9 (bleus foncés) et pour ε = 11,5 (bleus clairs). Les données optiques ajustées sont tracées en cercles.

3. Conclusion

L'utilisation des mesures de SEIS en complément des mesures plasmoniques ont permis, de par l'exploitation des résultats, d'obtenir des épaisseurs d'un film passif d'aluminium. Le fait d'appliquer plusieurs potentiels à différentes fréquences à l'interface aluminium/Na₂SO₄, depuis le potentiel de l'OCP et de l'augmenter progressivement, permet de faire croître un film passif. La SEIS permet d'obtenir l'évolution de l'épaisseur du film passif à l'interface lorsque ces différents potentiels ont été appliqués. En traitant ces données d'une manière classique, il a été possible d'en extraire une capacité équivalente du film passif, tout en les corrélant avec les mesures plasmoniques. Ces dernières, enregistrées tout le long du processus, permettent de confirmer une variation continue de la permittivité à l'interface aluminium/électrolyte. Cette variation de permittivité peut être due à une évolution constante d'une couche d'oxyde, conséquence de l'évolution du transfert des charges impliquée par le potentiel appliqué.

En faisant l'hypothèse que le décalage dans la résonance SPR n'est induite que par la croissance d'un film passif d'aluminium, une épaisseur de couche d'oxyde d'aluminium a pu être extraite des mesures optiques. En comparant les épaisseurs extraites des mesures optiques et de SEIS, une différence est à noter sur l'épaisseur d'oxyde de départ (état initial). En superposant les épaisseurs optiques avec les épaisseurs électrochimiques, les tendances dans la croissance du film passif sont similaires et l'allure générale des courbes est identique.

Cette différence dans la valeur initiale de la couche d'oxyde peut s'expliquer à la fois pour les mesures optiques et pour les mesures électrochimiques.

En ce qui concerne les mesures optiques, les simulations effectuées sur le réseau de diffraction utilisent des tables de permittivités mesurées sur les matériaux dans l'air. Or, nous avons vu que le film passif natif s'hydrate quand il est exposé en milieu aqueux, induisant des variations dans sa permittivité. Ensuite, les tables d'indices pour l'aluminium ne concernent pas l'aluminium pur, mais de l'aluminium avec une couche d'oxyde native à sa surface. Cette couche est d'après la littérature¹⁸ entre 2 et 3 nm dans le cas de l'aluminium dans l'air. Il est donc probable que dans les simulations, ce film passif natif soit déjà inclus pour une couche de « 0 nm » d'alumine. De plus, nous avons pu voir sur les mesures AFM de la section II.2.b) i. que les réseaux de diffraction fabriqués possèdent une rugosité, qui n'a pas été prise en compte dans les codes de calculs pour les simulations. Cette rugosité peut influencer la longueur d'onde de résonance initiale, la sensibilité du système plasmonique ainsi que les mesures électrochimiques¹⁹.

Concernant les mesures électrochimiques, la composition exacte de l'interface n'a pas été extraite depuis les mesures. Une étude électrochimique plus approfondie permettrait de donner plus d'informations sur l'épaisseur de la couche d'oxyde ainsi que de la composition oxyde/hydroxyde de l'interface.

V. Conclusion du chapitre

Les mesures effectuées dans ce chapitre ont permis de montrer la possibilité de détecter avec les plasmons de surface une croissance d'un film passif d'aluminium. Cette détection a pu être effectuée lorsqu'un potentiel est appliqué sur un réseau de diffraction avec un dépôt d'aluminium. De plus, des mesures de SIE ont permis d'extraire une épaisseur de ce film passif.

Le résultat majeur de cette étude repose sur le fait que des mesures électrochimiques et optiques indépendantes ont pu être mises en œuvre sur un montage opto-électrochimique pour observer la croissance d'un film passif d'aluminium (alumine). Après traitement des données, les deux mesures ont fourni des résultats sur la croissance du film passif dont les valeurs des épaisseurs de la couche d'oxyde et l'évolution sont très similaires.

En outre, résultat important, les données sur les épaisseurs d'oxydes calculées fournissent des incertitudes très proches (de l'ordre de 0,1 nm) pour les deux mesures.

Certaines incertitudes persistent encore concernant la composition exacte de l'interface électrochimique. Les mesures effectuées de polarisation permettent d'émettre l'hypothèse que nous sommes bien en présence de ce film passif, et les mesures de SIE semblent le confirmer.

Cependant quelques confirmations d'un point de vue « matériaux » seraient encore à établir. Des mesures *ex situ* comme des mesures XPS permettraient de confirmer la présence d'une couche d'oxyde d'aluminium, ainsi qu'une étude électrochimique plus poussée à base d'une étude avec plusieurs natures d'électrolyte en modifiant la concentration, le pH, de même que le traitement de données, en utilisant la méthode dite de *Power Law*²⁰ afin de faire une meilleure analyse électrochimique. Cette dernière permettrait de plus d'extraire une épaisseur assez précise du film passif, de déterminer la complexité du film passif en solution, à savoir la proportion d'oxyde dense/oxyde hydraté qui le compose.

D'un point de vue optique, certaines incertitudes sont encore à lever. Il est nécessaire de rappeler que la résonance plasmonique est une mesure optique directe de l'interface métal/diélectrique qui évolue lorsque la permittivité change à cette interface. Cette mesure traduit donc bien l'évolution de la croissance d'un film passif. Cependant il est difficile de déterminer l'état initial (valeur de la couche native) pour fixer a priori la longueur d'onde de résonance initiale, et ensuite de décorréler permittivité et épaisseur puisque la constante de propagation du mode de plasmon est dépendante de l'indice effectif intégrant épaisseur et indice optique. L'épaisseur du film passif natif (au début des mesures, sans qu'aucun potentiel n'ait été appliqué) n'est pas connue par les mesures optiques seules. Des épaisseurs de couche d'oxyde ont pu être extraites, mais présentent un décalage avec les mesures électrochimiques. Toutefois, en ajustant les épaisseurs extraites des mesures plasmons, les mesures optiques et électrochimiques sont bien corrélées. Cela implique qu'il est nécessaire de calibrer notre capteur plasmonique, afin de pouvoir connaître avec les mesures optiques seules l'épaisseur du film passif présent sur notre dépôt métallique.

Dans le prochain chapitre, nous proposons une manière de calibrer notre système plasmonique à partir de couches d'alumine d'épaisseurs connues déposées sur le réseau de diffraction métallisé. Cette étude sera menée avec une interrogation optique utilisant la résonance plasmonique à partir de la réflexion de l'ordre 0 mais également avec une nouvelle approche plasmonique exploitant deux ordres de diffraction. Ces réponses plasmoniques seront comparées et corrélées à des mesures directes de l'épaisseur de la couche d'oxyde (MEB, MET...).

VI. Bibliographie

- 1. Chao, F. *et al.* Étude de l'oxydation et de la réduction électrochimiques de l'or par ellipsométrie avec excitation de plasmons de surfaces (SEW). *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **83**, 65–86 (1977).
- Chao, F., Costa, M. & Tadjeddine, A. Etude de l'interface or-électrolyte par ellipsométrie avec excitation de plasmons de surface. *J. Phys. Colloques* 38, C5-97-C5-107 (1977).
- 3. Jory, M. J., Bradberry, G. W., Cann, P. S. & Sambles, J. R. Surface-plasmon optoelectrochemistry. *Sensors and Actuators B: Chemical* **35**, 197–201 (1996).
- 4. Abayzeed, S. A., Smith, R. J., Webb, K. F., Somekh, M. G. & See, C. W. Sensitive detection of voltage transients using differential intensity surface plasmon resonance system. *Opt. Express* **25**, 31552 (2017).
- 5. Shan, X., Patel, U., Wang, S., Iglesias, R. & Tao, N. Imaging Local Electrochemical Current via Surface Plasmon Resonance. *Science* **327**, 1363–1366 (2010).
- Kosako, T., Nishida, M. & Kadoya, Y. Detection of Initial Stage of Aluminum Corrosion in NaCl Solution Utilizing Surface Plasmon Resonance. *IEEE Sensors J.* 20, 9091–9096 (2020).
- 7. Jory, M. J., Cann, P. S. & Sambles, J. R. Surface-plasmon voltammetry using a gold grating. *Journal of Physics D: Applied Physics* **43**, 385301 (2010).
- 8. Lyndin, N. & Usievich, B. Modal and C Methods Grating Software. https://mcgrating.com/ (2020).
- 9. Ushkov, A. Extraordinary optical transmission in holographic and polycrystalline diffractive nanostructures. (Université de Lyon, 2020).
- Bog, U. *et al.* Design of plasmonic grating structures towards optimum signal discrimination for biosensing applications. *Opt. Express, OE* 20, 11357–11369 (2012).

- 11. Chou, S. Y., Krauss, P. R. & Renstrom, P. J. Imprint Lithography with 25-Nanometer Resolution. *Science* **272**, 85–87 (1996).
- Dostálek, J., Homola, J. & Miler, M. Rich information format surface plasmon resonance biosensor based on array of diffraction gratings. *Sensors and Actuators B: Chemical* **107**, 154–161 (2005).
- Lashgari, M., Kianpour, E. & Mohammadi, E. Aluminum Pitting Corrosion in Halide Media: A Quantum Model and Empirical Evidence. *J. of Materi Eng and Perform* 22, 3620–3625 (2013).
- 14. Vargel, C. Corrosion of aluminium. (Elsevier, 2004).
- Jang, D., Chae, G. & Shin, S. Analysis of Surface Plasmon Resonance Curves with a Novel Sigmoid-Asymmetric Fitting Algorithm. *Sensors* 15, 25385–25398 (2015).
- 16. Zhang, Z., Ter-Ovanessian, B., Marcelin, S. & Normand, B. Investigation of the passive behavior of a Ni–Cr binary alloy using successive electrochemical impedance measurements. *Electrochimica Acta* **353**, 136531 (2020).
- 17. Haynes, W. M. CRC Handbook of Chemistry and Physics. (CRC Press, 2016).
- Oliveira, L. C., Herbster, A., da Silva Moreira, C., Neff, F. H. & Lima, A. M. N. Surface Plasmon Resonance Sensing Characteristics of Thin Aluminum Films in Aqueous Solution. *IEEE Sensors Journal* 17, 6258–6267 (2017).
- 19. Chen, J., Ma, Y., Yin, J., Hu, T. & Zhou, Q. Effect of surface roughness on the characteristics of passive film formed on 5083 Al alloy in pH 8.4 Borate Buffer Solution. *Int. J. Electrochem. Sci.* **16**, (2021).
- 20. Orazem, M. E., Pébère, N. & Tribollet, B. Enhanced Graphical Representation of Electrochemical Impedance Data. *J. Electrochem. Soc.* **153**, B129 (2006).

Chapitre 3 : Caractérisation de couches d'oxyde d'aluminium déposées par dépôt sous vide mettant en œuvre des mesures plasmoniques

I.	Inti	roduction	137
II. spect	Cali rale	ibration des couches d'oxydes d'aluminium à partir de la répo de la réflexion de l'onde incidente	nse 139
1	1.	Simulation de la réponse plasmonique	139
2	2.	Réalisation des systèmes de calibration plasmonique	142
3	3.	Mesure de l'influence des milieux sur les dépôts d'alumine	153
Z	4.	Conclusion	165
III. du sv	. Cali vitch	ibration des couches d'oxyde d'aluminium à partir de la répo plasmonique	nse 168
1	1.	Qu'est-ce que le switch plasmonique ?	168
2	2.	Le switch plasmonique sur des réseaux d'aluminium	174
	3.	Mesure du switch sur aluminium	178
Z	4.	Conclusion	182
IV.	Con	clusion du chapitre	184
V.	Bib	liographie	187

I. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons aborder la calibration du système plasmonique présenté dans le chapitre précédent où nous avons pu voir que la position spectrale de la réponse plasmonique ne suffisait pas pour quantifier avec précision la relation linéaire entre les variations de la réponse plasmonique et l'épaisseur d'oxyde créée à la surface du réseau de diffraction. L'objectif des travaux présentés dans ce chapitre visent à étudier la réponse plasmonique sur des couches d'oxyde d'épaisseur contrôlées (connues).

Aussi, afin d'étudier la sensibilité de la réponse plasmonique sur ces différents échantillons d'épaisseurs calibrées, nous avons évalué deux méthodes de détection plasmonique : la réponse plasmonique à l'ordre 0, telle que celle mise en œuvre dans le chapitre précédent donnant accès à la réponse spectrale de l'ordre 0 (spectre de l'onde réfléchie) et une méthode innovante, récemment mise en œuvre au laboratoire Hubert Curien pour le développement de capteurs plasmoniques. Cette dernière exploite un effet de bascule énergétique (dit de « switch optique ») entre deux ordres réfléchis (ordre 0 et ordre -1) dans le cas de réseaux de diffraction métalliques profonds.

Dans une première partie de ce chapitre, nous proposons donc un système de calibration du dispositif plasmonique. Le film passif d'aluminium étant composé d'alumine, des couches d'alumines d'épaisseurs contrôlées ont été déposées par pulvérisation cathodique magnétron sur une même structure. Les dépôts d'alumine d'épaisseurs contrôlées ont été réalisés par la société HEF-IREIS. Ces structures ont ensuite été analysées par le système plasmonique dans l'air puis dans l'eau pure. Ces analyses ont ensuite été comparées à la modélisation. Afin de corréler les analyses aux modélisations, les couches d'alumine déposées ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage (MEB), par microscopie électronique en transmission (MET) et par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX, *energy-dispersive X-ray spectroscopy*). La rugosité des dépôts d'alumine a également été caractérisée par mesures AFM.

Dans une deuxième partie, nous proposons un second dispositif toujours basé sur les plasmons de surface permettant de détecter les épaisseurs de films passifs d'aluminium. Ce dispositif n'est pas basé sur une étude de la résonance à l'ordre 0 comme celle qui a été abordée tout au long de ce manuscrit, mais sur une méthode appelée « switch plasmonique ». Cette méthode est basée sur l'étude des ordres de diffraction 0 et -1 réfléchis, et permet d'obtenir un dispositif avec une limite de détection et une sensibilité supérieure. Nous expliquerons son principe de fonctionnement ainsi que les différences avec une résonance plasmonique comme déjà étudiée au cours de ce manuscrit. Puis nous présenterons une étude de la limite de détection théorique du système pour la détection de films passifs d'aluminium dans de l'eau pure. Nous finirons par une mesure expérimentale réalisée sur des réseaux de diffraction avec des dépôts d'aluminium puis d'alumine de plusieurs épaisseurs contrôlées, montrant alors la faisabilité de mesurer la croissance des couches d'alumine en milieu aqueux grâce au switch plasmonique.

II. Calibration des couches d'oxydes d'aluminium à partir de la réponse spectrale de la réflexion de l'onde incidente

Dans cette partie nous allons proposer une méthode de calibration du système plasmonique avec des couches d'alumine d'épaisseurs contrôlées (5 nm, 10 nm, 15 nm et 20 nm). Ces systèmes plasmoniques de calibration ont ensuite été mesurés dans l'air puis dans l'eau pure. Les mesures dans l'air ont été effectuées pour connaître l'épaisseur du film natif d'aluminium. Les mesures dans l'eau pure ont quant à elles été utilisées pour estimer l'influence de l'hydratation des couches d'alumine sur la réponse plasmonique du système.

Dans une première partie, nous présenterons les réponses théoriques de ce système plasmonique en fonction des épaisseurs d'alumine déposées. Dans une deuxième partie nous aborderons leur fabrication puis nous caractériserons leur rugosité par mesures AFM et nous contrôlerons leur épaisseur par mesures MEB et MET.

Enfin dans une troisième partie nous montrerons les mesures optiques effectuées dans l'air puis dans l'eau pure avant de conclure.

1. Simulation de la réponse plasmonique

La structure du réseau de diffraction utilisée est la même que celle retenue à la fin de la section II.1 du Chapitre 2, à savoir une profondeur d = 54 nm et une période $\Lambda = 630 nm$. La simulation théorique du réseau de diffraction dans l'eau pure sera la même que celle présentée à la Figure 2.6 a) de la section II.1 du Chapitre 2. L'angle d'incidence dans l'eau pure est de $\theta = 14,9^{\circ}$ correspondant à un angle dans l'air de $\theta = 20^{\circ}$.

Le choix d'étudier la réponse plasmonique théorique de la structure dans l'air a donc été effectué pour une incidence de 20°. La Figure 3.1 a) représente la simulation de la structure du réseau de diffraction métallisé, ainsi que les différents ordres propagatifs. Comme il est possible de voir sur la Figure 3.1 a), pour l'ordre 0, deux résonances s'observent : une première vers la longueur d'onde de 430 nm
(résonance 1) et une seconde vers 860 nm (résonance 2). Ces résonances correspondent à leur excitation par les ordres ±1 en incidence normale qui s'est séparée en deux résonances à des longueurs d'onde différentes. La résonance 1 est excitée par l'ordre de diffraction +1 et est tracée ainsi que les ordres présents autour des longueurs d'ondes proches de la résonance sur la Figure 3.1 b). Pour les longueurs d'ondes inférieures à la résonance, l'ordre +1 est présent, comme représenté sur la Figure 3.1 b). Sa réflectance diminue avec l'augmentation de la longueur d'onde jusqu'à atteindre une extinction (réflectance à 0%) avant la résonance 1. Comme expliqué dans la section II.2.b) du Chapitre 1, une résonance plasmon est induite par un ordre diffracté proche de l'interface métal/diélectrique qui n'est plus propagatif. Ainsi, à cette extinction, cet ordre +1 est utilisé par le SPP pour se propager à l'interface. Ceci induit alors la résonance 1 sur l'ordre 0. Ensuite, les deux ordres 0 et -1 ont encore une réponse en réflectance avec l'augmentation de la longueur d'onde. Vers 850 nm, l'ordre -1 présente alors une extinction, excitant alors le SPP à cette longueur d'onde, d'où la présence de la résonance 2 à cette longueur d'onde.



Figure 3.1 : Pour θ = 20° dans l'air, d = 54 nm et Λ = 630 nm : a) Simulation de la réponse plasmonique dans l'air (bleu) entre 400 nm et 900 nm avec l'ordre -1 propagatif (jaune). b) Simulation de la réponse plasmonique dans l'air (bleu) entre 400 nm et 500 nm avec les ordres propagatigs -1 (violet) et 1 (jaune).

Ce qui est intéressant dans cette configuration dans l'air, c'est qu'il y a la possibilité d'exploiter deux réponses plasmoniques (excitation du plasmon de surface avec l'ordre 1 et l'ordre -1) qui correspondent à deux résonances en longueur d'onde. Nous allons nous intéresser à la différence entre ces deux

résonances lors de la présence d'une couche d'Al₂O₃ afin de savoir quelle résonance est la plus sensible pour détecter une croissance d'alumine.

Par exemple, le décalage en longueur d'onde de résonance en fonction de l'épaisseur de l'alumine est tracé sur la Figure 3.2 pour les deux résonances. La 1^e résonance (vers 430 nm) a un décalage théorique de 1,8 nm pour une couche de 1 nm d'Al₂O₃. La 2^e résonance (vers 860 nm) a un décalage théorique de 0,7 nm. Un décalage moins important implique une moins bonne sensibilité de la résonance à détecter la croissance de la couche d'Al₂O₃.



Figure 3.2 : Décalage dans la longueur d'onde de résonance plasmonique pour les 2 résonances présentes pour la structure plasmonique dans l'air.

Cette différence de sensibilité de la 2^e résonance est due à la fois à l'excitation du plasmon par un ordre contra propagatif (ordre -1) et aussi par la longueur d'onde de résonance, qui se situe dans une zone où le facteur de qualité (FoM) pour l'aluminium diminue (800-850 nm), comme vu dans la section II.1. b) ii. du Chapitre 1.

Du fait de la meilleure sensibilité de la première résonance, nous ne nous sommes intéressés qu'à celle-ci dans le cadre de cette étude. De plus, cette résonance correspond à la résonance excitée par l'ordre +1 étudiée dans le chapitre 2 ainsi que dans la partie II.3.b) de ce chapitre (réseau plongé dans l'eau pure). Le décalage théorique de la longueur d'onde de résonance n°1 pour différentes épaisseurs de couches d'alumine (5 nm, 10 nm, 15 nm et 20 nm) est tracé sur la Figure 3.3 dans l'air (rose) et aussi dans l'eau pure (bleu).

Il est possible de constater que le décalage est plus important pour la structure dans l'air, indiquant alors que la structure est plus sensible dans ce milieu. Même si le réseau était optimisé pour l'aluminium dans l'eau pure (Section II.1. du Chapitre 2), le champ électromagnétique du plasmon de surface dans l'air détectera plus efficacement toute modification de la permittivité que dans l'air. En effet, l'écart de permittivité entre l'air et l'alumine est plus important que l'écart de permittivité entre l'eau pure et l'alumine, la permittivité de l'eau pure étant plus élevée que celle de l'air. Ainsi, chaque changement dans la permittivité effective vue par le SPP est plus facilement observable lorsque la structure testée est dans l'air.



Figure 3.3 : Simulation du décalage de la longueur d'onde de résonance due à la croissance d'alumine pour la structure plasmon dans l'air (rose) et dans l'eau pure (bleu).

2. Réalisation des systèmes de calibration plasmonique

a) Fabrication des systèmes plasmoniques

Des systèmes plasmoniques permettant de mesurer un décalage dans la longueur d'onde de résonance en fonction de l'épaisseur de couches d'alumine déposées sur des réseaux métallisés ont été effectués. Des réseaux de diffraction de période $\Lambda =$ 630 *nm* et de profondeur finale d = 59 *nm* ont été réalisés par photolithographie et répliqués par lithographie par nano-impression suivant le même protocole que celui présenté dans la section II.2.a) du Chapitre 2.

Pendant le processus de fabrication, les échantillons ont été caractérisés par microscope à force atomique (AFM) sur différentes zones de l'échantillon afin d'estimer l'homogénéité des réseaux et leur profondeur sur tout l'échantillon. Sur la Figure 3.4 sont tracés les profils AFM du master résine. Les profils sont bien sinusoïdaux sur toute la surface de l'échantillon. Une inhomogénéité dans les profondeurs peut cependant être observée. La profondeur moyenne mesurée est de 80 nm et l'écart de profondeur le plus élevé relevé est de 9 nm. Les deux profils en haut à gauche et en haut à droite de l'échantillon ont une profondeur plus petite que le reste de l'échantillon. Cela s'explique par la création du master en photolithographie interférentielle dont les faisceaux incidents qui se recombinent sur le substrat ne sont pas homogènes sur toute leur section transverse.



Figure 3.4 : Photographie du master résine et profil des images AFM selon les zones du réseau de diffraction avec les profondeurs associées.

Des couches d'alumine de plusieurs épaisseurs ont ensuite été déposées par HEF IREIS par pulvérisation cathodique magnétron sur les échantillons répliqués à partir du master de la Figure 3.4. Les épaisseurs d'alumine déposées étaient de 5 nm, 10 nm, 15 nm et 20 nm. Au centre de chaque échantillon se trouve une bande d'aluminium sans alumine, et de chaque côté de l'échantillon un dépôt d'aluminium avec par-dessus un dépôt d'alumine d'épaisseur contrôlée (Figure 3.5). Sur chaque échantillon, une seule épaisseur d'alumine est déposée et pour chaque condition d'épaisseur d'alumine deux échantillons sont réalisés. Il est à noter que la partie centrale avec l'aluminium est en réalité composé d'aluminium avec la présence d'un film natif d'oxyde d'aluminium à sa surface, dont l'épaisseur n'est pas connue.



Figure 3.5 : Schéma de la disposition des dépôts sur les réseaux de diffraction.

Des masques ont été fabriqués pour permettre les dépôts d'aluminium et d'alumine sur chaque partie. La Figure 3.6 a) est une photographie du porteéchantillons, découpé suivent la forme du réseau à déposer permettant d'aligner ensuite les autres masques. La Figure 3.6 b) est une photographie du masque permettant les dépôts d'aluminium pur suivi du dépôt d'alumine, puis la Figure 3.6 c) le masque permettant le dépôt d'aluminium pur seul.



Figure 3.6 : Photographie a) du porte-échantillon, b) du masque permettant le dépôt d'aluminium + alumine et c) du masque permettant le dépôt d'aluminium pur seul.

Comme les couches d'aluminium sont suffisamment épaisses pour être considérées comme étant semi-infinies, il n'est pas nécessaire que toutes les zones des échantillons contenant de l'aluminium soient issues du même dépôt. Ici, il était surtout important que le dépôt d'aluminium présent sous les couches d'alumine ne soit pas exposé à l'oxygène entre les deux dépôts, pour éviter l'apparition du film natif d'oxyde d'aluminium entre l'aluminium et la couche d'alumine.

Ainsi, les dépôts ont été effectués en deux temps. Tout d'abord, le dépôt d'aluminium pur puis d'alumine sont effectués dans la même machine sous vide. Les échantillons sont ensuite sortis du vide, le masque est changé afin de placer celui de la Figure 3.6 c), et les échantillons sont ensuite remis dans la machine pour effectuer le dépôt de 115 nm d'aluminium pur seul.

Pour chaque épaisseur d'alumine souhaitée, 2 échantillons ont été fabriqués. Afin de s'assurer que chaque épaisseur de dépôts d'alumine soit la même, chaque épaisseur d'alumine a été déposée en même temps dans la même cuve de dépôt. Ensuite, tous les dépôts d'aluminium pur ont été déposés en même temps. La Figure 3.7 est une photographie d'un des échantillons ayant eu tous les dépôts. Une zone en haut de l'échantillon a été laissée sans réseaux de diffraction afin de permettre des mesures de rugosité des différentes couches.



Figure 3.7 : Photographie d'un échantillon après dépôts d'aluminium et d'alumine.

Sur la Figure 3.8 ci-dessous se trouvent les profils AFM d'un des échantillons en fonction de la zone du réseau de diffraction. Les profils sinusoïdaux et l'inhomogénéité dans la profondeur est encore présente comme pour le master présenté sur la Figure 3.4. Tous les échantillons finaux ont une profondeur moyenne de 59 nm avec un écart moyen de 5 nm sur la profondeur.

Chapitre 3 – Caractérisation de couches d'oxyde d'aluminium déposées par dépôt sous vide mettant en œuvre des mesures plasmoniques



Figure 3.8 : Photographie d'un des échantillons finaux et profil des images AFM selon les zones du réseau de diffraction avec les profondeurs associées.

b) Caractérisation des dépôts

i. Rugosité

Des mesures de rugosité ont été effectuées par AFM sur les dépôts d'aluminium et d'alumine sur tous les échantillons sur la zone non structurée, comme présenté en haut de la Figure 3.7. Toutes les rugosités moyennes ont été déterminées avec le logiciel Gwyddion. Ces mesures de rugosité sont reportées sur la Figure 3.9. Le dépôt de 5 nm (Figure 3.9 a et b) présente une rugosité (Ra) moyenne de 2,4 nm avec un écart-type de 0,2 nm. Celui de 10 nm (Figure 3.9 c et d), une rugosité de 4,4 nm et un écart-type de 0,4 nm et celui de 15 nm (Figure 3.9 e et f), une rugosité de 3,7 nm et un écart-type de 0,6 nm. Enfin, le dépôt de 20 nm (Figure 3.9 g et h) a une rugosité de 3,2 nm et un écart-type de 0,5 nm. Ces mesures mettent donc en évidence une rugosité similaire selon les épaisseurs de dépôts. Pour le dépôt de 5 nm, la rugosité est plus faible que celle des autres couches. La rugosité moyenne sur tous les dépôts est de 3,4 nm. L'influence de la rugosité sera considérée similaire pour toutes les épaisseurs de dépôts.



Figure 3.9 : Mesure de rugosité déterminée par AFM des dépôts d'alumine. Pour le dépôt de 5 nm : a) image AFM et b) vue 3D de la rugosité. Pour le dépôt de 10 nm : c) image AFM et d) vue 3D de la rugosité. Pour le dépôt de 15 nm : e) image AFM et f) vue 3D de la rugosité. Pour le dépôt de 20 nm :g) image AFM et h) vue 3D de la rugosité.

ii. Epaisseur

L'épaisseur des dépôts a été estimée par microscopie électronique à balayage (MEB) sur des échantillons découpés à la sonde ionique focalisée FIB (*Focused Ion Beam*). Pour tous les échantillons, une couche protectrice a été déposée au FIB sur la surface de la zone à découper afin de protéger les différentes couches lors de la découpe. Cette couche protectrice est composée d'une première couche de carbone (C) puis de platine (Pt) pour les dépôts de 10 nm et 20 nm. Cependant, le platine seul étant suffisant pour correctement protéger les différentes couches des échantillons, uniquement du platine a été déposé pour les dépôts de 5 nm et 15 nm.

La Figure 3.10 a) illustre une image MEB sur un échantillon avec un dépôt d'aluminium recouvert d'un dépôt d'alumine (Al₂O₃) de 20 nm. Sur la partie basse de l'image se trouve l'AMONIL nano-structuré, avec dessus la couche d'aluminium puis d'alumine. Les couches protectrices de carbone puis de platine sont visibles sur la partie haute de l'image. Pour une meilleure visibilité, le nom des différentes couches et leur localisation a été reporté sur la Figure 3.10 b).

Chapitre 3 – Caractérisation de couches d'oxyde d'aluminium déposées par dépôt sous vide mettant en œuvre des mesures plasmoniques

Dans un premier temps, il est possible de voir que le profil du réseau de diffraction est bien sinusoïdal. La profondeur du réseau est de l'ordre de 54 nm et la période de 631 nm estimées avec la mesure MEB. La valeur de la période obtenue avec le MEB est cohérente avec la mesure en Littrow (cf. section II.2.d) du Chapitre 2). Une rugosité s'observe sur la partie supérieure du dépôt d'aluminium et d'alumine. Ceci est également en accord avec les mesures de rugosité précédemment effectuées par AFM.

Une estimation de l'épaisseur de la couche d'alumine a été réalisée à partir de cette image. Une épaisseur moyenne de 22 nm, avec un écart-type de 7 nm a été obtenue. La profondeur de la couche d'alumine mesurée correspond à l'épaisseur d'alumine attendue. L'épaisseur de la couche d'aluminium a été également estimée et nous avons obtenu une épaisseur moyenne de 96 nm et un écart-type de 7 nm.

La couche d'aluminium reste inférieure à l'épaisseur attendue, qui était de 115 nm. Cependant, ceci n'aura pas d'impact sur les mesures plasmoniques, la couche d'aluminium pouvant être considérée comme semi-infinie pour des épaisseurs supérieures à 55 nm aux longueurs d'ondes du visible.



Figure 3.10 : Image MEB d'un dépôt de 22 nm d'Al₂O₃ a) sans annotations b) avec annotations.

Seule la couche d'alumine d'épaisseur 20 nm a été mesurée. Pour les autres épaisseurs de dépôts d'alumine (5 nm, 10 nm et 15 nm), la résolution du MEB n'était pas suffisante pour pouvoir les mesurer correctement.

Afin de pouvoir les estimer des mesures par microscopie électronique en transmission (MET) ont été effectuées. En parallèle, des mesures EDX ont permis de mettre en évidence les différents éléments chimiques présents sur les échantillons.

La Figure 3.11 correspond à la cartographie EDX en imagerie MET du dépôt de 15nm. L'extraction de l'oxygène (Figure 3.11 a) permet de mettre en évidence la couche d'oxyde d'aluminium ainsi que l'AMONIL nano-structuré. Ce dernier est composé d'éléments inorganiques et organiques, expliquant la présence d'oxygène dans sa couche. Il est ainsi possible d'extraire l'épaisseur de la couche d'alumine, qui est ici de 14 nm. La couche d'aluminium a aussi été analysée (Figure 3.11 b), mettant en évidence la présence d'une épaisseur de la couche de 120 nm. Le platine utilisé pour protéger les couches lors de la découpe par le FIB est visualisé sur la Figure 3.11 c). Toutes les couches mises en évidence se trouvent sur la Figure 3.11 d) et l'image brute est tracée sur la Figure 3.11 e).



Figure 3.11 : Cartographie EDX en imagerie MET du dépôt de 15 nm d'épaisseur avec l'extraction des différents éléments présents : a) l'oxygène b) l'aluminium c) le platine d) la superposition de tous les éléments et e) image MET.

Sur la Figure 3.12 se trouve la cartographie EDX en imagerie MET du dépôt de 10 nm. De même que précédemment, les éléments oxygènes (Figure 3.12 a), aluminium (Figure 3.12 b) et carbone/platine (Figure 3.12 c) ont été mis en évidence sur les différentes figures. Une épaisseur d'alumine de 12 nm a été extraite de ces mesures, ainsi qu'une épaisseur d'aluminium de 113 nm.



Figure 3.12 : Cartographie EDX en imagerie MET du dépôt de 10 nm d'épaisseur avec l'extraction des différents éléments présents : a) l'oxygène b) l'aluminium c) le carbone et le platine d) la superposition de tous les éléments et e) image MET.

Sur la Figure 3.13 se trouve les images MET du dépôt de 5 nm. Une épaisseur d'alumine de 8 nm a été extraite de ces mesures, ainsi qu'une épaisseur d'aluminium de 117 nm.



Figure 3.13 : Cartographie EDX en imagerie MET du dépôt de 5 nm d'épaisseur avec l'extraction des différents éléments présents : a) l'oxygène b) l'aluminium c) le platine d) la superposition de tous les éléments et e) image MET.

Ces mesures ont permis de contrôler l'épaisseur des dépôts effectués. Elles montrent la conformité entre l'épaisseur attendue des dépôts d'alumine et d'aluminium. Un écart de 2 nm en moyenne entre l'épaisseur souhaitée et l'épaisseur réelle est observée pour les différents dépôts. Cet écart reste proche des incertitudes de mesures.

Les mesures MET effectuées ne permettent cependant pas de vérifier l'homogénéité des dépôts sur toute la surface de l'échantillon. En effet, l'épaisseur de l'alumine n'a été extraite que sur une petite partie de chaque échantillon. Il est admis dans la suite de l'étude que ces dépôts sont homogènes et les épaisseurs extraites par ces mesures sont considérées comme étant l'épaisseur des couches d'alumine déposées, avec une incertitude sur la mesure estimée à 2 nm.

De plus, une différence entre l'épaisseur de la couche d'aluminium extraite de la mesure MEB et celles extraites des mesures MET est observée. L'épaisseur trouvée au MEB (96 nm) est inférieure aux épaisseurs trouvées par les mesures MET (116 nm en moyenne sur les 3 images). Les paramètres de dépôt étant maîtrisés et identiques, il est possible que cet écart provienne des incertitudes de mesure du MEB. En effet, la distinction des différentes couches sur les images est moins nette que pour les images MET, ces dernières pouvant être plus facilement discriminées grâces à l'extraction par l'EDX des éléments chimiques présents. Les épaisseurs extraites pour l'aluminium restent quand même proches et cohérentes et n'auront pas d'influence sur les mesures, ces épaisseurs pouvant être considérées comme semi-infinies.

	Epaisseur	Epaisseur mesurée			
	souhaitée	MEB	Incertitudes	MET	Incertitudes
Aluminium pur	115 nm	96 nm	±7 nm	116 nm	±2 nm
Alumine	5 nm			8 nm	±2 nm
	10 nm			12 nm	±2 nm
	15 nm			14 nm	±2 nm
	20 nm	22 nm	±7 nm		

Tableau 3.1 : Tableau récapitulatif des épaisseurs de dépôt souhaité, et des épaisseurs et incertitudes mesurées en fonction de la technique de mesure.

Mesure de l'influence des milieux sur les dépôts d'alumine

Dans cette partie, nous nous intéresserons à la mesure plasmonique des différents dépôts effectués. Nous souhaitons dans un premier temps étudier les couches d'alumine dans l'air, afin de valider leur réponse avec l'étude théorique. Dans un second temps, les échantillons seront plongés dans l'eau pure pour étudier l'influence de l'hydratation de la couche d'alumine sur la réponse plasmonique.

Les mesures de cette partie utilisent le même dispositif expérimental que celui présenté dans la section III.1. du Chapitre 2. La partie électrochimique du montage a été enlevée, les mesures n'étant que spectroscopiques.

a) Dans l'air

Les mesures spectroscopiques ont dans un premier temps été réalisées dans l'air. Il a été constaté dans la partie précédente que les échantillons fabriqués, même s'ils possèdent des profondeurs similaires, ne sont pas parfaitement homogènes. Or, il a aussi été vu que la profondeur du réseau de diffraction a un impact sur la longueur d'onde de résonance. Afin de limiter l'incertitude liée à la profondeur du réseau sur la mesure, une centaine de spectres répartis sur la totalité de chaque échantillon ont été acquis, sur les zones contenant les dépôts d'alumine et celles avec uniquement le dépôt d'aluminium pur. Ceci permet d'obtenir un échantillonnage des réponses plasmoniques pour les différentes profondeurs présentes sur l'échantillon. Ainsi, il est considéré que les mesures plasmoniques sont effectuées pour une profondeur moyenne de réseau de 59 nm, correspondant à la profondeur moyenne déterminée à la fin de la section II. 2.a) de ce chapitre. A la fin de toutes les mesures, tous les spectres correspondant à chaque épaisseur ont été regroupés puis moyennés. Sur la Figure 3.14 sont résumées les mesures sur les différents échantillons fabriqués, avec les épaisseurs déposées ainsi que leur emplacement, puis les traitements effectués sur les différentes mesures.



Figure 3.14 : Schéma des différents échantillons avec leurs dépôts d'alumine respectifs.

Ces spectres moyennés sont tracés sur la Figure 3.15, avec les simulations respectives pour chaque épaisseur d'alumine. Toutes les simulations ont été effectuées pour une incidence de 20° et une profondeur moyenne de réseau de 59 nm, correspondant à la profondeur moyenne de tous les échantillons.

Pour l'ensemble des échantillons mesurés, nous observons un écart dans la longueur d'onde de résonance entre les mesures et les simulations. Sur la Figure 3.15 a) se trouve la simulation de la réponse du réseau d'aluminium pur sans alumine dans l'air, ainsi que la moyenne des spectres correspondant au dépôt d'aluminium pur seul. L'écart en longueur d'onde entre les deux résonances est de 4 nm.

La Figure 3.15 b) correspond à la simulation et à la moyenne des mesures des dépôts d'aluminium pur avec un dépôt de 8 nm d' Al_2O_3 , et l'écart en longueur d'onde entre les deux résonances est de 1 nm.

La Figure 3.15 c) correspond au dépôt de 12 nm d'Al₂O₃, avec un écart de 1 nm entre les deux résonances.

La Figure 3.15 d) correspond au dépôt de 14 nm d'Al₂O₃ et l'écart entre les résonances est de 7 nm, correspondant à l'écart le plus grand entre les mesures et les simulations.

Enfin, la Figure 3.15 e) correspond au dépôt de 22 nm d'Al₂O₃, avec un écart de 3 nm entre les deux résonances.

Ces écarts en longueur d'onde peuvent être expliqués par une incertitude dans l'angle d'incidence du montage, ce dernier ayant une influence sur la résonance, ou encore par la rugosité présente sur les couches qui n'a pas été prise en compte dans les simulations. En effet, la rugosité a une influence sur la longueur d'onde de résonance plasmonique¹.



Figure 3.15 : Simulation et spectres moyennés sur tous les échantillons pour les dépôts a) d'aluminium pur seul, b) d'aluminium pur et 5 nm d'Al₂O₃, c) d'aluminium pur et 12 nm d'Al₂O₃, d) d'aluminium pur et 14 nm d'Al₂O₃, e) d'aluminium pur et 23 nm d'Al₂O₃.

Pour tous les spectres de la Figure 3.15, les spectres correspondant à la moyenne des mesures ont une largeur à mi-hauteur (FWHM, *Full Width at Half Maximum*) plus importante que les spectres correspondant aux simulations. Cet élargissement de la résonance s'explique principalement par les pertes plasmoniques qui proviennent de la rugosité des couches (pertes par diffusion). En outre, plus l'épaisseur de la couche d'alumine augmente, plus la FWHM est importante. Ce phénomène s'observe sur les simulations ainsi que sur les mesures. Ceci peut être expliqué par le fait que l'alumine a une diffusion plus importante que l'aluminium, impliquant alors une réflectance moins importante avec l'accroissement de la couche.

Les spectres moyennés ont ensuite été ajustés par une Gaussienne du 3^e ordre et une recherche de minimum a été effectuée comme présenté à la section IV.1.b) ii. du Chapitre 2 afin d'extraire la longueur d'onde de résonance associée au minimum de réflectance.

Chaque longueur d'onde de résonance λ_{Res} moyenne mesurée pour chaque épaisseur de dépôt a été calculée avec une incertitude, récapitulées dans le Tableau 3.2. L'écart dans la longueur d'onde de résonance $\Delta\lambda_{Res}$ a ensuite été calculée en fonction de λ_{Res} de l'aluminium pur. L'incertitude sur $\Delta\lambda_{Res}$ a été calculée selon l'équation suivante :

$$\sigma_{Total} = \sqrt{\sigma_{Al}^2 + \sigma_i^2} \tag{1}$$

Où σ_{Total} correspond à l'incertitude totale dans l'écart de longueur d'onde de résonance $\Delta\lambda_{Res}$, σ_{Al} à l'incertitude sur λ_{Res} des échantillons d'aluminium pur et σ_i l'incertitude sur la longueur d'onde correspondant à chaque épaisseur de dépôt.

	λ_{Res} moyenne	σ	Δλ _{Res} en fonction de Al pur	σ_{Total}
Al pur	435,8 nm	±1,5 nm	0 nm	±1,5 nm
8 nm alumine	444,8 nm	±0,7 nm	8,9 nm	±1,7 nm
12 nm alumine	452,5 nm	±1,2 nm	16,6 nm	±1,9 nm
14 nm alumine	462,5 nm	±0,6 nm	26,6 nm	±1,6 nm
22 nm alumine	471,4 nm	±2,3 nm	35,6 nm	±2,8 nm

Tableau 3.2 : Tableau récapitulatif des longueurs d'ondes de résonance moyennes λ_{Res} calculées à partir des spectres expérimentaux, des incertitudes σ sur λ_{Res} , des écarts de longueur d'onde $\Delta\lambda_{Res}$, et de l'incertitude totale σ_{Total} sur $\Delta\lambda_{Res}$.

L'écart entre la longueur d'onde de résonance de la couche d'aluminium pur et la longueur d'onde de résonance des différentes épaisseurs d'alumine a été tracé sur la Figure 3.16. Les barres d'erreurs ont été tracées sur les mesures à partir de σ_{Total} calculé précédemment à l'aide de l'équation (1). Il est possible d'observer une linéarité dans l'évolution du décalage de la longueur d'onde de résonance pour les simulations (bleu) ainsi que pour les mesures (rose). La tendance entre les simulations et les mesures est similaire pour les épaisseurs d'alumine de 8 nm, 12 nm et 22 nm, même si leur décalage dans la longueur d'onde est inférieur à celles des simulations. Les mesures de l'épaisseur de 14 nm d'alumine ne suivent cependant pas cette tendance. Il est possible qu'il y ait eu une erreur de mesures sur cette épaisseur.



Figure 3.16 : Décalage de la longueur d'onde de résonance issue des mesures (rose) et des simulations (bleu).

Un point évoqué plus haut est que l'aluminium seul (considéré précédemment comme « 0 nm » d'épaisseur d'Al₂O₃) possède en réalité une couche d'oxyde natif, qui apparaît sur l'aluminium par la simple exposition à l'air. Cet oxyde natif est présent sur nos échantillons déposés. Il est supposé aussi que cet oxyde natif était présent lors des mesures ellipsométriques permettant d'obtenir les tables de permittivité de l'aluminium. Ces mesures issues de la littérature² ont été effectuées dans l'air et non dans le vide (ou l'aluminium a été exposé à l'air entre le dépôt et les mesures). Ainsi, les indices extraits des tables concernant l'aluminium pur concernent en réalité l'aluminium pur et un film natif d'oxyde d'aluminium d'une épaisseur e_f inconnue. La littérature indique que le film natif d'oxyde d'aluminium pur dans l'air est de 2-3 nm d'épaisseur³. Quand nous souhaitons obtenir la réponse plasmonique théorique de l'aluminium pur, la réponse obtenue par les simulations concerne l'aluminium pur avec un film natif d'épaisseur e_f . De même, lorsqu'une épaisseur d'alumine de x nm est rajoutée sur l'aluminium dans les simulations, l'épaisseur totale de l'alumine est non pas x nm d'alumine, mais plutôt x nm + e_f (l'épaisseur du film natif). Un schéma de la structure des couches en tenant compte de ce film natif est représenté sur la Figure 3.17.



Figure 3.17 : Structure des couches d'aluminium et d'alumine lors des simulations.

En revanche, dans le cadre de nos mesures, les couches ont été déposées de manière à ne pas laisser de film natif entre la couche d'aluminium et le dépôt d'alumine. De plus, l'épaisseur de ces couches a pu être mesurée, sauf pour l'épaisseur du film natif d'aluminium. Ainsi, les mesures et les simulations présentées précédemment sur la Figure 3.16 ne comparait pas les mêmes épaisseurs totales de couches d'alumine.

Afin de pouvoir comparer les mesures avec les simulations, il a été choisi d'exprimer les épaisseurs d'alumine déposées comme un écart Δe entre l'épaisseur du film natif e_f et l'épaisseur x déposée (connue et mesurée). Cet écart sur les couches déposées est schématisé sur la Figure 3.18. Ainsi, toutes les couches déposées mesurées précédemment ont un décalage Δe :

$$\Delta e = x - e_f \tag{2}$$

Chapitre 3 – Caractérisation de couches d'oxyde d'aluminium déposées par dépôt sous vide mettant en œuvre des mesures plasmoniques



Figure 3.18 : Structure des couches d'aluminium et d'alumine pour les couches déposées et mesurées.

En reprenant les résultats présentés sur la Figure 3.16, les épaisseurs de la couche d'Al₂O₃ ont été ajustées pour les mesures. A partir de l'équation (2) présentée précédemment, la valeur de l'épaisseur e_f a été estimée à 2,5 nm, valeur inclue dans l'épaisseur du film natif d'aluminium³. Le décalage de la longueur d'onde de résonance en fonction de la différence d'épaisseur de la couche d'Al₂O₃ Δe a été tracé sur la Figure 3.19. Le décalage en longueur d'onde des mesures des couches d'alumine (rose) de 8 nm, 12 nm et 22 nm sont conformes à l'ajustement linéaire des simulations. Ceci n'est cependant pas applicable pour l'épaisseur d'alumine de 14 nm. Ainsi, il est possible d'en conclure que le film natif d'oxyde d'aluminium a une épaisseur d'environ 2,5 nm.



Figure 3.19 : Ajustement de l'épaisseur du film d'oxyde natif pour $e_f = 2,5$ nm.

Ce dispositif peut actuellement prendre en compte un écart dans une croissance de couche d'alumine mais ne permet actuellement pas de déterminer une épaisseur d'alumine de manière absolue par une mesure ponctuelle. Nous allons maintenant nous intéresser à la mesure de ces couches d'alumine dans l'eau pure afin de connaître l'influence de l'eau sur les mesures plasmoniques. Les mesures du système plasmonique seront effectuées dans un milieu d'eau pure.

b) Dans l'eau pure

Les mesures plasmoniques ont été acquises à un angle d'incidence de 14,9° dans l'eau pure (20° dans l'air) et une centaine de spectres ont été acquis, répartis sur toute la surface de chaque échantillon. De même que précédemment, les spectres mesurés ont été regroupés et moyennés par épaisseur de dépôt.

Sur la Figure 3.20 sont tracées les moyennes des spectres pour chaque épaisseur de dépôts avec les simulations respectives, en utilisant les mêmes indices des couches d'alumine que dans la partie précédente. De même que pour les mesures dans l'air, les simulations restent conformes aux mesures, avec un écart de quelques nanomètres dans la longueur d'onde de résonance par rapport aux simulations pour toutes les couches.

Pour la couche de dépôt de d'aluminium pur (Figure 3.20 a), un écart de longueur d'onde de résonance de 2,8 nm est observé entre les mesures et les simulations.

Pour le dépôt de 8 nm d'alumine (Figure 3.20 b), cet écart est de 2,2 nm.

Pour le dépôt de 12 nm (Figure 3.20 c), l'écart entre la longueur d'onde de résonance de la mesure est inférieur de 1,2 nm, comparé aux simulations. Il s'agit de la seule épaisseur dont la longueur d'onde de résonance mesurée est inférieure à celle des simulations. Nous n'avons pas d'explications à cet écart, si ce n'est une incertitude plus élevée sur les mesures. Pour la couche de dépôt de 14 nm (Figure 3.20 d), l'écart est de 1,4 nm et pour le dépôt de 22 nm (Figure 3.20 e), l'écart est de 1,6 nm.

Ces différences entre les mesures et les simulations peuvent être expliquées par un écart dans l'angle d'incidence entre la théorie et la pratique. Cet écart peut être davantage exacerbé par le changement de milieu entre l'air, la vitre de la cuve et la cuve contenant l'eau pure et les échantillons.

Les spectres mesurés présentent aussi une largeur à mi-hauteur (FWHM) plus importante que les simulations. Comme pour les mesures dans l'air, une FWHM qui augmente avec l'augmentation de l'épaisseur de l'alumine est observée sur tous les spectres de la Figure 3.20.



Figure 3.20 : Simulation et spectres moyennés pour les dépôts a) d'aluminium pur seul, b) d'aluminium pur et 5 nm d'Al₂O₃, c) d'aluminium pur et 10 nm d'Al₂O₃, d) d'aluminium pur et 15 nm d'Al₂O₃, e) d'aluminium pur et 22 nm d'Al₂O₃.

Comme les couches d'alumine sont en milieu aqueux, il était souhaité d'avoir des valeurs de permittivité qui correspondent à la permittivité de l'alumine hydratée. Pour rappel, l'alumine plongée en milieu aqueux s'hydrate en surface, et forme un complexe alumine (Al₂O₃) et hydroxyde d'aluminium (Al(OH)₃). Pour obtenir une valeur de permittivité effective de cette couche oxyde/hydroxyde, nous avons appliqué le modèle de Maxwell-Garnett⁴ présenté dans la section IV.1.c) du Chapitre 1, qui a été utilisée par Kosako et al.⁵ dans leur étude de la corrosion par piqûre de

l'aluminium en milieu NaCl. Ce modèle permet d'obtenir une permittivité relative, en prenant en compte l'épaisseur de la couche totale et les permittivités des couches. La valeur de la permittivité relative de la couche totale d'alumine et d'hydroxyde d'aluminium s'écrit :

$$\varepsilon_{relative} = \varepsilon_{oxide} \frac{(1+2f_0)\varepsilon_{hydroxide} + 2(1-f_0)\varepsilon_{oxide}}{(1-f_0)\varepsilon_{hydroxide} + (f_0+2)\varepsilon_{oxide}}$$
(3)

Avec $f_0 = \frac{(e_{total} - e_{oxyde})}{h_3}$. e_{total} correspond à l'épaisseur de la couche oxyde/hydroxyde, e_{oxyde} l'épaisseur de la couche d'oxyde, ε_{oxide} la permittivité diélectrique de l'Al₂O₃, $\varepsilon_{hydroxide}$ la permittivité diélectrique de l'Al(OH)₃. Nous avons utilisé comme indice de réfraction de l'hydroxyde d'aluminium $n_{hydroxyde} = 1,57$, et l'indice de réfraction de l'oxyde d'aluminium $n_{oxyde} = 1,68^6$. Nous avons ensuite calculé la permittivité relative de cette couche oxyde/hydroxyde pour différents e_{total} (8 nm, 12 nm, 14 nm et 22 nm) et où e_{oxyde} est la moitié de e_{total} . Nous avons ensuite simulé le décalage dans la longueur d'onde de résonance correspondante.

A partir des spectres mesurés moyennés, le minimum de la résonance a été extrait pour toutes les épaisseurs. Les incertitudes sur la longueur d'onde de résonance et l'écart de la longueur d'onde de résonance ont été calculés de la même manière que pour les mesures dans l'air selon l'équation 1. Ces données sont récapitulées dans le Tableau 3.3 ci-dessous : Chapitre 3 – Caractérisation de couches d'oxyde d'aluminium déposées par dépôt sous vide mettant en œuvre des mesures plasmoniques

	λ_{Res} moyenne	σ	Δλ _{Res} en fonction de Al pur	σ_{Total}
Al pur	640,5 nm	0,5 nm	0 nm	0,5 nm
8 nm alumine	646,4 nm	0,7 nm	5,9 nm	0,9 nm
12 nm alumine	646,3 nm	1,1 nm	5,8 nm	1,2 nm
14 nm alumine	650,4 nm	1,6 nm	9,9 nm	1,7 nm
22 nm alumine	656,6 nm	1,2 nm	16,1 nm	1,3 nm

Tableau 3.3 : Tableau récapitulatif des longueurs d'ondes de résonance moyennes λ_{Res} calculées à partir des spectres expérimentaux, des incertitudes σ sur λ_{Res} , des écarts de longueur d'onde $\Delta\lambda_{Res}$, et de l'incertitude totale σ_{Total} sur $\Delta\lambda_{Res}$.

L'écart entre la longueur d'onde de résonance pour la couche d'aluminium pur et la longueur d'onde de résonance pour différentes épaisseurs d'alumine a été tracé sur la Figure 3.21 (rose). Les barres d'erreur ont été tracées sur les mesures à partir de σ_{Total} calculé précédemment. De plus, nous avons tracé les décalages de la longueur d'onde de résonance en fonction de l'épaisseur d'alumine pour des couches oxyde/hydroxyde dont la permittivité a été calculée précédemment avec le modèle de Maxwell-Garnett (violet) ainsi que pour une couche d'alumine pure non hydratée (bleu).

La tendance entre les simulations de la couche oxyde/hydroxyde et les mesures est similaire pour les épaisseurs d'alumine de 8 nm, 14 nm et 22 nm. L'écart entre les mesures et la simulation pour l'alumine pur est plus important, notamment pour les plus grandes épaisseurs. Les mesures pour l'épaisseur de 12 nm d'alumine ne suivent cependant pas cette tendance, provenant sûrement d'erreurs de mesures comme c'était le cas pour les mesures dans l'air.



Figure 3.21 : Décalage de la longueur d'onde de résonance issue des mesures (rose), des simulations avec une permittivité de l'alumine seule (bleu) et avec une permittivité du complexe oxyde/hydroxyde en utilisant le modèle de Maxwelle-Garnett⁴ (violet).

Les mesures s'ajustent mieux aux simulations pour la couche oxyde/hydroxyde dont la permittivité a été calculée à partir des équations de Maxwell-Garnett, pouvant dans un premier temps confirmer l'hydratation de l'alumine de notre système plasmonique. Le film natif d'oxyde d'aluminium s'hydrate lorsqu'il est plongé dans l'eau pure et la littérature reporte que le complexe oxyde/hydroxyde de ce film atteint généralement une épaisseur de 11-12 nm en milieu aqueux. L'alumine étant poreux, nous pouvons de plus supposer que chaque couche d'alumine déposée s'hydrate aussi, et présente aussi une épaisseur totale plus élevée, comme pour le film natif.

Avec les mesures et les simulations présentées, il nous est actuellement impossible de connaître la nature exacte de ces couches d'alumine hydratées ainsi que leur épaisseur. Il n'est pas possible de savoir avec ces mesures quelle est la proportion d'épaisseur de la couche déposée qui est hydratée. Nous avons présenté ces couches comme étant un ensemble Al₂O₃/Al(OH)₃ sans contrôler la proportion relative de ces éléments. Nous n'avons actuellement pas de moyens de vérifier ces épaisseurs d'alumine hydratées par des mesures *ex situ*, et ainsi d'estimer l'épaisseur du film natif comme cela a été possible pour les couches dans l'air.

4. Conclusion

Dans cette partie, nous avons proposé une manière de calibrer notre dispositif plasmonique avec des couches d'alumine d'épaisseur connues. Dans un premier temps, des réseaux de diffraction ont été fabriqués par photolithographie interférentielle et répliqués par lithographie par nano-impression. La profondeur des réseaux a été cartographiée pour tous les échantillons après dépôt. Ensuite, des dépôts d'aluminium ont été effectués par pulvérisation cathodique magnétron sur ces réseaux de diffraction et des couches d'alumine de plusieurs épaisseurs ont été déposées sur l'aluminium. Les dépôts d'alumine ont été effectués dans la même enceinte à vide que les dépôts d'aluminium afin d'éviter une apparition de film natif d'oxyde d'aluminium entre les différentes couches.

Ces dépôts ont ensuite été caractérisés. Leur rugosité a été mesurée par AFM et a été estimée à 3,4 nm. Les épaisseurs des différentes couches (alumine et aluminium) ont ensuite été extraites par mesures MEB et MET-EDX. Les épaisseurs des couches d'alumine sont proches des épaisseurs attendues de 8 nm, 12 nm, 14 nm et de 22 nm. L'épaisseur du dépôt d'aluminium a aussi été déterminée. Au MEB, l'épaisseur extraite était de 96 nm alors qu'au MET, l'épaisseur moyenne était de 116 nm. Dans les deux cas, cette épaisseur n'aura pas d'influence sur les réponses plasmoniques, l'aluminium pouvant être considéré comme étant semi-infini à partir de 55 nm pour les longueurs d'ondes du visible. Des mesures plasmoniques ont ensuite été effectuées sur ces couches d'alumine déposées.

Dans un premier temps, les mesures ont été effectuées dans l'air. Afin de limiter l'impact de l'inhomogénéité de la profondeur sur les mesures plasmoniques, une centaine de points de mesures a été effectuée. Tous les spectres correspondant à chaque épaisseur de dépôts ont été regroupés, et la longueur d'onde de résonance de chaque épaisseur a été déterminée. Le décalage de la longueur d'onde de résonance a d'abord été tracé en fonction de l'épaisseur de la couche d'alumine déposée. Les mesures ont une tendance similaire aux simulations, avec toutefois un écart.

Cet écart peut être expliqué par un paramètre qui n'a pas été pris en compte dans cette étude. La couche d'aluminium qui ne comporte aucun dépôt d'alumine comporte à sa surface une couche d'oxyde natif d'aluminium, qui est connue pour être entre 2 et 3 nm d'épaisseur d'après la littérature. Nous avons supposé que, comme les permittivités utilisées pour simuler la réponse plasmonique de l'aluminium pur ont été mesurées dans l'air, cette couche d'aluminium comportait aussi un film natif à sa surface. En utilisant ces permittivités dans les simulations, même si aucune couche d'alumine n'est ajoutée à la surface du réseau, ce film natif est en fait présent. Afin de retrouver l'épaisseur e_f de ce film natif à partir de nos mesures, nous les avons tracées en termes d'écart de l'épaisseur de la couche d'alumine Δe avec e_f , et non à partir de l'épaisseur de l'alumine déposée. En fixant $e_f = 2,5 nm$, le décalage dans la longueur d'onde de résonance des mesures s'ajustait très bien à celles des simulations. Nous avons donc conclu que l'épaisseur du film natif sur nos échantillons est estimée à 2,5 nm.

Dans un second temps, ces mêmes couches d'alumine ont été mesurées dans l'eau pure, de la même manière que pour les mesures effectuées dans l'air. La contrainte supplémentaire pour ces couches d'alumine plongées dans l'eau pure concerne l'hydratation des couches d'alumine. Il est connu que lorsque de l'aluminium est plongé dans l'eau, son film natif d'oxyde d'aluminium s'hydrate. En s'hydratant, il augmente son épaisseur, passant alors de 2-3 nm dans l'air à 11-12 nm dans l'eau. Ce film natif est composé d'un complexe oxyde/hydroxyde (Al₂O₃, Al(OH)₃). Nous avons calculé une permittivité effective d'une couche d'alumine hydratée à partir du modèle de Maxwell-Garnett. Ces permittivités ont été utilisées pour simuler la réponse théorique de notre système plasmonique, pour ensuite être comparée aux mesures effectuées. Les mesures suivent la tendance de ces simulations, avec toutefois un écart.

Nous avons alors émis l'hypothèse que les couches d'alumine déposées comportent aussi une hydratation, conduisant à une couche hybride d'alumine et d'hydroxyde d'aluminium. Il est aussi possible que leur épaisseur soit aussi modifiée. Cependant, la composition exacte des couches d'alumine n'est pas connue lorsqu'elles sont plongées dans de l'eau. Nous ne connaissons pas la proportion d'oxyde et d'hydroxyde ainsi que leur épaisseur respective, et donc nous ne pouvons actuellement pas déterminer l'épaisseur du film natif présent sur l'aluminium pur comme ce qui a été effectué pour les échantillons dans l'air.

Le système plasmonique mis en place ne permet pas de retrouver l'épaisseur exacte de ce film natif par une mesure unique. Notre système ne permet qu'une estimation de l'épaisseur du film passif à partir de plusieurs mesures et sur des couches d'épaisseur connues, et ce uniquement dans l'air. De plus, certaines incertitudes de mesures subsistent encore, qui pourraient être améliorées. Ces incertitudes sont notamment dues à l'inhomogénéité dans la profondeur des réseaux, qui induit une différence dans la réponse plasmonique. De plus, la résolution des platines de rotation utilisées étant de 1°, une incertitude liée à l'angle d'incidence dans notre montage a été observée. Enfin, la rugosité n'a pas été inclue dans les simulations effectuées, induisant un écart supplémentaire entre les simulations et les mesures. Au final, nous estimons cette incertitude globale proche de 2 nm.

Dans la partie suivante, nous allons présenter une autre manière de détecter des couches d'alumine en utilisant un autre effet plasmonique appelé switch plasmonique, qui repose sur une mesure d'intensité de deux ordres diffractés par un réseau.

III. Calibration des couches d'oxyde d'aluminium à partir de la réponse du switch plasmonique

- 1. Qu'est-ce que le switch plasmonique ?
 - a) D'une résonance plasmon « classique » au switch plasmonique

Un nouvel effet plasmonique a été observé en 2014 par J. Sauvage-Vincent et al.⁷ au sein du laboratoire Hubert Curien, sous le terme de switch plasmonique ou bascule énergétique. Le principe du switch plasmonique se base sur l'étude des ordres de diffraction 0 et -1 sur un réseau de diffraction métallique de grande profondeur présentant une bascule d'énergie entre ces ordres lors d'un balayage angulaire de l'onde incidente.

Cet effet a récemment été exploité dans le cadre de capteurs plasmoniques en milieu aqueux⁸.

Un exemple de cet effet switch est présenté sur la Figure 3.22, où sont tracées les réflectances des ordres 0 et -1 en fonction de l'angle de l'onde incidente à la longueur d'onde λ = 850 nm sur un réseau de diffraction d'aluminium dans l'eau pure de période Λ = 770 nm et de profondeur d = 225 nm. Une bascule d'énergie s'observe entre les ordres 0 et -1 : lorsque la réflectance de l'ordre 0 est à son maximum à une incidence de 12°, la réflectance de l'ordre -1 est à son minimum. Lorsque l'angle d'incidence augmente, un transfert d'énergie entre ces ordres à lieu, et l'inverse s'observe : lorsque la réflectance de l'ordre 0 est à son minimum à une incidence de 24°, la réflectance de l'ordre -1 est à son minimum à une incidence de 24°, la réflectance de l'ordre -1 est à son maximum à une incidence de 24°, la réflectance de l'ordre -1 est à son maximum. De même, une autre bascule s'effectue avec l'augmentation de l'angle d'incidence jusqu'à l'angle de 38° où la réflectance de l'ordre 0 est maximum et celle de l'ordre -1 minimum.



Figure 3.22 : Simulation de la réponse angulaire d'un réseau de diffraction en aluminium dans l'eau pure de période Λ = 770 nm et de profondeur d = 225 nm pour la longueur d'onde λ = 850 nm et en polarisation TM.

La différence avec une méthode plasmonique classique provient d'une mesure différentielle des ordres diffractés 0 et -1, et non plus de l'étude de la résonance plasmonique à l'ordre 0 réfléchi. Cette mesure différentielle permet de limiter les dérives du montage (variation de l'intensité du faisceau incident, vibrations sur le montage) et donc de limiter le bruit de mesure⁸. De plus, l'observation de cet effet switch ne peut s'effectuer que sur des réseaux de diffraction de grande profondeur qui permet le couplage dans les modes de plasmons qui sont excités par les ordres -1 et -2. Une explication de cet effet avec une approche des modes couplés est décrit dans la référence⁹. Cet effet particulier est presque sans perte puisque le transfert d'énergie dans les ordres propagatifs (0 et -1) est presque de 100% dans le cas de réseaux métalliques en or. Dans notre cas, avec de l'Aluminium les efficacités sont inférieures à 70% car les pertes lors de la propagation d'un mode de plasmon sont plus importantes dans le NIR dans le cas de l'Aluminium.

Afin d'illustrer l'apparition de l'effet switch plasmonique avec l'augmentation de la profondeur du réseau de diffraction, nous avons simulé la réponse des ordres 0 et -1 en augmentant la profondeur du réseau à partir d'une réponse de résonance plasmonique classique. Sur la Figure 3.23 sont tracées les simulations d'un réseau en aluminium (Λ = 770 nm) dans l'eau pure, pour différentes profondeurs de réseau, (de 60 nm à 225 nm) à une longueur d'onde d'incidence de λ = 850 nm polarisée TM

avec une interrogation angulaire de 0° à 70°. La période du réseau est plus grande que dans le cas de la résonance plasmonique à l'ordre 0 (excitation du mode de plasmon avec l'ordre -1) car il est nécessaire d'avoir deux ordres propagatifs (ordres 0 et -1).

Sur la Figure 3.23 a) est tracée la réponse du réseau pour une profondeur d = 60nm, où nous pouvons remarquer une résonance plasmonique « classique » à l'angle d'incidence de 11°. Il est aussi possible d'observer un début de l'effet de basculement dans l'intensité réfléchie entre les ordres 0 et -1. Ce basculement est observé à 40°, où l'ordre 0 présente un faible pic de résonance, alors que l'ordre -1 présente un creux de résonance. Sur la Figure 3.23 b), le réseau simulé a une profondeur d = 100nm. L'effet de basculement dans les ordres diffractés est intensifié, où le pic de réflectance de l'ordre 0 et le creux de l'ordre -1 sont plus marqués. Pour une profondeur *d* = 125 nm (Figure 3.23 c), l'ordre -1 commence à avoir une réflectance plus importante que l'ordre 0 entre 10° et 35° d'incidence. De plus, le creux de la résonance de l'ordre 0 à 11° commence à présenter une déformation et s'élargir. A une profondeur d = 150 nm (Figure 3.23 d), le creux de la résonance plasmonique de l'ordre 0 s'élargit pour ne former qu'un grand creux pour d = 175 nm (Figure 3.23 e). L'allure typique du switch plasmonique est atteint pour d = 225 nm et est tracé à la Figure 3.23 f), où le basculement entre les ordres 0 et -1 est très marqué, c'est-àdire lorsque l'ordre 0 est à son maximum, l'ordre -1 est à son minimum, puis inversement.



Chapitre 3 – Caractérisation de couches d'oxyde d'aluminium déposées par dépôt sous vide mettant en œuvre des mesures plasmoniques

Figure 3.23 : Modélisation de la réponse optique des ordres 0 (lignes) et -1 (pointillets) à λ = 850 nm dans l'eau pure pour différentes profondeurs de réseau a) d = 60 nm, b) d = 100 nm, c) d = 125 nm, d) d = 150 nm, e) d = 175 nm, f) d = 225 nm.

Nous venons de voir qu'en augmentant la profondeur d'un réseau présentant une résonance plasmonique classique, l'apparition du switch plasmonique s'observe. Ce switch peut aussi être appelé une bascule énergétique, en référence au transfert d'énergie entre les ordres 0 et -1.

Nous allons maintenant aborder comment exploiter cette bascule énergétique dans le cadre de capteurs plasmoniques.

b) Exploiter l'effet switch

Cet effet switch étant un phénomène plasmonique, des modifications dans la réponse optique s'observent lorsqu'il y a une modification dans la permittivité effective à l'interface métal diélectrique⁸.

Afin de pouvoir observer et mesurer la variation de cette permittivité effective, le principe mis en place est de se placer à un des points de fonctionnement, qui sont au nombre de deux. Ces points de fonctionnement correspondent aux points de croisements des efficacités des ordres 0 et -1 où les intensités sont égales, soit aux angles où les deux ordres ont une réflectance identique⁸. L'écart dans la réflectance à ce point de fonctionnement est nul. En se plaçant à l'angle correspondant au point de fonctionnement et en mesurant les ordres 0 et -1, lorsqu'il y a une variation dans la permittivité effective du diélectrique, une différence d'intensité entre ces deux ordres apparaît.

Dans le cas de notre étude de la mesure de croissance de la couche d'alumine déposée sur un substrat d'Aluminium, les variations de permittivité à l'interface Al/Al₂O₃ vont se traduire par une modification des réflectances des ordres 0 et -1 (déplacement des courbes de switch). Au point de fonctionnement, cela va provoquer une variation relative d'intensité entre les deux ordres (variation dans la différence d'intensité).

Toujours en gardant le cas d'un réseau d'aluminium dans de l'eau pure avec les mêmes paramètres que précédemment (d = 225 nm, $\Lambda = 770$ nm, $\lambda = 850$ nm), la réponse du switch a été tracée sur la Figure 3.24 pour deux cas différents. Un premier switch correspond à la simulation d'un réseau de diffraction avec uniquement de l'aluminium pur en couche semi-infinie (bleu) et un second switch à la simulation du même réseau métallisé avec une couche de 20 nm d'alumine sur la structure. Nous pouvons remarquer que lorsqu'il y a une couche d'alumine, la partie centrale du switch se « resserre ». Cette partie centrale est appelée « l'œil du switch ». Dans l'exemple ci-dessous, le premier point de fonctionnement se situe vers 14°. A ce point de fonctionnement, et dans l'état initial (soit le réseau métallisé sans dépôt de couche d'oxyde), cette différence dans la réflectance $\Delta R(\%)$ entre les deux ordres est de $\Delta R = 0\%$. Cependant, lorsqu'il y a la présence d'une couche de 20 nm d'alumine, toujours à cet angle fixe, la différence dans la réflectance des deux

ordres augmente à $\Delta R = 21,2\%$. On voit dans cet exemple, tout l'intérêt de travailler à ce point de fonctionnement puisque la différence d'intensités entre les ordres propagatifs 0 et -1 est amplifiée (les variations sont de signes opposés).



Figure 3.24 : Simulation d'un switch plasmonique d'un réseau d'aluminium pur plongé dans l'eau pure (bleu) à d = 225 nm, Λ = 770 nm, avec la réponse du switch plasmonique de ce même réseau avec présence d'une couche de 20 nm d'aluminium à sa surface (λ = 850 nm).

Pour détecter les variations dans la permittivité effective du diélectrique (ici des couches d'alumine) avec l'effet switch, les mesures sont généralement effectuées en 2 temps. Tout d'abord, un balayage angulaire avec une mesure des ordres 0 et -1 est effectué à l'état initial (ici avec uniquement la présence de l'aluminium pur). L'angle de fonctionnement peut ensuite être extrait. Dans un second temps, nous nous plaçons au point de fonctionnement et deux photodiodes mesurent simultanément les intensités des ordres 0 et -1 lors de la modification de la permittivité effective du

diélectrique. L'écart d'intensité mesurée par les photodiodes est alors exploité, permettant de mettre en évidence cette variation de la permittivité à la surface du réseau. Un schéma du principe de cette mesure au point de fonctionnement est présenté sur la Figure 3.25 ci-dessous. Il s'agit d'une mesure directe en temps réel.



Figure 3.25 : Schéma de la mesure switch au point de fonctionnement.

Dans la partie suivante, nous simulerons la réponse switch en fonction de la profondeur du réseau afin de déterminer la meilleure configuration pour détecter des croissances de couches d'alumine dans de l'eau pure.

2. Le switch plasmonique sur des réseaux d'aluminium

Afin d'obtenir l'effet switch, des simulations ont été effectuées afin de savoir quelle configuration de réseau était la plus adaptée pour détecter la croissance des couches d'alumine sur de l'aluminium. L'effet de la profondeur du réseau sur la sensibilité du switch a aussi été examinée.

La longueur d'onde d'incidence a été fixée à λ = 850 nm. En effet, un montage déjà mis en place au laboratoire Hubert Curien permettant ces mesures switch utilisent une source ainsi que des détecteurs qui fonctionnent à cette longueur d'onde. Nous savons cependant que cette longueur d'onde n'est pas optimale pour une utilisation des plasmons de surface à avec une couche d'aluminium. Nous avons abordé dans la section II.1.b) du Chapitre 1 que l'aluminium possède des pertes optiques dans le métal autour des longueurs d'onde 800-850 nm.

Des simulations de la réponse optique ont été effectuées sur un réseau d'aluminium de période Λ = 770 nm pour différentes profondeurs (d = 225 nm, d = 255 nm et d = 275 nm) dans l'eau pure. La structure est représentée sur la Figure 3.26 a). Sur la Figure 3.26 b) sont tracées les réflectances simulées des ordres 0 et - 1 en fonction de l'angle d'incidence pour ces trois profondeurs. L'effet switch s'observe pour ces trois profondeurs, avec cependant une déformation de la réponse. Nous observons que plus le réseau est profond est plus « l'œil » du switch se resserre avec une perte en amplitude au centre, impliquant alors que les points de fonctionnements se resserrent aussi. En plus d'un resserrement de l'œil, nous remarquons une variation dans l'amplitude des ordres 0 pour les angles inférieurs à 15°. Ces écarts d'amplitude avec l'augmentation de la profondeur impliquent une asymétrie du switch.



Figure 3.26 : a) Schématisation de la structure du réseau dans l'eau pure. b) Balayage angulaire entre 0 et 60° des ordres 0 (ligne) et -1 (points) pour les profondeurs de réseau d = 225 nm (bleu), d = 255 nm (violet) et d = 275 nm (rose).

Un switch est optimisé lorsque la pente aux points de fonctionnement est la plus élevée, impliquant alors une plus grande sensibilité dans la configuration capteur. En effet, lorsque la pente est élevée, l'écart $\Delta R(\%)$ mesuré lors d'une modification de permittivité dans le diélectrique est plus important. Cette pente élevée est généralement atteinte lorsque « l'œil » du switch possède la plus grande amplitude.

Afin de mettre cette sensibilité en évidence, une simulation de la croissance de l'alumine a été effectuée pour des réseaux de profondeur comprise entre 225 nm et 275 nm et pour des épaisseurs d'alumine allant de 0 à 20 nm. Pour chaque simulation, les écarts entre les deux ordres de diffraction au premier point de fonctionnement ont été normalisés ainsi :
$$Ecart normalisé = \frac{I_0 - I_{-1}}{I_0 + I_{-1}}$$
(4)

Où I_{-1} correspond à la réflectance simulée de l'ordre -1 et I_0 à celle de l'ordre 0 au point de fonctionnement. Cet écart normalisé permet d'extraire l'écart d'efficacité entre les deux ordres diffractés et de supprimer les effets de la source. De plus, il permet par la suite de pouvoir comparer ces simulations avec la mesure.

L'angle correspondant au premier point de fonctionnement a été extrait dans le cas où il n'y avait pas d'épaisseur d'alumine (état initial), puis la valeur normalisée des efficacités simulées des ordres 0 et -1 a été extraite pour les différentes épaisseurs d'alumine pour ce même angle. Ces valeurs sont tracées sur la Figure 3.27. Pour toutes les profondeurs de réseau simulées, l'écart normalisé part de 0 dans l'état initial (réseau avec seulement de l'aluminium pur) et augmente avec la croissance de l'alumine. La sensibilité est augmentée lorsque la pente de la courbe est plus élevée. Ainsi, dans les simulations effectuées, la pente est plus élevée pour une profondeur de réseau d = 225 nm, comme on pouvait le prévoir avec les courbes de switch tracées sur la Figure 3.26 b). En effet c'est avec cette profondeur que la différence d'amplitude des deux efficacités (ordres 0 et -1) était la plus élevée, à l'angle de Littrow (aux alentours de 25°).



Figure 3.27 : Valeur normalisée de la difféfrences d'intensité des ordres 0 et -1 au point de fonctionnement pour les différentes épaisseurs d'alumine (5, 10, 15 et 20 nm) pour plusieurs profondeurs de réseau.

Afin de pouvoir mesurer une croissance de couche d'alumine par effet switch à un point de fonctionnement, il est donc nécessaire que la profondeur du réseau soit constante pendant la croissance de la couche. En effet, pour une même intensité normalisée et à des profondeurs de réseau différentes, des épaisseurs d'Al₂O₃ différentes peuvent être extraites. Cette mesure doit donc s'effectuer au point de fonctionnement, sur une seule zone du réseau de diffraction pendant la modification de la couche diélectrique (ici la couche d'alumine).

Un banc expérimental permettant cette mesure du switch plasmonique est déjà mis en place au laboratoire Hubert Curien. Ce montage permet de mesurer grâce à des photodiodes l'intensité réfléchie des ordres diffractés au point de fonctionnement. Les photodiodes donnent une mesure de tension pour chaque faisceau. La limite de détection théorique de la chaîne de mesure de ce montage a été estimée à 10^{-4} V (correspondant à 3 écart-types du bruit des photodiodes). Il est à noter que les simulations calculent la réflectance de l'échantillon, donc ici I_0 et I_{-1} . Cependant, dans le cas des mesures, I_0 et I_{-1} correspondent aux tensions mesurées par les photodiodes. En normalisant ces mesures de tension, il est possible de les comparer avec des valeurs simulées, comme celles présentées sur la Figure 3.27. En théorie, il est possible de conclure que la limite de détection de 10^{-4} peut aussi s'appliquer pour les simulations normalisées.

A partir de la croissance théorique de la couche d'oxyde d'aluminium, lorsqu'il y a une augmentation de 10⁻⁴ dans la réflectance normalisée, nous pouvons détecter en théorie une croissance de 4,9 pm d'alumine dans le cas où la profondeur du réseau est d = 225 nm. Il s'agit d'une limite théorique mais cela démontre la très grande sensibilité de cette technique pour la variation de faibles permittivités. Dans notre cas, cela est donc largement suffisant pour la détection de couches passives d'alumine.

Ainsi, l'utilisation du switch plasmonique pour détecter une croissance d'alumine sur de l'aluminium est une méthode qui possède en théorie une limite de détection importante, et ce avec une longueur d'onde d'incidence pour laquelle l'aluminium possède des pertes dans le métal dues aux transitions intrabandes. Il serait encore possible d'augmenter cette limite de détection en travaillant avec une autre longueur d'onde par exemple avec un laser HeNe ($\lambda = 632,8$ nm).

3. Mesure du switch sur aluminium

a) Fabrication des réseaux de diffraction

Les réseaux de diffraction ont été réalisés avec le même banc de photolithographie interférentielle présenté dans la section II.2.a) du chapitre 2. La période et la profondeur des réseaux doivent cependant être plus importantes. La résine photosensible utilisée pour fabriquer ces réseaux plus profonds est la résine positive MICROPOSIT S1828. Cette résine ayant une viscosité plus élevée, elle permet un dépôt de résine plus épais pour des vitesses de dépôt par tournette (spincoating) identiques. Pour 10 secondes à 3000 rpm puis 50 secondes à 5000 rpm, les dépôts ont une épaisseur d'environ 3 µm. L'accélération de la tournette est de 1000 rpm/s.

Le master fabriqué est ensuite répliqué par nano impression de la même manière que précédemment, puis métallisé afin d'obtenir les échantillons finaux. Les dépôts d'aluminium et d'alumine effectués sur ces réseaux ont été effectués en même temps que ceux présentés dans la section II.2.a) de ce Chapitre, avec des épaisseurs de couches d'alumine comprises entre 8 et 22 nm.

Une cartographie de la profondeur des réseaux a été effectuée pour tous les échantillons finaux. La profondeur moyenne de tous les échantillons est de 243 nm, avec un écart moyen de 18 nm au sein de chaque échantillon. Cette différence de profondeur implique qu'il y aura des variations dans la réponse du switch plasmonique, comme évoqué dans la partie précédente.

b) Mesures angulaires

Le banc expérimental permettant de mesurer le switch plasmonique est présenté sur la Figure 3.28 ci-dessous. Cette mesure consiste à mesurer l'intensité des ordres diffractés 0 et -1 pour différents angles d'incidence, ce qui permet de déterminer les deux points de fonctionnements.

Le faisceau d'une diode laser FLEXPOINT à λ = 850 nm est incident sur une cuve contenant l'échantillon et permettant les mesures en milieu aqueux. Une photodiode enregistre les signaux des ordres 0 et -1. La diode laser ainsi que la photodiode sont montées sur des platines de rotation motorisées Newport URS100BPP, avec une résolution de mesure de 0,0002°. Un programme LabView contrôle les mesures effectuées, permettant alors une mesure des ordres 0 et -1 pour plusieurs angles d'incidence.

Les angles diffractés théoriques des ordres 0 et -1 sont rentrés avant la mesure dans le logiciel pour chaque angle d'incidence. Ceci permet alors d'indiquer à la photodiode l'emplacement des ordres de diffraction. Pour chaque angle d'incidence, un enregistrement est d'abord effectué par la photodiode pour l'ordre 0, puis l'ordre -1, avant de changer d'angle d'incidence.



Figure 3.28 : Photographie du banc expérimental permettant de caractériser le switch plasmonique.

Les données enregistrées par le logiciel correspondent à la tension mesurée par la photodiode. Pour qu'il soit possible de comparer ces mesures avec les simulations, les données sont normalisées. Toutes les données ont été divisées par le maximum de tension mesurée sur les deux ordres, permettant ainsi d'obtenir des valeurs comprises entre 0 et 1. Ce traitement a aussi été effectué sur les simulations, afin de pouvoir les comparer aux mesures.

Les mesures et les simulations ont été réalisées pour les différentes épaisseurs de dépôt d'alumine. Les mesures présentées de l'œil du switch n'ont été effectuées qu'à un seul emplacement sur chaque réseau de diffraction. Une cartographie de la profondeur de chaque échantillon ayant été effectuée, il a donc été possible d'associer une profondeur de réseau correspondante à chaque mesure pour réaliser la modélisation.

La comparaison entre les mesures et les simulations est reportée sur la Figure 3.29. Nous pouvons remarquer que les mesures suivent l'allure des simulations,

c'est-à-dire que l'effet switch s'observe sur toutes les mesures avec deux points de fonctionnement, sauf pour la mesure de l'échantillon de 12 nm d'épaisseur d'alumine (Figure 3.29 c). Pour cette mesure, l'allure du switch ne fonctionne plus après une incidence de 25°, et ne présente pas de 2^e point de fonctionnement. Un écart entre les mesures et les simulations dans les amplitudes et les angles aux points de fonctionnement est cependant observé pour toutes les épaisseurs de couches.

De plus, pour la mesure de la couche d'alumine de 14 nm (Figure 3.29 d), l'amplitude de l'œil est très faible comparée à celles des simulations. Ces différents écarts peuvent être expliqués par la rugosité des dépôts, qui a une influence très importante sur les réponses du switch plasmonique¹. De plus, il est possible que les profondeurs des réseaux utilisés pour les simulations ne correspondent pas exactement à celles du réseau de mesure, impliquant un écart supplémentaire entre les mesures et les simulations. En effet, cet effet de switch est très sensible à ce paramètre.



Figure 3.29 : Mesures de l'œil du switch (points et lignes) et simulations (lignes) des échantillons avec un dépôt d'alumine de a) 0 nm b) 8 nm c) 12 nm d) 14 nm e) 22 nm, sur un dépôt de 115 nm d'aluminium.

Cependant, ces résultats permettent de montrer la faisabilité d'utiliser le switch plasmonique angulaire avec de l'aluminium. L'intérêt ici de démontrer que nous observons un effet de switch optique sur ces réseaux métallisés avec une couche d'alumine est un résultat important. Il valide la méthode pour suivre et mesurer la croissance d'une couche passive d'alumine.

A ce stade, nous ne pouvons actuellement pas calculer une sensibilité pratique car les réseaux de diffraction ne sont pas homogènes, les mesures sur les différentes épaisseurs d'alumine ayant été effectuées sur des réseaux de différentes profondeurs.

Il est à noter qu'un réseau non homogène ne devrait pas être déterminant pour une utilisation du switch plasmonique lors d'une étude *in situ* de la croissance d'un film d'Al₂O₃ (angle fixe, deux photodiodes qui mesurent en temps réel les ordres 0 et -1 réfléchis). En effet, dans le cas où une couche d'alumine croît électrochimiquement comme dans les mesures présentées dans le chapitre 2, il n'y aurait pas besoin de changer ni d'échantillon ni d'emplacement sur le réseau. Dans le cas d'un dispositif de suivi et mesure de l'épaisseur de couche passive ce paramètre n'est pas critique puisque nous utiliserons la différence d'intensité entre les ordres diffractés au point de fonctionnement. Le point de mesure étant fixe, l'inhomogénéité des réseaux est donc un paramètre peu influant.

4. Conclusion

Un dispositif se basant sur l'effet du switch plasmonique a pu être mis en place pour détecter la croissance de couches d'oxydes d'aluminium (alumine) sur un réseau métallisé d'aluminium. Les mesures du switch ont pu être réalisées sur des couches de plusieurs épaisseurs de dépôt d'alumine, mais la sensibilité expérimentale du système n'a pas pu être testée. Cependant, le phénomène a pu ainsi être démontré puisque l'effet switch fonctionne avec l'aluminium, et permet d'obtenir en théorie une limite de détection très faible. A partir de la limite de détection du montage actuel et en la transposant aux simulations, nous pourrions détecter des modifications jusqu'à 4,9 pm dans l'épaisseur de l'alumine en théorie, ce qui n'a pas de sens physique dans le cas de couche d'alumine.

Pour obtenir une étude complète du comportement du switch plasmonique sur de l'aluminium pour différentes épaisseurs d'alumine, il aurait été nécessaire d'effectuer la mesure à un angle fixe ainsi que sur une zone fixe du réseau. Ceci permettrait de garder une même profondeur de réseau pour la totalité de la mesure. En modifiant ensuite l'épaisseur de la couche d'alumine sur l'aluminium, il serait alors possible de vérifier cette limite de détection pratique en faisant croître les couches par électrochimie, de manière similaire à ce qui a été présenté dans le chapitre précédent. En effet, une mesure angulaire du switch n'a aucun intérêt dans la présente étude, qui consiste à étudier le suivi de la croissance d'une couche passive. La mise en œuvre de la mesure dans ce cas consisterait à une mesure de la différence entre les intensités des ordres 0 et -1, à angle fixe (angle du point de croisement). L'ensemble étant fixe et le point de mesure sur le réseau étant également fixe, seules les variations d'épaisseurs de la couche d'oxyde seront mesurées, en temps réel.

La sensibilité de ce switch peut encore être améliorée en utilisant un faisceau incident dont la longueur d'onde est éloignée des transitions interbandes de l'aluminium¹⁰ (soit à λ = 800-850 nm), car ceci impacte les performances de sensibilité du plasmon de surface¹¹. Un laser HeNe permettrait par exemple d'améliorer encore la sensibilité de ce dispositif en utilisant le switch plasmonique.

IV. Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons proposé un moyen de calibrer un système plasmonique en utilisant des couches d'alumine d'épaisseurs connues, déposées par pulvérisation cathodique magnétron. Ces couches ont été caractérisées par AFM, MEB et MET-EDX. Ces mesures ont permis d'obtenir la rugosité des dépôts ainsi que les épaisseurs des couches d'aluminium et de l'alumine déposées.

Des mesures spectroscopiques permettant d'obtenir la réponse plasmonique de ces couches d'alumine ont ensuite été effectuées dans l'air, puis dans l'eau pure. Pour toutes les mesures, une centaine de points de mesures a été effectuée sur chaque échantillon.

Les mesures dans l'air ont permis dans un premier temps de montrer une tendance similaire dans le décalage de la longueur d'onde de résonance en fonction de l'épaisseur de l'alumine avec les simulations effectuées. Un écart était cependant présent entre les simulations et les mesures. Nous avons émis l'hypothèse que cet écart provient des valeurs de permittivité de l'aluminium utilisées pour les simulations qui prendraient en compte de la présence constante d'un film natif d'aluminium. Or, les dépôts d'alumine sur l'aluminium réalisées pour les mesures ont été déposés de manière à ne laisser aucun film natif entre les deux couches. Nous avons donc dans un second temps exprimé les décalages de la longueur d'onde de résonance en fonction de la différence de l'épaisseur de l'alumine totale par rapport à l'épaisseur de ce film passif. En fixant l'épaisseur du film natif à e_f = 2,5 nm, les mesures s'ajustaient sur les simulations. Ainsi, nous avons émis l'hypothèse que le film natif présent sur les couches d'aluminium pur de notre système plasmonique présentaient une épaisseur de 2,5 nm. Les mesures plasmoniques ont permis d'évaluer les épaisseurs des couches d'oxyde avec une incertitude de l'ordre du nm, ce qui est un résultat marquant.

Les mesures de notre système plasmonique ont ensuite été effectuées dans l'eau pure. Nous avons de même comparé le décalage de la longueur d'onde moyen des mesures avec celui des simulations. Ces simulations ont été effectuées en utilisant les indices de l'alumine pure, puis avec une permittivité effective de l'alumine hydratée calculée à partir des équations de Maxwell-Garnett. En effet, l'alumine plongée dans l'eau s'hydrate pour former une couche composée d'oxyde/hydroxyde (Al₂O₃/Al(OH)₃). Les tendances entre les mesures et les simulations de cette couche d'oxyde/hydroxyde sont similaires, mais présentait un écart. Nous avons aussi supposé que cet écart provient du film natif d'aluminium qui n'a pas été pris en compte, de même que pour les mesures dans l'air. Cependant, nous n'avons pas pu extraire dans ce cas une valeur de l'épaisseur du film natif. En s'hydratant, l'alumine a son épaisseur totale qui augmente. Or les épaisseurs de la couche d'alumine n'ont pas été caractérisées par mesures *ex situ* dans l'eau pure. Nous ne pouvons cependant pas mesurer de manière *ex situ* ces épaisseurs dans les mêmes conditions (hydratées), nous n'avons donc pas pu estimer une valeur de l'épaisseur de la couche d'oxyde natif. De même, nous ne connaissons pas la proportion d'oxyde et d'hydroxyde présente sur les couches d'alumine.

Des mesures complémentaires devront alors être effectuées afin de déterminer la structure et la nature de ces couches d'oxyde en milieu aqueux, ainsi que l'épaisseur du film natif d'aluminium. Des mesures électrochimiques de SIE avec l'utilisation de modèles tels que la *Power Law* permettrait de déterminer la proportion d'oxyde et d'hydroxyde à l'interface, par exemple. De même, il serait possible d'imaginer une calibration de notre système plasmonique en faisant croître électrochimiquement une couche épaisse et dense d'alumine qui ne présenterait pas ou peu d'hydratation à sa surface. Cette couche pourrait ensuite être mesurée de manière *ex situ* et, en corrélant avec le décalage en longueur d'onde obtenu par les mesures plasmoniques, cela permettrait de remonter à l'épaisseur du film passif présent au début des mesures, à l'état initial.

Une autre méthode, toujours basée sur l'excitation des plasmons de surface, a ensuite été présentée pour améliorer la limite de détection de l'épaisseur de couches d'alumine et démontrer le potentiel de cette méthode. Nous avons mis en place une structure permettant de mesurer la réponse du switch plasmonique sur des réseaux d'aluminium plongés dans de l'eau pure. Nous avons aussi montré son fonctionnement avec des dépôts d'alumine sur les couches d'aluminium. La limite de détection théorique a été estimée à 4,9 pm d'épaisseur, très supérieure à ce qui serait attendu. Cette sensibilité n'a pas pu être vérifiée puisque cette méthode doit être appliquée pour mesurer des variations de permittivité (croissance de couches passives) imposant d'avoir un point de mesure stable et un état initial. Une étude devra être menée afin de rester sur le même réseau, sur une même zone, tout en faisant croître une couche d'alumine par mesures électrochimiques.

La réponse du switch pourrait être encore améliorée en modifiant la longueur d'onde d'incidence, de manière à ne plus se placer dans la gamme de longueur d'onde liées aux transitions intrabandes de l'aluminium. Optimiser la structure pour un laser HeNe ($\lambda = 632,8 nm$) permettrait par exemple d'améliorer cette limite de détection. Cependant, il a quand même été possible de montrer la faisabilité d'utiliser le switch plasmonique pour détecter la croissance des couches d'alumine dans de l'eau pure malgré la longueur d'onde utilisée.

V. Bibliographie

- 1. Bruhier, H. *et al.* Effect of roughness on surface plasmons propagation along deep and shallow metallic diffraction gratings. *Opt. Lett., OL* **47**, 349–352 (2022).
- Rakic, A. D., Djurisic, A. B., Elazar, J. M. & Majewski, M. L. Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices. *Applied Optics* 37, 5271– 5283 (1998).
- 3. Vargel, C. Corrosion of aluminium. (Elsevier, 2004).
- 4. Barchiesi, D. Numerical retrieval of thin aluminium layer properties from SPR experimental data. *Opt. Express* **20**, 9064 (2012).
- Kosako, T., Nishida, M. & Kadoya, Y. Detection of Initial Stage of Aluminum Corrosion in NaCl Solution Utilizing Surface Plasmon Resonance. *IEEE Sensors J.* 20, 9091–9096 (2020).
- 6. CRC Handbook of Chemistry and Physics. (CRC Press, 2016). doi:10.1201/9781315380476.
- 7. Sauvage-Vincent, J. *et al.* Low-loss plasmon-triggered switching between reflected free-space diffraction orders. *Opt. Express* **22**, 13314 (2014).
- Laffont, E., Crespo-Monteiro, N., Valour, A., Berini, P. & Jourlin, Y. Differential Sensing with Replicated Plasmonic Gratings Interrogated in the Optical Switch Configuration. *Sensors* 23, 1188 (2023).
- Tishchenko, A. V. & Parriaux, O. Coupled-Mode Analysis of the Low-Loss Plasmon-Triggered Switching Between the 0 th and -1 st Orders of a Metal Grating. *IEEE Photonics Journal* 7, 1–9 (2015).
- 10. Gérard, D. & Gray, S. K. Aluminium plasmonics. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **48**, 184001 (2015).

 Toudert, J. & Serna, R. Interband transitions in semi-metals, semiconductors, and topological insulators: a new driving force for plasmonics and nanophotonics [Invited]. *Opt. Mater. Express* 7, 2299 (2017).

Conclusion générale

Dans ce manuscrit, plusieurs résultats ont pu être dégagés. Dans un premier temps, la faisabilité de caractériser par les plasmons de surface une évolution de l'épaisseur d'un film passif d'aluminium lors de sa croissance de manière *in situ* pendant un processus électrochimique a été démontrée. Dans un second temps, une proposition de calibration du système plasmonique à partir de couches d'alumine déposées par pulvérisation cathodique magnétron et connues a été effectuée, et a permis d'extraire une épaisseur du film natif d'aluminium dans l'air. Enfin, il a été possible d'utiliser une nouvelle méthode plasmonique basée sur un effet de bascule énergétique, encore plus sensible que la méthode spectrale à l'ordre 0, pour détecter des couches d'alumine sur des réseaux de diffraction d'aluminium. Cette dernière démonstration ouvre des perspectives dans le suivi *in situ* de croissance de couches passives grâce à son potentiel de miniaturisation et de simplicité de mise en œuvre.

L'état de l'art du chapitre 1 a pu mettre en évidence que les études qui traitent des plasmons de surface et de l'électrochimie utilisent un couplage par prisme de Kretschmann-Raether, avec des couches métalliques fines de quelques dizaines de nanomètres. Ces travaux étudient avec les plasmons de surface la charge et la décharge de la double couche électrochimique à l'interface or/électrolyte lorsqu'un potentiel est appliqué entre le métal et la solution. Il a aussi été montré l'intérêt d'utiliser les plasmons de surface avec un couplage par réseau de diffraction, qui permet d'utiliser des couches métalliques plus massives. D'autres travaux ont utilisé les plasmons de surface dans le domaine de la corrosion, notamment pour celle de l'aluminium. Les études trouvées utilisent des couches extrêmement fines de métal sans qu'un potentiel n'ait été appliqué à l'interface aluminium/eau ou aluminium/NaCl. Ce milieu, très corrodant pour l'aluminium, consomme la couche métallique et cette dernière s'affine. Le plasmon de surface détecte alors l'amincissement de la couche métallique, et peut ainsi être corrélée avec sa corrosion. Cependant, à notre connaissance, aucune étude n'utilise les plasmons de surface pour étudier et caractériser un film passif, et notamment retrouver son épaisseur.

Le chapitre 2 a été consacré à la mise en place d'une mesure couplée optoélectrochimique permettant de mesurer l'évolution d'un film passif en solution 0,02M de Na₂SO₄ en utilisant les plasmons de surface lors de mesures électrochimiques (polarisation et SIE). Le couplage plasmonique utilisé est un réseau de diffraction, de période Λ = 630 nm, de profondeur d = 54 nm avec un angle d'incidence $\theta = 20^{\circ}$ dans l'air (environ 15° dans l'eau). Les appareils de mesures ont pu être synchronisés, permettant alors d'obtenir deux mesures indépendantes du film passif : les mesures plasmoniques et les mesures électrochimiques. L'évolution de l'épaisseur de la couche passive extraite des mesures électrochimiques est similaire à celle des mesures optiques, soit une augmentation de l'épaisseur entre 3 et 4 nm. Les incertitudes sur l'épaisseur extraite par les deux mesures ont le même ordre de grandeur (0,1 nm). Cependant les épaisseurs extraites optiquement et électrochimiquement sont différentes, de 2,7 nm ou 5,3 nm selon la permittivité utilisée pour les interprétations électrochimiques. Cette différence peut provenir de l'interprétation des données électrochimiques, ou encore des mesures plasmoniques et notamment l'incertitude sur la permittivité du film. En effet, le système plasmonique mis en place n'effectue pas de mesure directe de l'épaisseur plasmonique, mais peut détecter une évolution de l'épaisseur du film passif vue comme une couche optique d'indice optique équivalent, dont les paramètres épaisseur et permittivité sont étroitement liés. De plus, l'épaisseur initiale du film passif (le film natif) est un paramètre difficile à estimer.

Ainsi, dans le chapitre 3, toujours en utilisant des réseaux de diffraction métallisés avec de l'aluminium, une manière de calibrer le système plasmonique a été proposée et mis en place. Des couches d'épaisseurs connues d'alumine de 8 nm, 12 nm, 14 nm et 22 nm ont été déposées sur notre système plasmonique métallisé en utilisant une technique de dépôt sous vide (pulvérisation cathodique magnétron). En observant le décalage en longueur d'onde en fonction des différentes épaisseurs de l'alumine, il a été possible de déduire que le film natif présent sur l'alumine seul dans l'air est d'environ 2,5 nm. D'autres mesures ont été effectuées dans l'eau mais l'épaisseur ainsi que la nature exacte des couches n'a pas pu être extraite des mesures. En effet, la proportion d'hydroxyde d'aluminium et d'alumine n'est pas connue, ainsi que l'épaisseur totale de ces couches en milieu aqueux. Dans un second temps, nous avons montré la faisabilité d'utiliser une

nouvelle méthode plasmonique, le switch plasmonique, pour détecter des couches d'oxyde d'aluminium en milieu aqueux. Cette méthode plasmonique, qui mesure l'efficacités des ordres diffractés 0 et -1, permet d'obtenir des limites de détection plus basses (environ 4 pm d'alumine) qu'avec l'étude d'une résonance plasmonique classique (0,1 nm d'alumine). Ainsi, il a été montré la faisabilité d'utiliser les plasmons de surface pour une détection et mesure de couches fines d'alumine sur de l'aluminium.

Même si ces travaux ont permis de dégager la faisabilité de caractériser les films passifs en utilisant les plasmons de surface, des incertitudes subsistent sur l'épaisseur du film initial, ou de la composition complexe du film passif pour correctement les caractériser par cette méthode opto-électrochimique. La connaissance de cette couche fine d'alumine à travers sa permittivité permettrait de réduire ces incertitudes. Afin de lever ces incertitudes, de futurs travaux pourraient être menés.

Perspectives :

Dans un premier temps, des études plus approfondies sur l'électrochimie seraient nécessaires afin de mieux comprendre les mécanismes d'apparition et d'évolution des films passifs, et quels effets ces mécanismes ont sur la réponse plasmonique. Dans cette étude, le modèle électrochimique permettant d'extraire l'épaisseur du film passif est basé sur la capacité équivalente du montage. Utiliser des modèles tels que la *Power Law* permettrait de connaître la réelle proportion d'oxyde/hydroxyde sur le film passif, et ainsi mieux comprendre la composition de l'interface autour du film passif. De plus, effectuer cette étude sur différents milieux (pH et électrolytes différents) permettrait d'obtenir des interfaces électrochimiques et des films passifs d'aluminium différents (plus poreux ou denses, ou encore une composition de l'interface avec une évolution moindre du film passif dans la solution). Ceci permettrait d'étudier de manière complète l'influence de l'interface électrochimique sur le plasmon de surface. Au niveau de la modélisation de la réponse plasmonique, il est possible de discrétiser cette couche complexe d'alumine et considérant plusieurs couches de permittivités différentes permettant de tenir compte de la nature hybride ou composite du film passif, notamment au début de sa croissance. En effet, dans le modèle utilisé dans cette thèse, nous avons toujours considéré une seule couche homogène qui évolue en épaisseur, lors de sa croissance.

Dans un second temps, il a été vu que le système plasmonique mis en place n'est pas calibré. Le système plasmonique peut détecter une variation dans l'épaisseur de l'alumine de manière dynamique, et non une épaisseur à un instant donné. Déposer des couches d'alumine comme effectué lors du chapitre 3 ne garantit pas le fait que la nature de l'alumine soit exactement le même que celui qui aurait pu croître sur la couche lors du processus électrochimique, même si une épaisseur de film natif de 2,5 nm a pu en être extraite. Une calibration en faisant croître la couche d'alumine sur l'aluminium par électrochimie, mais en finissant par obtenir une couche épaisse d'alumine de plusieurs dizaines de nanomètres, mesurables facilement par des caractérisations plus classiques (profilomètre, AFM, MEB etc) pourrait être envisagée. En corrélant cette épaisseur finale avec les mesures plasmoniques obtenues et en remontant aux premières mesures, il serait alors possible d'obtenir la valeur initiale du film passif d'aluminium avant de le modifier en appliquant un potentiel à sa surface, et ce en s'intéressant uniquement aux plasmons de surface.

En troisième lieu, pour améliorer le système et faciliter l'étude électrochimique, il serait judicieux de travailler avec des réseaux de diffraction sur du métal massif, et non avec des couches d'aluminium déposées par pulvérisation comme il a été le cas lors de cette étude. Les dépôts ont été effectués sur des résines (AMONIL) et les composés chimiques peuvent avoir un impact sur la réponse électrochimique. Même si nous avons travaillé sur des couches considérées comme semi-infinies d'un point de vue optique, ces épaisseurs métalliques ne sont pas considérées comme massives dans le domaine de la corrosion. Ainsi, effectuer cette étude directement sur un métal structuré permettrait une mesure plus proche de la réalité, sans aucun « parasite » chimique et se rapprocherait des conditions expérimentales des études électrochimiques seules.

Les améliorations proposées précédemment permettraient d'étudier et de caractériser avec les plasmons de surface au plus proche des conditions des domaines d'utilisation des films passifs. Une fois ces mécanismes compris pour des métaux simples tels que l'aluminium pur, il serait alors envisageable l'étude pour des natures d'oxydes différentes. Par exemple, l'étude pourrait être effectuée sur différents alliages d'aluminium ou des aciers inoxydables. Ces métaux pouvant présenter des effets plasmoniques moindre que pour l'aluminium pur, il serait alors intéressant d'effectuer l'étude avec le switch plasmonique. Ce dernier permet d'obtenir une meilleure limite de détection que l'étude avec une résonance plasmonique classique.

Pour finir, ces travaux de thèse ont permis de mettre en évidence et de démontrer le potentiel de cette mesure couplée opto-électrochimique pour étudier les films passifs et constitue un point de départ pour de futures études et développement d'une caractérisation de films passifs.

Résumé

Les métaux tels que l'aluminium et ses alliages ou encore les aciers inoxydables sont des matériaux trouvés fréquemment dans les industries et les hautes technologies. Ces métaux peuvent être utilisés dans des environnements sévères pouvant les mener à leur dégradation, dû entre autres à la corrosion. Afin de limiter cette dégradation, certains métaux possèdent un mécanisme de défense qui permet de les protéger contre la corrosion. Ce mécanisme de défense consiste en l'apparition d'un film passif, qui est une couche d'oxyde complexe protectrice de quelques nanomètres d'épaisseur. Ce film passif est généralement caractérisé par des méthodes électrochimiques, qui permettent d'étudier son épaisseur, sa résistance ou non à la corrosion en fonction de l'environnement, ainsi que la complexité de ce film passif. Cependant, de par leur épaisseur très mince et leur évolution dans leur environnement, leur caractérisation reste encore limitée et des mesures complémentaires sont toujours nécessaires pour valider les modèles électrochimiques.

L'objectif majeur de ces travaux de thèse consiste à mettre en place une méthode optique, les plasmons de surface, afin d'aider à caractériser *in situ* les films passifs lors de leur caractérisation électrochimique.

Ainsi, les travaux issus de cette thèse ont permis de montrer la faisabilité de détecter un film passif d'aluminium, composé d'alumine, avec des plasmons de surface pendant leur évolution lors de leur caractérisation électrochimique. Les épaisseurs extraites des caractérisations électrochimiques ont pu être corrélées avec les épaisseurs trouvées optiquement. Le système plasmonique mis en place a de plus été calibré avec des dépôts de couches d'alumine d'épaisseurs connues, et ont permis de retrouver une épaisseur du film passif présent naturellement en utilisant uniquement les mesures plasmoniques. Enfin, la preuve de concept de la détection de films passifs d'aluminium avec une méthode plasmonique appelée switch plasmonique a pu être apportée. Ce switch plasmonique permet des détections de sensibilité supérieure et avec une meilleure limite de détection qu'avec les mesures plasmoniques. Tous ces travaux de thèse ont permis de mettre en évidence le potentiel de l'utilisation des plasmons de surface pour une caractérisation unique de ces films passifs, et notamment pendant des caractérisations électrochimiques.

Abstract

Metals such as aluminum and its alloys, or stainless steel are common materials found in industries and high technology domain. These metals are often used in severe environment, leading them to their degradation, due in part by corrosion. In order to limit this degradation, certain metals have a defense mechanism that permits to protect them against corrosion. This defense mechanism consists in the apparition of a passive film, which is a protective complex oxide layer of a few nanometer thick. This passive film is generally characterized by electrochemical methods, which permit to study its thickness, its resistivity or not against corrosion according to its environment, as well as the complexity of this passive film. However, due to their extremely thin thickness and their evolution in their environment, their characterization still remains limited and complementary measurements are always necessary to validate the electrochemical models.

The main goal of these thesis work consists in establishing an optical method, surface plasmon resonance, in order to help to characterize *in situ* passive films during their electrochemical characterization.

Thus, the work resulting from this thesis have permitted to demonstrate the feasibility to detect an aluminum passive film, composed of alumina, with surface plasmon resonance during their evolution throughout their electrochemical characterization. The thicknesses extracted from the electrochemical characterization have been correlated with the thicknesses obtained optically. The plasmonic system implemented have moreover been calibrated with alumina layers deposited of known thickness, and have permitted to retrieve a passive film thickness existing naturally while using exclusively surface plasmon resonance. At last, the proof of concept of aluminum passive film detection with a plasmonic method called plasmonic switch have been brought. This plasmonic switch permits detections with a superior sensitivity and a better limit of detection than with classical plasmonic measurements. All these PhD works have permitted to highlight the potential to the use of surface plasmon resonance for a unique passive film characterization, in particular during electrochemical characterization.