



**HAL**  
open science

# Elaboration et caractérisation de films composites métal/diélectrique nanostructurés pour une application aux métamatériaux

Ludivine Malassis

► **To cite this version:**

Ludivine Malassis. Elaboration et caractérisation de films composites métal/diélectrique nanostructurés pour une application aux métamatériaux. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2012. Français. NNT : . tel-00806919

**HAL Id: tel-00806919**

**<https://theses.hal.science/tel-00806919>**

Submitted on 2 Apr 2013

**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.

# THESE

Présentée à

**L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1**

École doctorale des sciences chimiques

par

**LUDIVINE MALASSIS**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR**

SPÉCIALITÉ : Physico-Chimie de la Matière Condensée

---

**Elaboration et caractérisation de films composites  
métal/diélectrique nanostructurés pour une  
application aux métamatériaux**

---

*Soutenance : 26 Novembre 2012*

*Devant la commission d'examen formée de :*

M. Bruno PALPANT M. Fabien GRASSET	Professeur, Ecole Centrale Paris Maitre de Conférences, Université Rennes 1	Rapporteurs
M. Philippe BAROIS M <sup>me</sup> Emmanuelle LACAZE M. Philippe RICHETTI M <sup>me</sup> Mona TREGUER-DELAPIERRE	Directeur de Recherche, CNRS Directeur de Recherche, CNRS Directeur de Recherche, CNRS Maitre de Conférences, Université Bordeaux 1	Examineurs
M. Patrick MAESTRO	Directeur scientifique, Solvay-Rhodia _ LOF	Invité



# Remerciements

*Ce manuscrit de thèse est le résultat d'un travail de trois ans au cours desquels de nombreuses personnes m'ont apportée leurs soutiens et je suis ravie de pouvoir les en remercier. Tout d'abord, ma thèse ayant eu lieu au Centre de Recherche Paul Pascal, je tiens à remercier son directeur, Philippe Richetti de m'avoir accueillie au sein de son laboratoire.*

*Je tiens à exprimer ma sincère reconnaissance à Fabien Grasset et Bruno Palpant pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux en endossant la tache de rapporteurs. Je remercie également les membres du jury Emmanuelle Lacaze, Patrick Maestro et Mona Tréguer-Delapierre d'avoir accepté de juger ce travail.*

*Je ne peux aller plus loin sans remercier Philippe Barois de m'avoir fait confiance, il y a près de trois ans, en m'invitant à rejoindre l'aventure Métamatériaux. La confiance qu'il m'a accordée durant ces années ainsi que son optimisme permanent auront été de réelles motivations pour moi. Je le remercie pour les discussions que l'on a pu avoir, sa patience, les nombreuses heures de " sciences fictions " et les méta-piqueniques. Mais surtout je tiens à lui exprimer toute ma gratitude pour sa gentillesse qui nous a permis d'avancer dans ce projet avec bonne humeur !*

*Ce travail n'aurait pas été possible sans les anciens "Langmuiriens". Je remercie donc Stéphane Réculusa ainsi que Pascal Massé pour leurs conseils, leur disponibilité et bien entendu leur extrême sympathie. Un merci spécial à Pascal pour la synthèse de splendides particules. Je remercie chaleureusement Béatrice Agricole pour qui j'ai une pensée toute particulière : en plus de m'avoir donné de précieux conseils, elle m'a ouvert les portes de son antre et au gré des conversations m'a offert son amitié.*

*J'exprime également ma sincère reconnaissance à Patrick Weisbecker pour son aide inestimable et sa gentillesse.*

*J'adresse mes remerciements à tous mes compagnons de l'aventure métamatériaux : les membres de l'équipe CAAM. Les différentes discussions que nous avons pu avoir m'ont souvent permis d'avancer dans mon projet. Je remercie Virginie et Ashod; ceux qui ont ouvert la voie : Julien, Sylvain, Alessandro, José ; ainsi que ceux qui ont été à mes côtés jusqu'à la fin : Clémence, ma copine de thèse, et Olivier avec qui j'ai eu la chance de passer d'excellents moments au labo (merci pour les petites pauses qui m'ont souvent permis de me remotiver) mais aussi à l'extérieur! Je remercie également Jean-Fabien et Cédric pour leurs implications dans mes travaux lors de leurs stages respectifs. Bonne chance à ceux qui poursuivent cette aventure.*

*Je tiens également à remercier les membres du réseau Métachem et ceux de l'ANR Nanodiellipso pour les diverses discussions qui ont permis l'avancement de mes travaux. A ce titre je remercie particulièrement Miguel Correa-Duarte, Isabel Pastoriza-Santos, Luis Liz-Marzan et les différents membres de l'université de Vigo pour leur accueil et la formation qu'ils m'ont donné lors de mon passage dans leur laboratoire.*

*De façon plus générale je remercie tous les membres du CRPP pour l'agréable atmosphère régnant au laboratoire. Et surtout un grand merci à tous les ITA sans qui ce travail aurait été inconcevable.*

*Dans un cadre plus personnel je remercie tous les membres du bureau 123 pour la bonne ambiance qu'ils maintenaient tout au long de ces années. Ce fut un grand réconfort dans les moments de doute. Alors merci à AnneSo, Fabich, les kiki Brothers ainsi qu'aux anciennes Amélie, Rola et Sandie.*

*Ces trois années m'ont aussi permis de découvrir le Karaté et ce grâce à la passion de M'Bolo qui a su la transmettre avec beaucoup de bonne humeur. Arigato Sensei ! Merci également à toute l'équipe pour la bonne ambiance que vous apportez.*

*Je ne peux déceimment pas conclure sans remercier toutes les personnes avec qui j'ai pu tisser des liens amicaux. En plus de Clém, Olivier, AnneSo et l'ensemble de mes co-bureaux, je remercie chaleureusement Nora, Tatiana, Emilie, Simona, Natacha et le-Rang pour leur amitié et leur soutien, et tous les autres pour tous les bons moments passer en leurs compagnies: Véronica, Daminou, Max, Hélène, Fred, Mélanie, Damien H., Martin, Axel, Manu, Besira, Shanon et Yu.*

*Pour terminer je souhaite remercier toute ma famille et mes amis pour leur soutien et leurs encouragements durant toutes ces années. Merci !*

*"Agissez comme s'il était impossible d'échouer"*  
*Winston Churchill*



# SOMMAIRE

## Introduction générale

## Chapitre I : Contexte général de la thèse

<b>1</b>	<b>Métamatériaux.....</b>	<b>5</b>
1.1	Introduction aux métamatériaux.....	5
1.2	Historique.....	7
1.3	Les applications envisageables.....	8
1.3.1	Super-résolution.....	8
1.3.2	Camouflage électromagnétique.....	9
1.4	Contexte de la thèse.....	9
1.4.1	Le projet METACHEM.....	10
1.4.2	Réseaux compacts de nanoparticules plasmoniques.....	11
1.4.3	Applications possibles d'indice de réfraction proche de 0.....	12
<b>2</b>	<b>Résonance plasmon et nanoparticules .....</b>	<b>14</b>
2.1	La résonance plasmonique d'une particule.....	14
2.1.1	Or et argent massifs.....	14
2.1.2	Réduction de taille et propriétés optiques: résonance plasmon.....	16
2.1.3	Résonance de Mie et résonance plasmon.....	17
2.1.4	Observation de la résonance plasmon.....	19
2.2	Loi des mélanges.....	22
2.2.1	Relation de Clausius-Mossotti.....	22
2.2.2	Modèle de Maxwell-Garnett.....	23
2.2.3	Bohren-Huffman : Cœur@écorce.....	25
2.2.4	Bruggeman.....	25
2.3	Facteurs modifiant la réponse plasmon.....	26
2.3.1	Nature du métal : or/argent.....	26
2.3.2	Effet de la taille.....	28
2.3.3	Effet de la forme des particules.....	30
2.3.4	Effet de l'environnement.....	30
2.3.5	Distance entre nanoparticules plasmoniques.....	31
<b>3</b>	<b>Auto-Assemblage de nanoparticules .....</b>	<b>33</b>
3.1	Différentes techniques d'assemblage de nanoparticules.....	33
3.1.1	Sédimentation.....	33
3.1.2	Electrophorèse.....	33
3.1.3	Evaporation.....	33
3.1.4	Spin-Coating.....	34
3.2	Films de nanoparticules obtenus par la technique de Langmuir-Blodgett.....	34
3.2.1	Principe de la technique Langmuir-Blodgett.....	34
3.2.2	Problématique des films de nanoparticules.....	38
3.2.3	Paramètres ajustables.....	40
<b>4</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>48</b>

Chapitre II : Synthèses des différentes nanoparticules

<b>1</b>	<b>Particules de silice</b> .....	<b>57</b>
1.1	Procédé sol-gel et silice colloïdale.....	57
1.1.1	<i>Le procédé sol-gel</i> .....	57
1.1.2	<i>La silice colloïdale</i> .....	58
1.2	Synthèse des particules.....	59
<b>2</b>	<b>Particules métalliques</b> .....	<b>62</b>
2.1	Particules d'or.....	62
2.1.1	<i>Introduction</i> .....	62
2.1.2	<i>Synthèse des particules d'or-germes</i> .....	63
2.1.3	<i>Croissance des particules d'or</i> .....	66
2.2	Les nanoparticules d'argent.....	70
2.2.1	<i>Introduction</i> .....	70
2.2.2	<i>Synthèse des particules d'argent</i> .....	72
<b>3</b>	<b>Encapsulation des particules métalliques</b> .....	<b>74</b>
3.1	Introduction.....	74
3.2	Encapsulation des nanoparticules d'or.....	76
3.2.1	<i>Au NP issues de la voie citrate</i> .....	76
3.2.2	<i>AU NP issues de la voie CTAB</i> .....	76
3.3	Encapsulation des nanoparticules d'argent.....	79
3.3.1	<i>Croissance directe : écorce fine</i> .....	79
3.3.2	<i>Ensemencement : écorce épaisse</i> .....	80
<b>4</b>	<b>Caractérisation optique des particules en suspension</b> .....	<b>82</b>
4.1	Caractérisation des particules d'or.....	82
4.1.1	<i>Particules d'or voie CTAB</i> .....	82
4.1.2	<i>Particules d'or voie citrate</i> .....	83
4.2	Caractérisation des particules d'argent.....	83
4.2.1	<i>Simulations avec les données de Johnson &amp; Christy et Palik</i> .....	83
4.2.2	<i>Modèle de Drude ajusté sur les particules d'argent</i> .....	85
<b>5</b>	<b>Conclusion</b> .....	<b>87</b>

Chapitre III : Elaboration des composites métal/diélectrique

<b>1</b>	<b>Mise au point du procédé</b> .....	<b>93</b>
1.1	Problématique.....	93
1.1.1	<i>Taille des particules</i> .....	93
1.1.2	<i>Paramètres fixes et paramètres ajustables</i> .....	94
1.1.3	<i>Caractérisation : MEB et MEB environnemental</i> .....	97
1.2	Diminution progressive de la taille des particules.....	98
1.2.1	<i>Monocouches</i> .....	99
1.2.2	<i>Multicouches</i> .....	102
1.3	Mode de transfert :abaissement de surface.....	104
1.3.1	<i>Choix du mode de transfert</i> .....	104

---

1.3.2	Les substrats utilisés.....	106
1.3.3	Choix de la pression de surface de transfert.....	107
1.4	Multicouches.....	109
1.4.1	Fabrication de matériaux multicouches.....	109
1.4.2	Observation de matériaux multicouches .....	110
<b>2</b>	<b>Assemblage des particules d'argent.....</b>	<b>113</b>
2.1	Monocouches.....	113
2.1.1	Isothermes de compression.....	113
2.1.2	Monocouches obtenues.....	115
2.2	Multicouches.....	117
2.2.1	Isothermes de compression.....	117
2.2.2	Echantillons multicouches obtenus .....	118
<b>3</b>	<b>Assemblage des particules d'or .....</b>	<b>121</b>
3.1	Particules Au@SiO <sub>2</sub> – Voie citrate/PVP.....	121
3.1.1	Monocouche .....	121
3.1.2	Multicouches.....	123
3.2	Particules Au@SiO <sub>2</sub> – Voie CTAB/PEG.....	124
3.2.1	Compression des particules.....	124
3.2.2	Monocouche obtenue.....	125
3.3	Particules Au@PEG.....	125
3.3.1	Compressions des particules.....	126
3.3.2	Utilisation d'un dépôt de PEI.....	127
3.3.3	Influence de la quantité de PEG et de la couche de PEI .....	128
<b>4</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>131</b>

## Chapitre IV : Caractérisation optique des matériaux

<b>1</b>	<b>Principes : spectrophotométrie – ellipsométrie.....</b>	<b>135</b>
1.1	Réflectance et transmittance à une interface.....	135
1.1.1	Comportement de la lumière à une interface .....	135
1.1.2	Les conditions de passage.....	135
1.1.3	Amplitudes des ondes réfléchie et transmise .....	136
1.1.4	Reflectance et transmittance .....	136
1.2	Réflectance et transmittance d'un dépôt sur un substrat.....	137
1.2.1	Phénomène d'interférences.....	137
1.2.2	Amplitudes des ondes réfléchies et transmises.....	138
1.2.3	Réflectance et transmittance .....	139
1.3	Présentation des analyses effectuées.....	140
1.3.1	Microspectrophotomètre.....	140
1.3.2	Ellipsomètre.....	141
<b>2</b>	<b>Données expérimentales : spectrophotométrie .....</b>	<b>143</b>
2.1	Homogénéité des dépôts .....	143
2.2	Reproductibilité des dépôts .....	147
<b>3</b>	<b>Développement de la modélisation optique des matériaux.....</b>	<b>148</b>

3.1	Définition du système modèle et problématiques .....	148
3.2	Modélisation par la loi des mélanges .....	150
3.2.1	<i>Présentation du modèle : Bohren-Huffman</i> .....	150
3.2.2	<i>Comparaison modèle /données expérimentales</i> .....	151
3.2.3	<i>Mise en Evidence de l'oxydation des particules</i> .....	153
3.3	modèle phénoménologique .....	154
3.3.1	<i>Présentation du modèle phénoménologique</i> .....	154
3.3.2	<i>Comparaison modèle /données expérimentales</i> .....	155
3.3.3	<i>Extraction des propriétés structurales</i> .....	157
3.3.4	<i>Extraction des propriétés optiques</i> .....	159
3.3.5	<i>Discussion: Fraction volumique de silice</i> .....	161
3.3.6	<i>Comparaison avec les données ellipsométriques</i> .....	165
<b>4</b>	<b>Applications et limites du modèle phénoménologique</b> .....	<b>167</b>
4.1	Etude des particules Ag@SiO <sub>2</sub> 15@52 .....	167
4.2	Etude des dépôts de particules Ag@SiO <sub>2</sub> 26@13 .....	167
4.2.1	<i>Extraction des données structurales</i> .....	168
4.2.2	<i>Etude des propriétés optiques de la monocouche</i> .....	169
4.2.3	<i>Etude des propriétés optiques des échantillons multicouches</i> .....	170
4.3	Etude des dépôts de particules Ag@SiO <sub>2</sub> 28@16.....	172
4.4	Discussion des limites du modèle phénoménologique .....	175
<b>5</b>	<b>Conclusion</b> .....	<b>177</b>

*Conclusion générale*

## INTRODUCTION GENERALE

Une nouvelle classe de matériaux est apparue à la toute fin du 20<sup>ème</sup> siècle : les métamatériaux électromagnétiques. Ce sont des composites artificiels dont la structure interne, composée de résonateurs de tailles inférieures à la longueur d'onde incidente, engendre des réponses optiques inhabituelles : valeurs extrêmes de permittivité électrique, indice de réfraction nul ou encore négatif... Ces matériaux ont suscité un fort engouement de la communauté scientifique car ils soulèvent de nouvelles questions fondamentales et leurs applications potentielles paraissent extraordinaires (camouflage, super-résolution, couplage de guide d'onde...).

De nombreux travaux, notamment théoriques, ont vu le jour dans le début des années 2000. Les premiers métamatériaux expérimentaux ont été élaborés avec des résonateurs de tailles relativement importantes et ont donc des domaines d'utilisation au-delà du visible. Pour fonctionner dans ce domaine de longueurs d'onde, les matériaux doivent être composés de résonateurs d'une dizaine de nanomètres. Les nanoparticules métalliques (or ou argent) peuvent jouer ce rôle grâce la résonance plasmon. Il a donc été naturel de se tourner vers les techniques d'auto-assemblage afin d'obtenir des structures composites à partir de ces nano-résonateurs.

Cette thèse est inscrite dans la cadre du projet Européen METACHEM dont le but est de fabriquer ces métamatériaux par des procédés physico-chimiques permettant d'assembler des nanoparticules (de natures, de tailles et de formes variées) en structures denses (réseaux de particules) ou dans des matrices auto-assemblées. Dans nos travaux nous nous sommes intéressés à l'assemblage de particules par la technique de Langmuir-Blodgett et à la caractérisation optique des films monocouches ou multicouches obtenus.

Le premier chapitre permet d'inscrire la thèse dans son contexte général en commençant par définir les métamatériaux et en présentant les systèmes cibles de nos travaux et les propriétés attendues. Nous aborderons le principe de la résonance plasmon ainsi que les différentes façons d'inclure ce comportement dans l'indice de réfraction d'un matériau composé de résonateurs plasmoniques. Puis nous décrirons la technique Langmuir-Blodgett.

Le deuxième chapitre est consacré à la synthèse des différentes particules étudiées. Nous y présentons également leurs propriétés optiques en suspension.

Dans le troisième chapitre nous détaillons l'élaboration des matériaux composites par l'assemblage de ces particules avec la technique de Langmuir-Blodgett. Après avoir exposé les difficultés d'auto-assemblage de petites particules par cette méthode nous présenterons les différents matériaux obtenus lors de cette thèse.

Le quatrième chapitre porte sur la caractérisation optique de ces matériaux. Nous y montrons les limites des modèles existants pour décrire l'indice de réfraction d'un matériau composite et proposons une approche phénoménologique qui permet d'extraire assez simplement les propriétés optiques des métamatériaux fabriqués.



# Chapitre I :

## Contexte général de la thèse

---

### SOMMAIRE

<b>1</b>	<b>Métamatériaux.....</b>	<b>5</b>
1.1	Introduction aux métamatériaux.....	5
1.2	Historique.....	7
1.3	Les applications envisageables.....	8
1.3.1	<i>Super-résolution.....</i>	<i>8</i>
1.3.2	<i>Camouflage électromagnétique.....</i>	<i>9</i>
1.4	Contexte de la thèse.....	9
1.4.1	<i>Le projet METACHEM.....</i>	<i>10</i>
1.4.2	<i>Réseaux compacts de nanoparticules plasmoniques.....</i>	<i>11</i>
1.4.3	<i>Applications possibles d'indice de réfraction proche de 0.....</i>	<i>12</i>
<b>2</b>	<b>Résonance plasmon et nanoparticules.....</b>	<b>14</b>
2.1	La résonance plasmonique d'une particule.....	14
2.1.1	<i>Or et argent massifs.....</i>	<i>14</i>
2.1.2	<i>Réduction de taille et propriétés optiques: résonance plasmon.....</i>	<i>16</i>
2.1.3	<i>Résonance de Mie et résonance plasmon.....</i>	<i>17</i>
2.1.4	<i>Observation de la résonance plasmon.....</i>	<i>19</i>
2.2	Loi des mélanges.....	22
2.2.1	<i>Relation de Clausius-Mossotti.....</i>	<i>22</i>
2.2.2	<i>Modèle de Maxwell-Garnett.....</i>	<i>23</i>
2.2.3	<i>Bohren-Huffman : Cœur@écorce.....</i>	<i>25</i>
2.2.4	<i>Bruggeman.....</i>	<i>25</i>
2.3	Facteurs modifiant la réponse plasmon.....	26
2.3.1	<i>Nature du métal : or/argent.....</i>	<i>26</i>
2.3.2	<i>Effet de la taille.....</i>	<i>28</i>
2.3.3	<i>Effet de la forme des particules.....</i>	<i>30</i>
2.3.4	<i>Effet de l'environnement.....</i>	<i>30</i>
2.3.5	<i>Distance entre nanoparticules plasmoniques.....</i>	<i>31</i>
<b>3</b>	<b>Auto-Assemblage de nanoparticules.....</b>	<b>33</b>
3.1	Différentes techniques d'assemblage de nanoparticules.....	33
3.1.1	<i>Sédimentation.....</i>	<i>33</i>
3.1.2	<i>Electrophorèse.....</i>	<i>33</i>
3.1.3	<i>Evaporation.....</i>	<i>33</i>
3.1.4	<i>Spin-Coating.....</i>	<i>34</i>
3.2	Films de nanoparticules obtenus par la technique de Langmuir-Blodgett.....	34
3.2.1	<i>Principe de la technique Langmuir-Blodgett.....</i>	<i>34</i>
3.2.2	<i>Problématique des films de nanoparticules.....</i>	<i>38</i>
3.2.3	<i>Paramètres ajustables.....</i>	<i>40</i>
<b>4</b>	<b>Conclusion.....</b>	<b>48</b>



# 1 METAMATERIAUX

## 1.1 INTRODUCTION AUX METAMATERIAUX

Le terme "métamatériaux" est très récent puisqu'il est apparu pour la première fois dans la littérature en 2000<sup>1</sup>. Le préfixe "méta" vient du grec "μετα" qui signifie "au-delà de". Ainsi les propriétés de ces matériaux sont attendues "au-delà de" celles des matériaux classiques. Comme le fait remarquer Sihvola<sup>2</sup>, il est difficile de trouver une définition unique et précise des métamatériaux, compte tenu du grand nombre de publications et de travaux réalisés sous ce nom. Il en ressort néanmoins deux propriétés incontournables :

- Les métamatériaux sont des composites dont la propriété finale doit être différente de celle des matériaux qui les composent.
- Ces matériaux ne doivent pas posséder des propriétés observées sur des matériaux naturels.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés aux métamatériaux électromagnétiques.

C'est le physicien britannique James Clerk Maxwell (1831-1879) qui décrit pour la première fois la lumière comme une onde électromagnétique. Il précise que le rayonnement de la lumière ne représente en réalité qu'une toute petite partie du spectre électromagnétique (Figure 1).

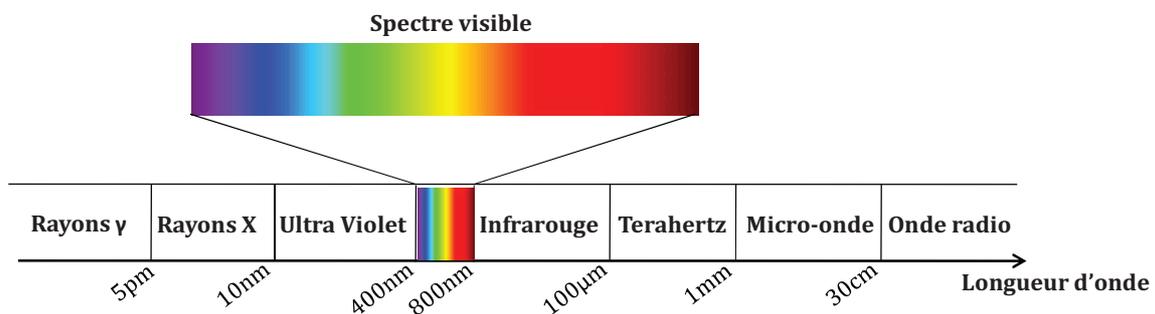


Figure 1 : Positionnement du spectre de la lumière dans le spectre électromagnétique.

Les équations de Maxwell permettent de décrire la propagation d'une onde électromagnétique dans le vide. La combinaison des quatre équations donne accès à la vitesse de propagation de cette onde en fonction de la permittivité électrique dans le vide  $\epsilon_0$  et la perméabilité magnétique dans le vide  $\mu_0$  :

$$c_0 = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}} \quad \text{avec} \quad \begin{aligned} c_0 &= 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \\ \mu_0 &= 4 \cdot \pi \cdot 10^{-7} \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{A}^{-2} \cdot \text{S}^{-2} \\ \epsilon_0 &= 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ kg}^{-1} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{A}^2 \cdot \text{s}^4 \end{aligned}$$

Équation 1 : Célérité d'une onde électromagnétique dans le vide.

Pour la propagation d'une onde dans un matériau, les équations de Maxwell sont modifiées en considérant la présence de charges dans le milieu de propagation. Les corrections apportées vont permettre de tenir compte du ralentissement de l'onde dû à la présence de matière au sein du milieu de propagation. La vitesse de propagation de la phase s'écrira alors en fonction de la

perméabilité magnétique relative  $\mu_r$  et de la permittivité électrique relative  $\epsilon_r$  propre à chaque matériau.

$$v = \frac{1}{\sqrt{\epsilon\mu}} = \frac{C_0}{\sqrt{\epsilon_r\mu_r}} \quad \text{où} \quad \begin{aligned} \mu &= \mu_0\mu_r \\ \epsilon &= \epsilon_0\epsilon_r \end{aligned}$$

Équation 2 : Vitesse de propagation d'une onde dans un matériau avec :

$\epsilon_0$  et  $\mu_0$  la permittivité et la perméabilité dans le vide  
 $\epsilon_r$  et  $\mu_r$  la permittivité et la perméabilité relatives au matériau

La perméabilité et la permittivité relatives d'un matériau permettent de définir l'indice de réfraction du matériau :

$$n = \sqrt{\epsilon_r\mu_r}$$

Équation 3 : Indice de réfraction d'un matériau

Les métamatériaux sont souvent définis comme étant des matériaux à indice de réfraction extraordinaire : inférieur à 1 (qui correspond à des vitesses de propagation de la phase supérieures à la vitesse de propagation dans le vide) ou négatif (c'est-à-dire avec une vitesse de propagation de phase opposée à la vitesse de groupe). L'Équation 3, montre qu'il existe deux variables pour contrôler l'indice de réfraction : la permittivité relative et la perméabilité relative du matériau.

Dans la suite du manuscrit nous parlerons uniquement de valeurs relatives de la permittivité électrique et de la perméabilité magnétique. Pour un confort d'écriture, ces valeurs ne seront pas notées  $\epsilon_r$  et  $\mu_r$  mais simplement  $\epsilon$  et  $\mu$  et le terme "relative" ne sera pas systématiquement répété.

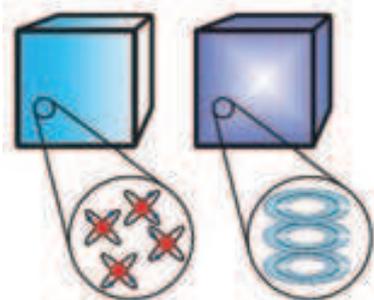


Figure 2 :  
 A gauche : matériau conventionnel où  $\epsilon$  et  $\mu$  dépendent de la réponse des atomes.  
 A droite : métamatériau où  $\epsilon$  et  $\mu$  dépendent de la réponse des résonateurs.<sup>3</sup>

La permittivité et la perméabilité d'un matériau conventionnel dépendent de la réponse des différents atomes qui constituent le matériau. La longueur d'onde d'utilisation étant en général bien supérieure à la taille de l'atome, la réponse du matériau est une moyenne des réponses des différents éléments et est identique en chaque point. On parle de réponse effective. Le concept de milieux effectifs est conservé au maximum dans les métamatériaux qui sont donc constitués d'éléments, des résonateurs, dont la taille sera très inférieure à la longueur d'onde d'utilisation<sup>3</sup>.

A partir de ces différents éléments issus de la littérature, une définition qui nous semble adaptée dans le cadre de nos travaux pourrait être:

Les métamatériaux sont des composites artificiels dont la structure interne, composée de résonateurs de tailles très inférieures à la longueur d'onde d'utilisation, donne naissance à de nouvelles propriétés effectives telles que le couple  $(\epsilon, \mu)$  n'appartienne à aucun matériau existant à l'état naturel.

Il est possible de représenter les différentes classes de matériaux en fonction des valeurs (réelles) du couple  $(\epsilon, \mu)$ . Ainsi on peut distinguer quels matériaux sont considérés comme des métamatériaux en fonction du couple  $(\epsilon, \mu)$  qu'ils possèdent. (Figure 3).

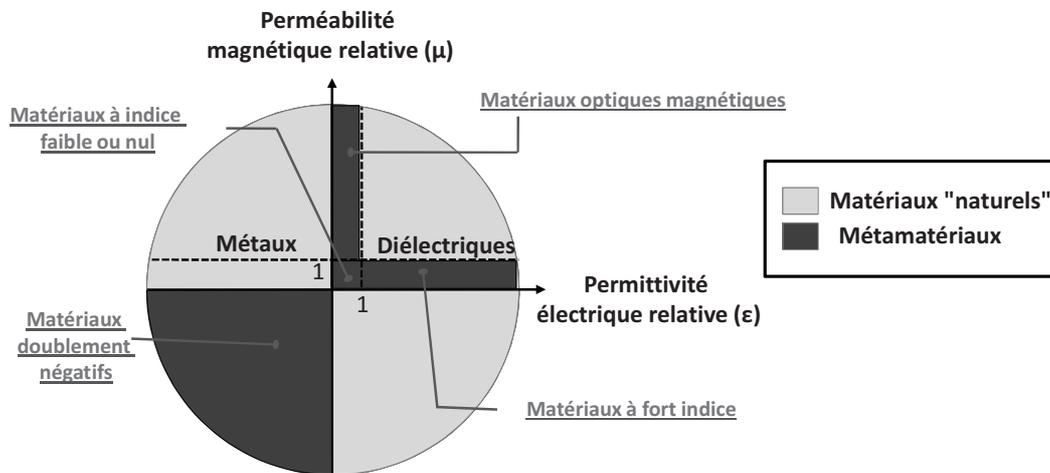


Figure 3 : Représentation des différentes classes de matériaux en fonction de leurs propriétés électromagnétiques  $\epsilon$  et  $\mu$ .

## 1.2 HISTORIQUE

Le concept des métamatériaux vit le jour avec Veselago<sup>4</sup> qui publia en 1968 un article théorique dans lequel il appliqua les équations de Maxwell à un matériau dont la permittivité et la perméabilité seraient négatives afin d'étudier le comportement d'une onde électromagnétique dans un tel milieu. Il montra que la propagation d'ondes électromagnétiques était possible et que le trièdre formé par le champ électrique, le champ magnétique et le vecteur d'onde était indirect, contrairement aux matériaux classiques pour lesquels le trièdre est toujours direct. Il appela donc ces matériaux à milieu doublement négatif, matériaux "main gauche".

Néanmoins, l'absence de matériau à perméabilité négative fit que l'existence de tels matériaux resta hypothétique durant une trentaine d'années. C'est uniquement vers la fin des années 1990 que l'équipe de Pendry<sup>5</sup> montra, d'un point de vue théorique, qu'il était possible de générer une réponse magnétique à partir d'objets amagnétiques. Pour cela elle proposa un milieu constitué d'un réseau de résonateurs, sensibles au champ électrique, en forme d'anneaux ouverts ("split-ring resonators" \_ SRR) de taille très inférieure à la longueur d'onde incidente. Sous l'influence de cette dernière, le matériau conducteur génère un courant circulaire donnant naissance à une réponse magnétique.

C'est en 2000 que le premier matériau doublement négatif naquit <sup>1</sup>. Le groupe de Smith montra qu'il était possible d'obtenir un tel matériau en combinant des réseaux de "split-ring resonator" donnant une perméabilité négative avec des matériaux possédant initialement une permittivité négative, les métaux.

Leur métamatériau est donc composé d'un ensemble de résonateurs circulaires en cuivre de taille millimétrique et de fils métalliques qui confèrent simultanément une perméabilité et une permittivité négatives dans le domaine des micro-ondes. Dans un second temps ils montrèrent que les matériaux doublement négatifs possédaient bien un indice de réfraction négatif<sup>6</sup>.



Figure 4 : Photographie du premier métamatériau à indice de réfraction négatif<sup>6</sup>

### 1.3 LES APPLICATIONS ENVISAGEABLES

A la suite des travaux présentés ci-dessus, les métamatériaux connurent un fort engouement de la part de la communauté scientifique du fait des applications nouvelles qu'offrent leurs propriétés. Cette partie n'est pas une présentation exhaustive des différentes applications possibles mais une sensibilisation à l'utilisation de ces nouveaux comportements en présentant les deux applications les plus spectaculaires.

#### 1.3.1 SUPER-RESOLUTION

En 2000, Pendry<sup>7</sup> démontra (théoriquement) qu'il était possible, à la fois, de focaliser le champ lointain et de transporter et d'amplifier la partie évanescente du champ en utilisant une lentille plane d'indice de réfraction égale à -1. Actuellement, la mesure de ces deux grandeurs se fait par le biais de deux analyses indépendantes : le microscope optique classique pour le champ lointain et la microscopie optique à champ proche (connue sous le nom de SNOM pour "scanning near-field optical microscope") pour le deuxième. Les super-lentilles proposées par Pendry sont métalliques et pourraient offrir de nombreuses améliorations dans le domaine de l'imagerie. En 2005, Fang<sup>8</sup> montra que ces lentilles métalliques donnaient accès à une résolution sub-longueur d'onde bien que son dispositif expérimental ne possédât pas d'indice de réfraction négatif. Pour cela il déposa, sur une surface à imager, une couche de PMMA de 40nm, une couche d'argent de 35nm et une couche de résine photosensible (Polymère photo-réticulant). Lors de l'illumination de l'échantillon, le dessin gravé sur la couche à imager laisse passer l'irradiation et vient polymériser la résine photosensible. Il mit donc en avant la nécessité de la couche d'argent pour augmenter la résolution.

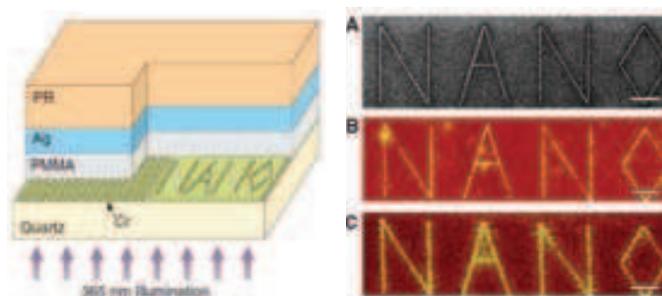


Figure 5 : Mise en évidence de l'efficacité des lentilles métalliques proposées par Pendry<sup>8</sup>

A gauche : schéma du dispositif

A droite : Imageries obtenues

A- Sur le model (FIB)

B- Sur la résine photosensible lorsque la dispositif est appliqué (AFM)

C- Sur la résine photosensible lorsqu'il n'y a pas de couche d'argent.

Les systèmes lamellaires métal/diélectrique sont de bons candidats pour la super-résolution<sup>9</sup>. Néanmoins d'autres formes de super-lentilles sont envisagées comme les réseaux de nanoparticules<sup>10</sup> ou les réseaux de fils<sup>11</sup>.

### 1.3.2 CAMOUFLAGE ELECTROMAGNETIQUE

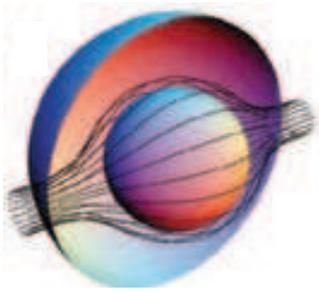


Figure 6 :  
Représentation 3D du dispositif  
de camouflage  
électromagnétique.

C'est une nouvelle fois Pendry<sup>12</sup> qui proposa un modèle mathématique, basé sur les propriétés électromagnétiques inédites du milieu qui permettraient de contrôler le parcours des ondes électromagnétiques. Ces dernières pourraient alors contourner un objet déposé au centre du matériau permettant ainsi de le camoufler (Figure 6). C'est une des applications les plus connues du grand public car elle a souvent été présentée comme étant l'explication scientifique du fonctionnement de la "cape d'invisibilité d'Harry Potter".

Peu après, l'équipe de Pendry et Smith<sup>13</sup> publia un article vérifiant expérimentalement ce phénomène dans le domaine des micro-ondes : "Metamaterial Electromagnetic Cloak at Microwave Frequencies" (Figure 7 \_ droite). Leur métamatériau est un système multicouche constitué d'un ensemble de films circulaires sur lesquels ont été gravés des résonateurs magnétiques à partir d'un film de cuivre (Figure 7\_ gauche). Le format des résonateurs évolue régulièrement entre le cercle intérieur et le cercle extérieur leur conférant donc des résonances magnétiques différentes. De ce fait le guidage de l'onde électromagnétique se fait grâce à la modulation de l'indice et plus précisément de la perméabilité magnétique au sein du matériau (Figure 7 \_ courbe rouge).

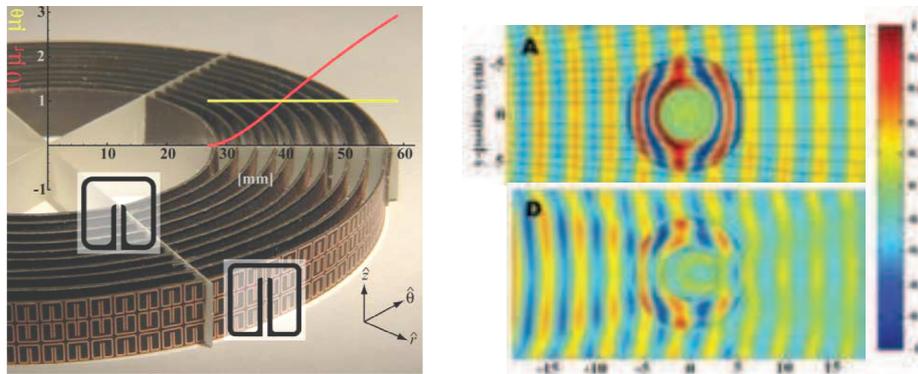


Figure 7: Premier métamatériau pour l'invisibilité.

A gauche : photographie + évolution de la perméabilité magnétique au sein de matériau (courbe rouge)

A droite : Propagation d'un champ électrique pour : A - La Simulation du fonctionnement du dispositif

D - Les résultats expérimentaux

### 1.4 CONTEXTE DE LA THESE

Les techniques de lithographie furent les techniques de prédilection pour la confection des premiers métamatériaux. Grâce à la miniaturisation de cette méthode, des gravures de plus en plus petites ont pu être obtenus au cours de ces dix dernières années<sup>14</sup>. La diminution de la taille des motifs a permis de diminuer considérablement les longueurs d'ondes d'utilisation des matériaux (Figure 8).

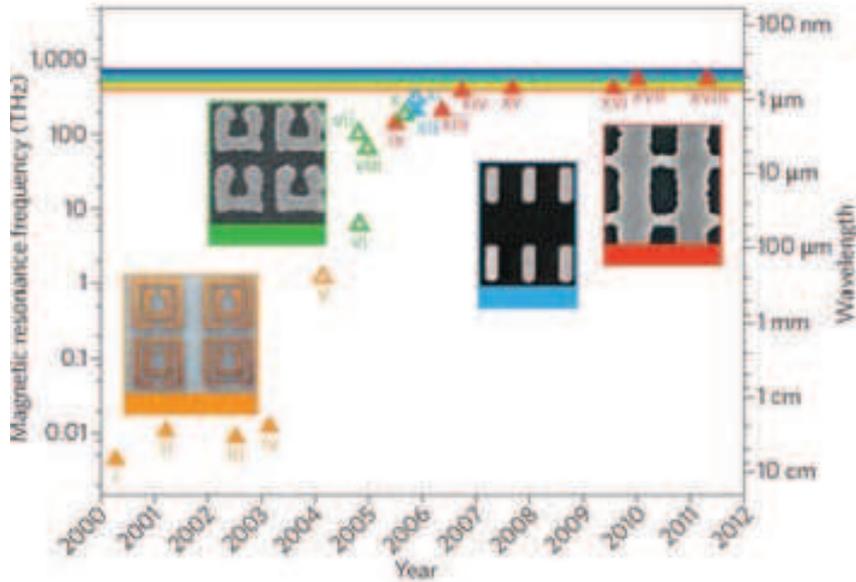


Figure 8 : Evolution des longueurs d'onde de fonctionnement de métamatériaux obtenus par lithographie<sup>14</sup>. En triangle plein matériaux doublement négatifs et en triangle vide les matériaux à perméabilité négative

A l'heure actuelle, les métamatériaux dont les domaines d'utilisation touchent le visible sont essentiellement des surfaces (nommées méta-surfaces). La lithographie est une méthode de fabrication dite "top-down" : un matériau massif est gravé afin d'obtenir la structure souhaitée. Mais pour générer des structures finales de plus en plus fines, la technologie mise en œuvre est de plus en plus coûteuse. Pour l'élaboration de matériaux tridimensionnels il est nécessaire de changer d'approche, d'autant plus que la gravure par lithographie semble atteindre ses limites en termes de miniaturisation. La méthode de fabrication par auto-assemblage, dite "bottom-up", semble être une bonne alternative. Elle consiste à assembler les différents éléments, obtenus par voie chimique, qui constitueront le matériau final en jouant sur les interactions possibles de ces derniers. Cette méthode va permettre de fabriquer, à moindre coût, des matériaux contenant un grand nombre d'éléments inférieurs à la longueur d'onde d'utilisation ( $10^{12}$ - $10^{16}$  par  $\text{mm}^3$ ).

#### 1.4.1 LE PROJET METACHEM

Cette thèse est inscrite dans le cadre du projet Européen METACHEM dont le but est de fabriquer, par auto-assemblage des résonateurs plasmoniques, une nouvelle génération de métamatériaux dont les domaines d'utilisations sont l'infrarouge et le visible.

Composé de 9 partenaires venant de 7 pays, Metachem rassemble toutes les compétences nécessaires à la réalisation de tels matériaux.

- La nano-chimie permet la synthèse de résonateurs: les nanoparticules métalliques. Cela va de la particule sphérique d'or ou d'argent à la synthèse de résonateurs de type particules framboises en passant par les particules cœur @ écorce (métal @ diélectrique – diélectrique @ métal)
- La science de l'auto-assemblage permet d'assembler ces résonateurs de façon spontanée en jouant sur les différentes interactions de nature colloïdale<sup>15</sup> qu'il peut y avoir entre les objets. Différentes structures sont alors envisagées : réseaux compacts de particules,

systèmes lamellaires (métal/diélectrique ou diélectrique/diélectrique avec résonateurs incorporés...).

- Les approches théoriques permettent de définir et d'affiner le design à générer pour obtenir des propriétés de métamatériaux. Elles permettent aussi d'établir des modèles à utiliser pour caractériser ces matériaux dont le comportement est clairement différent d'un matériau classique.

#### 1.4.2 RESEAUX COMPACTS DE NANOPARTICULES PLASMONIQUES

La formation d'un réseau de résonateurs est un des points clés de la fabrication de métamatériaux. La lithographie a permis jusque-là la réalisation des réseaux de résonateurs organisés sur des surfaces (Exemple : Figure 9). La réalisation de monocouches de particules cœur@écorce métal@diélectrique (Figure 10\_a) est le pendant des systèmes obtenus en lithographie. Dans ce cas la particule joue le rôle de résonateur, mettant en jeu la résonance plasmon décrite dans la partie suivante. L'écorce de diélectrique, la silice dans notre cas, joue le rôle d'espaceur entre les résonateurs et permet de contrôler les interactions entre particules.

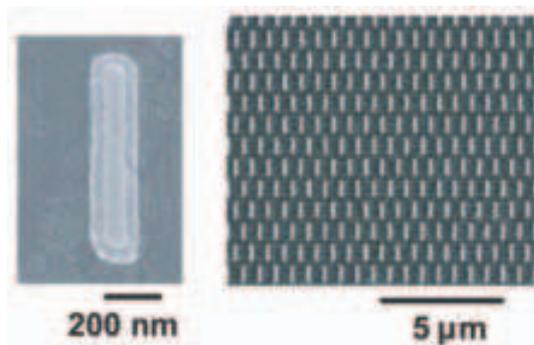


Figure 9 : Réseaux de nano-bâtonnets d'or/SiO<sub>2</sub> obtenus par lithographie.<sup>16</sup>

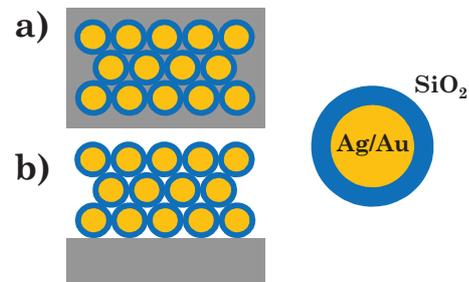


Figure 10 : Représentation d'arrangement compact de particules métal@diélectrique a) en 2D sur une surface b) en 3D en volume

Pour réaliser ces réseaux de particules, la technique de Langmuir-Blodgett (décrite dans la troisième partie de ce chapitre) a été retenue car elle permet à la fois d'obtenir des films denses de particules (monocouche - Figure 10\_a) et des réseaux de particules 3D (Figure 10\_b) avec un contrôle d'une extrême précision sur le nombre de couches déposées sur un substrat qui peut être de grande dimension. Grâce à ce mode d'assemblage il sera possible d'étudier l'évolution des propriétés lors du passage d'un matériau surfacique à un matériau massif.

Comme nous l'avons vu un peu plus haut (paragraphe 1.1), l'indice de réfraction d'un matériau, généralement utilisé pour définir les propriétés optiques, résulte de la combinaison de deux paramètres : la perméabilité magnétique et la permittivité électrique. La résonance plasmon (détails dans la partie suivante) au sein du matériau est une résonance électrique. L'assemblage de particules ayant uniquement une réponse électrique va permettre de changer la fonction diélectrique effective  $\epsilon_{\text{eff}}$  du matériau jusqu'à obtenir des valeurs inférieures à 1. Ainsi la modification de  $\epsilon_{\text{eff}}$  vers des valeurs inférieures à 1 et la conservation de  $\mu_{\text{eff}}$  égale à 1 donnent lieu à des matériaux dont l'indice de réfraction est inférieur à 1.

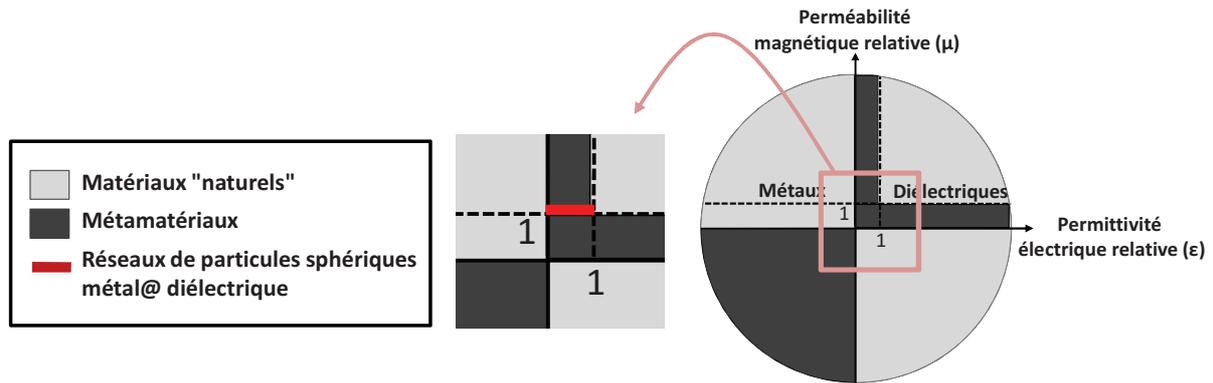


Figure 11 : Positionnement des réseaux de particules sphériques métal@diélectrique dans le plan électromagnétique

Pour obtenir un indice de réfraction négatif, il faut introduire une résonance magnétique au système. Des groupes du réseau Metachem travaillent sur la synthèse de colloïdes à résonance magnétique.

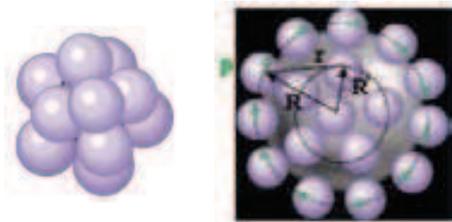


Figure 12 : Particules de type framboise conduisant à la création d'une réponse magnétique<sup>17</sup>.

Pour synthétiser de tels systèmes, Simovski et Tretyakov<sup>17</sup>, inspirés des travaux d'Alù et Salandrino<sup>18</sup>, suggèrent de former des assemblages de particules résonantes de type framboise. Les résonateurs diélectriques agissant simultanément vont alors engendrer un courant électrique circulaire qui, comme pour les SRR de Pendry, permet de générer une réponse magnétique.

#### 1.4.3 APPLICATIONS POSSIBLES D'INDICE DE REFRACTION PROCHE DE 0

Au sein de projet européen Metachem, la formation de réseaux de particules métalliques sphériques représente une étape vers la création de matériaux à indice de réfraction négatif. Néanmoins il est important de noter que certains travaux théoriques montrent que les matériaux à permittivité négative, ou proche de zéro, ont des propriétés tout aussi intéressantes. Nous présentons ici quelques applications envisagées pour de tels matériaux.

- GENERATION D'ONDE PLANE / REDRESSEMENT DU FRONT D'ONDE.

Les lois de Descartes imposent une réfraction quasi perpendiculaire à l'interface pour une onde provenant d'un matériau à indice proche de zéro. Ainsi, une fois hors du métamatériau, les ondes ont toutes la même direction de propagation. Vincent et al.<sup>19</sup> exploitèrent cette propriété en présentant les métamatériaux comme étant des matériaux capables de générer des faisceaux très directionnels.

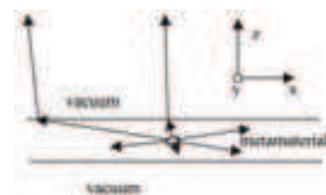


Figure 13 : Réfraction d'un matériau à indice proche de zéro.

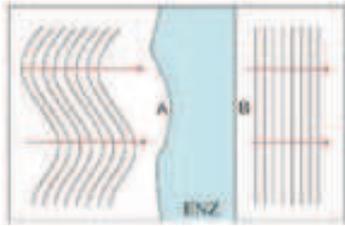


Figure 14 : Redressement d'une onde par un matériau à permittivité proche de zéro

Plus tard, Engheta et al.<sup>20</sup> proposèrent d'utiliser les matériaux à permittivité proche de zéro afin de redresser des surfaces d'onde électromagnétique. Ces matériaux ayant un indice proche de zéro, génèrent un chemin optique nul (produit de la distance parcourue par l'indice de réfraction), et surtout identique en tout point. Les ondes se propageant dans ce milieu ne possèdent pas de déphasage et adoptent la géométrie imposée par la surface de sortie.

- COUPLAGE DE GUIDE D'ONDE

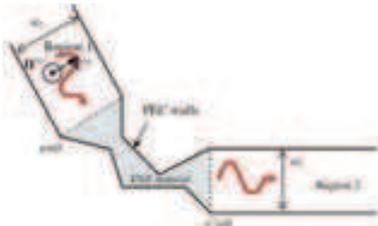


Figure 15 : Jonction entre deux guides d'onde avec un matériau à permittivité proche de zéro

Silveirinha et Engheta<sup>21</sup> suggérèrent d'utiliser les matériaux à permittivités proches de zéro pour lier deux guides d'onde. En effet, lors de leurs propagations dans de tels milieux, les ondes électromagnétiques ne subissent aucun déphasage. Si l'interface de sortie vers le guide d'onde est définie de façon identique à celle d'entrée dans le métamatériau, l'onde transmise sera identique à l'onde incidente et ce, quelle que soit la forme de la jonction entre les deux guides d'ondes.

- CIRCUITS A PHOTONS

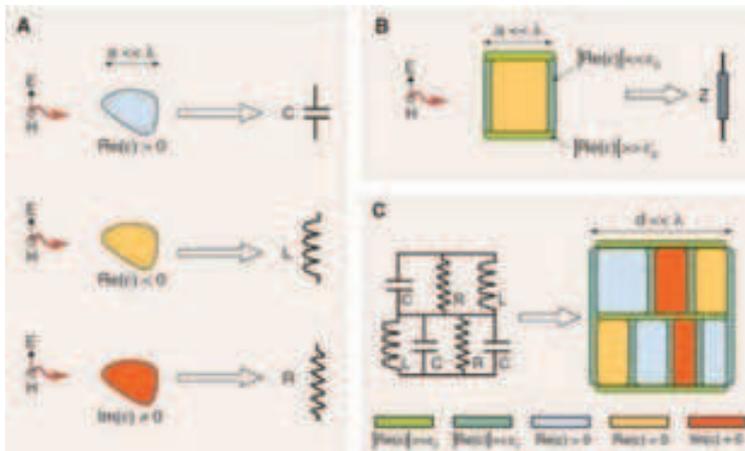


Figure 16 :

Définition d'un circuit optique en faisant le parallèle avec les circuits électriques.

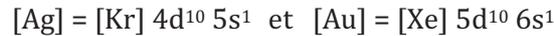
En 2007, Nader Engheta<sup>22</sup> montra que le contrôle de la permittivité pouvait nous permettre d'élaborer des circuits optiques en remplacement des circuits électroniques habituels. Pour cela il associe les condensateurs aux matériaux à permittivité positive (engendre un retard de phase), les inductances aux matériaux à permittivité négative (avancent la phase) et les résistances à des matériaux très absorbants. De tels circuits pourraient nous permettre de stocker plus d'informations.

## 2 RESONANCE PLASMON ET NANOPARTICULES

### 2.1 LA RESONANCE PLASMONIQUE D'UNE PARTICULE

#### 2.1.1 OR ET ARGENT MASSIFS

L'or et l'argent sont des matériaux conducteurs de configurations électroniques similaires:



Ils possèdent tous deux un unique électron sur l'orbitale s et une orbitale d pleine. Cette dernière constitue la bande de valence : les électrons lui appartenant sont impliqués dans la formation de liaisons interatomiques permettant une cohésion locale du matériau. Ceux des orbitales s forment un gaz d'électrons quasi-libres délocalisés sur le réseau cristallin. Cet ensemble d'électrons constitue la bande de conduction.

Sous l'effet d'une onde électromagnétique de pulsation  $\omega$ , les interactions onde-matière entraînent une polarisation du matériau (plus ou moins importante suivant la nature du matériau) : les électrons sont capables de se déplacer sous l'effet d'un champ électrique. La polarisation sera localisée pour les électrons impliqués dans les liaisons covalentes et délocalisée pour les électrons de conduction si le matériau est un conducteur (comme pour l'or et l'argent). La permittivité électrique  $\epsilon(\omega)$  permet de décrire l'ensemble de ce comportement.

Pour les matériaux conducteurs, possédant des électrons de valence et des électrons de conduction, deux transitions électroniques sont possibles:

- La transition intrabande : Les électrons de la bande de conduction sont transportés vers un niveau électronique plus élevé de cette même bande.
- La transition interbande : Les électrons de la bande de valence sont transportés vers la bande de conduction ou tout autre niveau de la bande de valence.

Dans ce cas, la permittivité électrique se décompose en deux termes chacun relié à un mode de transition :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{intra}(\omega) + \epsilon_{inter}(\omega) - 1$$

*Équation 4 : Permittivité électrique  $\epsilon(\omega)$  d'un matériau :*

- $\epsilon_{intra}$  est la composante prenant un compte la contribution de la transition intrabande
- $\epsilon_{inter}$  est la composante prenant un compte la contribution de la transition interbande

- LA CONTRIBUTION DE LA TRANSITION INTRABANDE : MODELE DE DRUDE.

En 1900, le physicien allemand Paul Drude proposa un modèle phénoménologique dans lequel il adapta la théorie cinétique des gaz pour décrire les interactions entre le gaz électronique formé par les électrons de conduction et une onde électromagnétique.

Il exposa ainsi une relation entre la permittivité électrique d'un métal et la pulsation de l'onde incidente :

$$\epsilon_{intra}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_0)} \quad \text{avec} \quad \omega_p = \sqrt{\frac{N_c e^2}{m_{eff} \epsilon_0}}$$

Équation 5 : Expression de la permittivité électrique suivant le modèle de Drude où :

- $\omega$  = Pulsation de l'onde électromagnétique incidente
- $\gamma_0$  = Amortissements dus aux collisions entre les électrons avec d'autres électrons, des ions ...
- $\omega_p$  = Pulsation Plasma : Lorsque  $\omega < \omega_p$ , il n'y a plus de propagation d'onde, les électrons libres à la surface du matériau oscillent et l'énergie non absorbée pour créer cette oscillation est réfléchi. C'est ce phénomène qui donne naissance à la couleur des métaux.
- $N_c$  = Densité électronique du métal considéré
- $e$  = Charge d'un électron
- $m_{eff}$  = Masse effective des électrons de conduction
- $\epsilon_0$  = Permittivité électrique du vide

• LA CONTRIBUTION DE LA TRANSITION INTERBANDE :

La Figure 17 permet de comparer les valeurs expérimentales de la permittivité électrique de l'or obtenues par Johnson et Christy en 1972 et le modèle de Drude appliqué au même métal.

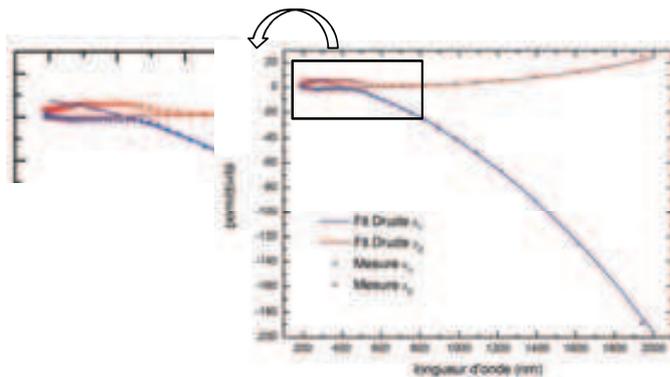


Figure 17 : Comparaison pour l'or des valeurs expérimentales obtenues par Johnson et Christy et de l'application du modèle de Drude

- $\epsilon_1$  = Partie réelle de la permittivité électrique
- $\epsilon_2$  = Partie imaginaire de la permittivité électrique

Cette comparaison montre que, même incomplet, le modèle de Drude décrit parfaitement l'évolution de la permittivité électrique en fonction de la longueur d'onde incidente pour les grandes longueurs d'ondes. En revanche, en dessous de 550 nm, les données issues du modèle de Drude s'éloignent des valeurs expérimentales. Pour décrire correctement les comportements de la permittivité électrique sur l'ensemble du spectre il faut prendre en compte les transitions interbandes qui se produisent à des énergies plus élevées.

Les transitions interbandes sont souvent modélisées par une somme d'oscillateurs (résonateurs) de Lorentz :

$$\epsilon_{inter} = \sum_j \frac{f_j \omega_j^2}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\gamma_j}$$

Équation 6 : Expression de la permittivité électrique des transitions interbandes :

- $\omega$  = Pulsation de l'onde électromagnétique incidente
- $\gamma_j$  = Amortissements dus aux collisions entre les électrons et leur milieu environnant
- $\omega_j$  = Pulsation de résonance des électrons covalents. Ce terme prend en compte les forces de rappel des électrons lors de la résonance.
- $f_j$  = Constante permettant de quantifier l'amplitude de la résonance de façon relative

### 2.1.2 REDUCTION DE TAILLE ET PROPRIETES OPTIQUES: RESONANCE PLASMON

La structure de bande d'une nanoparticule est comprise entre celle de l'atome la constituant et celle du métal massif correspondant. Un atome possède des niveaux d'énergie discrets et le métal massif des niveaux continus. Les niveaux électroniques d'une nanoparticule sont dégénérés (comme pour le matériau massif) mais restent discrets. Cette discrétisation est une conséquence du confinement électronique imposé par la diminution de la taille.

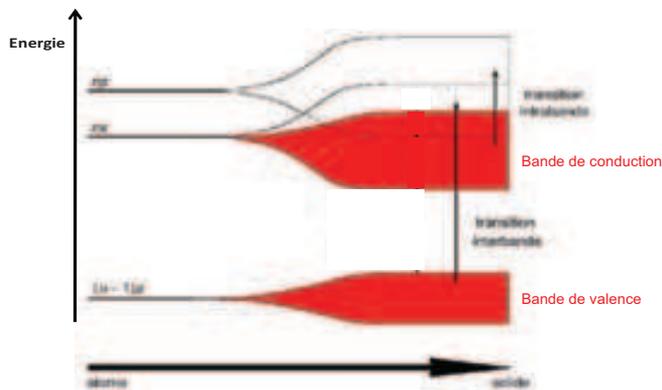


Figure 18 :

*Schéma simplifié de l'évolution de la structure de bande lors du passage de l'atome au métal massif en passant par la nanoparticule.*

Les propriétés électroniques des métaux autorisent la propagation d'onde à l'interface métal/diélectrique. Ces ondes, dites plasmon de surface, correspondent à des oscillations collectives des électrons. Elles se propagent parallèlement à la surface et leur intensité est évanescence dans les deux milieux adjacents. Les nanoparticules métalliques peuvent également être le siège d'oscillations de type plasmon. Dans ce cas, les oscillations ne se propagent pas mais restent localisées sur la particule, on parle de plasmon de surface localisé.

On peut décrire cette résonance de façon phénoménologique:

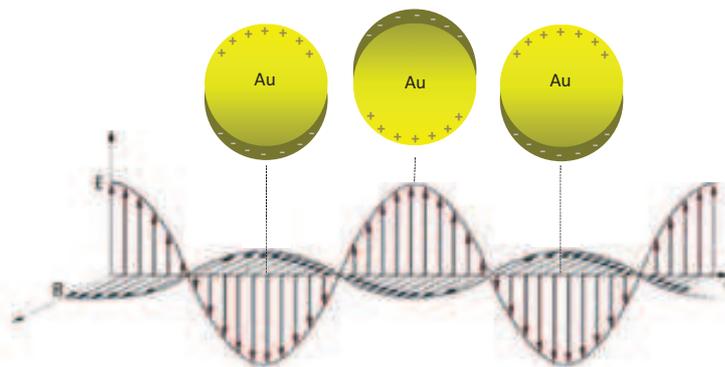


Figure 19 : Schéma de l'oscillation des électrons sous l'influence d'un champ électromagnétique

Sous l'effet d'un champ électrique les électrons libres de la bande de conduction de la particule vont se déplacer collectivement créant une accumulation de charges négatives d'un coté de la particule et de charges positives de l'autre. Une force de rappel apparait pour contrebalancer ce déséquilibre. L'onde électrique étant sinusoïdale, le déplacement des électrons est régulièrement inversé ce qui se traduit par une oscillation des électrons de surface des nanoparticules métalliques. Cette oscillation collective des électrons est la résonance de plasmon localisée.

### 2.1.3 RESONANCE DE MIE ET RESONANCE PLASMON

Pour modéliser la résonance plasmon, les physiciens utilisent une approche dite classique basée sur la résolution des équations de Maxwell. En 1908, le physicien Gustav Mie exposa la première description classique de réponse individuelle de particules soumises à un champ électromagnétique. Elle est basée sur la résolution analytique et exacte du problème de diffusion d'une onde par une particule sphérique : elle permet, grâce aux conditions de passage d'une onde électromagnétique entre deux milieux, d'exprimer le champ électromagnétique diffusé et le champ électromagnétique à l'intérieur d'une sphère illuminée par une onde plane. L'expression analytique de ces champs est une série infinie d'harmoniques sphériques (coordonnées adaptées à la géométrie de la sphère) :

$$\vec{E}_{int} = \sum_{m=1}^{\infty} E_m (c_m \vec{M} - i d_m \vec{N}) \quad \vec{E}_{diff} = \sum_{m=1}^{\infty} E_m (i a_m \vec{M} - b_m \vec{N})$$

Équations 7 : Champs électriques à l'intérieur et à l'extérieur d'une sphère illuminée par une onde plane

- $\vec{E}_{diff}$  = Champ électrique diffusé par la sphère
- $\vec{E}_{int}$  = Champ électrique à l'intérieur de la sphère
- $m$  = l'ordre multipolaire
- $E_m = i^m E_0 \frac{(2m+1)}{m(m-1)}$  où  $E_0$  est l'amplitude du champ incident.
- $\vec{M}$  et  $\vec{N}$  = Vecteur harmonique de la solution de l'équation d'onde. La solution de l'équation permet de décrire la propagation d'une onde dans un milieu
- $a_m, b_m, c_m,$  et  $d_m$  = coefficients de Mie (cf Équations 8)

Ce développement en série est dit développement multipolaire et les coefficients de Mie  $a_m, b_m, c_m$  et  $d_m$  sont par conséquent des coefficients multipolaires d'ordre  $m$ .

$$a_m = \frac{n\psi_m(n\tau)\psi'_m(\tau) - \psi_m(\tau)\psi'_m(n\tau)}{n\psi_m(n\tau)\xi'_m(\tau) - \xi_m(\tau)\psi'_m(n\tau)} \quad b_m = \frac{\psi_m(n\tau)\psi'_m(\tau) - n\psi_m(\tau)\psi'_m(n\tau)}{\psi_m(n\tau)\xi'_m(\tau) - n\xi_m(\tau)\psi'_m(n\tau)}$$

Équations 8 : Coefficients de Mie (pour le champ diffusé) où  $\mu=1$

- $a_m$  = coefficient multipolaire électrique d'ordre  $m$
- $b_m$  = coefficient multipolaire magnétique d'ordre  $m$
- $n = n_p/n_h$  est l'indice de réfraction relatif où  $n_p$  est l'indice de réfraction de la particule et  $n_h$  celui du milieu hôte.
- $\tau = k_h r$  où  $k_h$  est le vecteur d'onde de l'onde incidente et  $r$  le rayon de la particule
- $\psi_m$  et  $\xi_m$  = Fonctions de Bessel (solutions d'équations différentielles de l'équation d'onde)

Si les particules considérées sont de taille très petite devant la longueur d'onde du champ incident le terme  $\tau$  présent dans les coefficients de Mie est très inférieur à 1 :

$$\tau = k_h r = \frac{2\pi n_h}{\lambda} r \ll 1 \quad \text{si } \lambda \gg r$$

Équation 9 :

- $k_h$  = vecteur d'onde dans le milieu hôte
- $r$  = rayon de particule
- $n_h$  = indice de réfraction du milieu hôte
- $\lambda$  = longueur d'onde du champ incident

D'après cette approximation, les coefficients de Mie (Équations 8) peuvent être écrits sous la forme d'un développement limité sur  $\tau^{23}$ .

$$a_1 = -\frac{i2\tau^3 n^2 - 1}{3 n^2 + 2} - \frac{i2\tau^5 (n^2 - 2)(n^2 - 1)}{5 (n^2 + 2)^2} + \frac{4\tau^6 \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right)^2}{9} + o(\tau^7)$$

$$b_1 = -\frac{i\tau^5}{45} (n^2 - 1) + o(\tau^7)$$

$$a_2 = -\frac{i\tau^5 n^2 - 1}{15 2n^2 + 3} + o(\tau^7)$$

$$b_2 = o(\tau^7)$$

Équations 10 : Coefficients dipolaires (ordre  $m=1$ ) et coefficients quadripolaires (ordre  $m=2$ ).

- $\tau = k_h r$  où  $k_h$  est le vecteur d'onde de l'onde incidente et  $r$  le rayon de la particule
- $n =$  indice de réfraction relatif

Comme  $\tau \ll 1$  les termes en  $\tau^3$  sont dominants devant ceux en  $\tau^5$ . Par conséquent,  $a_1$  est prédominant devant les autres coefficients de Mie et peut s'écrire sous la forme suivante :

$$a_1 = -\frac{i2\tau^3 n^2 - 1}{3 n^2 + 2}$$

Équation 11 : Expression du coefficient dipolaire à l'ordre le plus bas

- $\tau = k_h r = \frac{2\pi n_h}{\lambda} r$  où  $n_h =$  indice de réfraction du milieu hôte,  $\lambda =$  longueur d'onde incidente et  $r =$  rayon de la particule
- $n = n_p/n_h$  est l'indice de réfraction relatif où  $n_p$  est l'indice de réfraction de la particule et  $n_h$  celui du milieu hôte

Ainsi, lorsque les particules sont très petites devant la longueur d'onde, seul le premier coefficient de Mie sera considéré. En effet, dans ces conditions l'approximation quasi-statique peut être faite : l'amplitude et la phase du champ sont considérées uniformes dans le volume de la particule. Cette approximation est aussi nommée approximation dipolaire (ordre  $m=1$  des coefficients multipolaires de Mie). Les effets de taille des nanoparticules seront discutés par la suite.

L'expression du coefficient dipolaire de Mie montre qu'il y a une condition de résonance lorsque le dénominateur s'annule c'est-à-dire lorsque  $n^2 = -2$ . Sachant que pour les matériaux considérés la perméabilité magnétique est égale à 1 et que  $n = \sqrt{\epsilon\mu}$  (Équation 3 Partie I)

$$n^2 = -2 \Leftrightarrow \frac{n_p^2}{n_h^2} = -2 \Leftrightarrow \frac{\epsilon_p \mu_p}{\epsilon_h \mu_h} = -2 \Leftrightarrow \epsilon_p = -2\epsilon_h$$

Équation 12 : Condition de résonance

- $n = n_p/n_h$  est l'indice de réfraction relatif
- $n_p =$  indice de réfraction de la particule
- $n_h =$  indice de réfraction du milieu hôte
- $\epsilon_p =$  permittivité électrique de la particule et  $\epsilon_h =$  celle du milieu hôte
- $\mu_p =$  perméabilité magnétique de la particule et  $\mu_h =$  celle du milieu hôte

Si le milieu hôte est un diélectrique (air, eau, éthanol, silice...), sa permittivité électrique est un réel positif,  $\epsilon_h > 0$ . Pour qu'il y ait résonance il faut alors avoir  $\text{Re}(\epsilon_p) < 0$ . Pour les métaux, comme l'or et l'argent, cette résonance est possible en dessous de leurs fréquences plasma. C'est la résonance plasmon localisée.

Il est important de préciser que la condition de résonance  $\epsilon_p = -2\epsilon_h$  est une approximation qui nous permet d'expliquer simplement la résonance plasmon. En effet cette égalité ne peut être entièrement atteinte que si  $\text{Im}(\epsilon_p) = 0$ . Néanmoins cette condition n'a pas de sens réel. La bande de résonance possède donc une intensité limitée par l'absorbance liée à cette partie imaginaire non nulle (au lieu de diverger vers l'infini) et n'a pas lieu strictement lorsque  $\epsilon_p = -2\epsilon_h$ . Ainsi par la suite nous noterons  $\epsilon_p \approx -2\epsilon_h$ .

#### 2.1.4 OBSERVATION DE LA RESONANCE PLASMON.

La théorie de Mie a permis de montrer que la résonance plasmon se produisait à  $\epsilon_p \approx -2\epsilon_h$ . Lorsque cette condition est atteinte, l'oscillation des électrons de conduction est maximale et induit une forte absorbance de l'onde incidente par la particule. La permittivité électrique  $\epsilon$  étant fonction de la longueur d'onde incidente, la résonance plasmon sera caractérisée par la présence d'une bande d'absorption à la longueur d'onde permettant d'avoir  $\epsilon_p \approx -2\epsilon_h$ . Pour les particules métalliques telles que l'or et l'argent, cette absorption a lieu dans le visible (Figure 20). La résonance plasmon se traduit donc par des couleurs différentes entre les particules métalliques et le matériau massif correspondant.

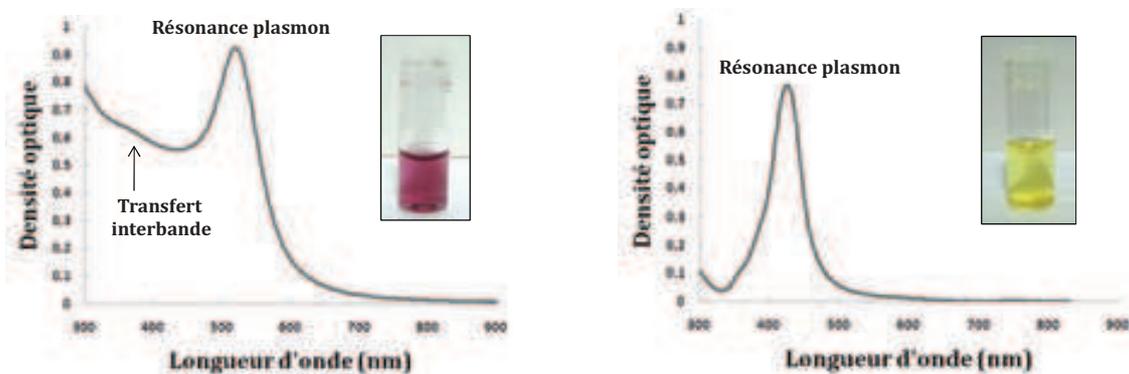


Figure 20 : Spectre d'extinction de nanoparticules d'or de 15nm dans de l'eau (à gauche) et de nanoparticules d'argent de 25nm dans de l'éthylène glycol (à droite)

C'est pour leurs couleurs que les particules d'or furent largement utilisées avant même que la science des nanotechnologies ne fasse son apparition. La coupe de Lycurgus, conservée au British Museum, présente des variations de couleurs suivant l'éclairage. Cette caractéristique, qui en fait un objet d'art exceptionnel, est due à la présence de nanoparticules composées d'un alliage d'argent (70%) et d'or (30%). Plus tard, les verriers et les porcelainiers initiaient la formation des particules d'or au sein de leurs matériaux pour donner une couleur nommée rouge rubis pour les verres et le célèbre rose Pompadour pour les porcelaines.



Figure 21 : Exemple d'utilisation de nanoparticules plasmoniques. A gauche la Coupe de Lycurgus (4<sup>ème</sup> siècle) et à droite le verre rouge de Baccarat, collection Vega (21<sup>ème</sup> siècle)

La section efficace d'extinction d'une particule peut être directement reliée aux fonctions diélectriques de la particule et du milieu hôte. La section efficace est une surface fictive qui représente la surface active de la particule et permet de caractériser la capacité d'une particule à absorber et diffuser la lumière. Elle est donc la somme de la section efficace d'absorption et de la section efficace de diffusion :

$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{diff}$$

- Équation 13 : -  $\sigma_{ext}$  = section efficace d'extinction  
 -  $\sigma_{abs}$  = section efficace d'absorption  
 -  $\sigma_{diff}$  = section efficace de diffusion

La mesure de la densité optique (ou absorbance) peut être directement reliée à la section efficace d'extinction par la loi empirique de Beer-Lambert.

$$A_{\lambda} = -\log_{10} \frac{I}{I_0} = \sigma_{ext} \cdot N_{NP} \cdot l \cdot \ln 10$$

Équation 14 : Loi de Beer-Lambert pour une suspension de particules

- $A_{\lambda}$  = Absorbance (densité optique)
- $I$  et  $I_0$  = respectivement intensité transmise par l'échantillon et intensité de l'onde incidente
- $\sigma_{ext}$  = Section efficace d'extinction
- $N_{NP}$  = Nombre de particules par unité de volume
- $l$  = distance parcourue par le faisceau (largeur de cuve utilisée lors de la mesure)

D'un point de vue théorique, la section efficace d'extinction est obtenue grâce à un bilan énergétique. Elle est le ratio entre l'énergie dissipée par la sphère par diffusion et absorption et l'intensité du faisceau incident. En utilisant les expressions de la théorie de Mie, les sections efficaces peuvent s'écrire selon l'équation suivante :

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi r^2}{|\tau|^2} \sum_{m=1}^{\infty} (2m+1) \text{Re}(a_m + b_m)$$

$$\sigma_{diff} = \frac{2\pi r^2}{|\tau|^2} \sum_{m=1}^{\infty} (2m+1) \cdot (|a_m|^2 + |b_m|^2)$$

$$\sigma_{abs} = \sigma_{ext} - \sigma_{diff}$$

Équations 15 : Expression des sections efficaces d'extinction  $\sigma_{ext}$ , de diffusion  $\sigma_{diff}$  et d'absorbance  $\sigma_{abs}$

- $\tau = k_h r$  où  $k_h$  est le vecteur d'onde de l'onde incidente et  $r$  le rayon de la particule
- $m$  = l'ordre de la série
- $a_m$  et  $b_m$  = coefficients électrique et magnétique de Mie

Un peu plus tôt, il a été montré que pour des particules de petites tailles, seul le premier terme des coefficients électriques de Mie était suffisant pour décrire le système. Ce terme peut être directement exprimé en fonction de la permittivité électrique de la particule et celle du milieu hôte.

$$a_1 = -i \frac{2}{3} \tau^3 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = -i \frac{2}{3} \tau^3 \frac{n_p^2 - n_h^2}{n_p^2 + 2n_h^2} = -i \frac{2}{3} \tau^3 \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_h}{\varepsilon_p + 2\varepsilon_h}$$

Équation 16 :

- $\tau = k_h r = \frac{2\pi n_h}{\lambda} r$  où  $n_h$  = indice de réfraction du milieu hôte,  $\lambda$  = longueur d'onde incidente et  $r$  = rayon de la particule
- $n = n_p/n_h$  est l'indice de réfraction relatif
- $n_p$  = indice de réfraction de la particule et  $n_h$  = indice de réfraction du milieu hôte
- $\varepsilon_p$  = permittivité électrique de la particule et  $\varepsilon_h$  = celle du milieu hôte

Or la permittivité d'un métal peut se décomposer en deux termes :  $\varepsilon_p = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$   
La permittivité du milieu hôte, milieu diélectrique, est considérée comme réelle.

$$a_1 = -i \frac{2}{3} \tau^3 \left[ \frac{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2 + 2\varepsilon_2\varepsilon_h - \varepsilon_1\varepsilon_h - 2\varepsilon_h^2 + i3\varepsilon_2\varepsilon_h}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_h)^2 + \varepsilon_2^2} \right]$$

Équation 17 : Expression du coefficient dipolaire électrique en fonction des permittivités

- $\varepsilon_1$  = partie réelle de la permittivité électrique de la particule
- $\varepsilon_2$  = partie imaginaire de la permittivité électrique de la particule
- $\varepsilon_h$  = permittivité électrique du milieu hôte
- $\tau = k_h r = \frac{2\pi n_h}{\lambda} r$  où  $n_h$  = indice de réfraction du milieu hôte,  $\lambda$  = longueur d'onde incidente et  $r$  = rayon de la particule

En utilisant cette expression du coefficient dipolaire électrique de Mie, les sections efficaces d'extinction  $\sigma_{ext}$  et de diffusion  $\sigma_{diff}$  peuvent être exprimées en fonction de la permittivité électrique de la particule et celle du milieu hôte.

$$\sigma_{ext} = \frac{4\pi r^3}{3} \cdot \frac{18\pi}{\lambda} \left[ \frac{\varepsilon_2 \varepsilon_h^{3/2}}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_h)^2 + \varepsilon_2^2} \right]$$

$$\sigma_{diff} = \left( \frac{4\pi r^3}{3} \right)^2 \cdot \frac{24\pi^3}{\lambda^4} \cdot \varepsilon_h^2 \left[ \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_h)^2 + \varepsilon_2^2}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_h)^2 + \varepsilon_2^2} \right]$$

Équation 18 : Sections efficaces d'extinction  $\sigma_{ext}$  et de diffusion  $\sigma_{diff}$  en fonction des permittivités

- $\varepsilon_1$  = partie réelle de la permittivité électrique de la particule
- $\varepsilon_2$  = partie imaginaire de la permittivité électrique de la particule
- $\varepsilon_h$  = permittivité électrique du milieu hôte
- $\lambda$  = longueur d'onde incidente
- $r$  = rayon de la particule

Comme les expressions des sections efficaces sont directement issues des coefficients de Mie, il apparait bien que la condition de résonance plasmon ( $\varepsilon_p \approx -2\varepsilon_h$ ) conduit à un maximum d'absorbance.

Lorsque les particules sont très petites devant la longueur d'onde, le rapport des sections efficaces de diffusion et d'extinction tend vers 0. Le terme de la section efficace de diffusion devient alors négligeable dans l'expression de la section efficace d'extinction (Équation 13) qui est alors égale à la section efficace d'absorbance.

$$\frac{\sigma_{diff}}{\sigma_{ext}} \propto \frac{r^3}{\lambda^3} \rightarrow 0 \text{ lorsque } r \ll \lambda \Rightarrow \sigma_{ext} = \sigma_{abs}$$

Équation 19 : -  $\sigma_{ext}$  = section efficace d'extinction  
 -  $\sigma_{abs}$  = section efficace d'absorption  
 -  $\sigma_{diff}$  = section efficace de diffusion  
 -  $\lambda$  = longueur d'onde incidente  
 -  $r$  = rayon de la particule

## 2.2 LOI DES MELANGES

Jusqu'à présent nous nous sommes intéressés au cas d'une particule unique (ou très diluée en solution). Le passage de la particule au composite (constitué de particules dans une matrice) nécessite une loi de mélange pour déterminer les propriétés effectives du matériau. Pour la détermination des propriétés optiques, une simple combinaison linéaire de ces paramètres ne suffit pas. Dans cette partie nous allons donc présenter les différentes lois de mélanges. Elles sont toutes basées sur la relation de Clausius-Mossotti. Nous ne présenterons que les différentes expressions permettant d'obtenir la permittivité mais des relations existent pour la perméabilité.

### 2.2.1 RELATION DE CLAUSIUS-MOSSOTTI

Sous l'effet d'une onde électromagnétique de pulsation  $\omega$ , les interactions onde-matière entraînent une polarisation du matériau (plus ou moins importante suivant la nature du matériau) ou de la molécule considérée. Sous l'effet d'un champ électrique, les électrons libres se déplacent dans le sens contraire au champ. Ce déplacement crée un moment dipolaire  $\vec{p}$  de la particule proportionnelle au champ électrique extérieur :

$$\vec{p} = \alpha \epsilon_0 \vec{E}$$

Équation 20 : moment dipolaire  $\vec{p}$

$\alpha$  = polarisabilité de la particule  
 $\vec{E}$  = champ électrique incident  
 $\epsilon_0$  = permittivité électrique du vide

La relation de Clausius Mossotti a été établie à la fin du XIXe siècle pour permettre de définir la permittivité effective, c'est à dire macroscopique, d'un matériau (ainsi que sa perméabilité effective) en fonction des polarisabilités individuelles électriques  $\alpha$  (ou magnétiques  $\beta$ ) des molécules le constituant. A noter que cette relation n'est valide que dans le cas où le champ peut être considéré comme statique ou quasi-statique, c'est-à-dire quand la longueur d'onde incidente est largement supérieure à la taille des éléments constituant le matériau.

Ainsi, en faisant le bilan des champs appliqués à un dipôle au sein d'un matériau homogène comprenant d'autres dipôles identiques, la relation de Clausius-Mossotti est donnée par :

$$\epsilon_{eff} = \epsilon_h \frac{3\epsilon_h + 2N\alpha}{3\epsilon_h - N\alpha}$$

Équation 21 : Permittivité électrique effective  $\epsilon_{eff}$  selon le modèle de Clausius-Mossotti

$\epsilon_h$  = permittivité du milieu hôte

$N$  = le nombre de dipôles par unité de volume

$\alpha$  = polarisabilité du dipôle

### 2.2.2 MODELE DE MAXWELL-GARNETT

La théorie des milieux effectifs proposée par la relation de Clausius-Mossotti permet d'exprimer la permittivité effective pour un milieu constitué de molécules (ou même d'atomes) polarisées. La théorie de Maxwell-Garnett est une extension de celle exposée précédemment et décrit la permittivité effective de milieux composites constitués d'inclusions discrètes (exemple particules) dans un milieu hôte.

- POLARISABILITE D'UNE PARTICULE SPHERIQUE

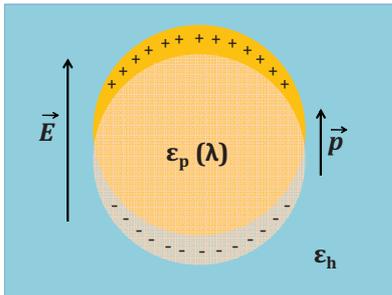


Figure 22 : schéma de la polarisation d'une particule induite par un champ électrique uniforme.

Pour extraire la polarisabilité  $\alpha$  de la particule, nous utilisons la polarisation  $\vec{P}$  définie comme le moment dipolaire  $\vec{p}$  par unité de volume :

$$\vec{p} = \int \vec{P} dV$$

$\vec{P}$  peut être défini de la façon suivante :

$$\vec{P} = \epsilon_0(\epsilon_p - \epsilon_h)\vec{E}_{int}$$

Équation 22 :

- $\vec{E}_{int}$  = champ électrique interne
- $\epsilon_p$  = permittivité électrique de la particule
- $\epsilon_h$  = permittivité électrique du milieu hôte
- $\epsilon_0$  = permittivité électrique du vide

En appliquant l'hypothèse quasi-statique, c'est-à-dire que la longueur d'onde incidente est grande devant la taille des particules, au champ intérieur donné par la formule de Mie (Équations 7), ce dernier peut alors s'écrire en fonction du champ électrique incident :

$$\vec{E}_{int} = \frac{3\epsilon_h}{\epsilon_p + 2\epsilon_h} \vec{E}$$

Équation 23 :

- $\vec{E}$  = champ électrique incident
- $\vec{E}_{int}$  = champ électrique interne
- $\epsilon_p$  = permittivité électrique de la particule
- $\epsilon_h$  = permittivité électrique du milieu hôte

En combinant l'Équation 22 et l'Équation 23, le moment dipolaire peut s'écrire :

$$\vec{p} = 3 V \varepsilon_h \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_h}{\varepsilon_p + 2\varepsilon_h} \varepsilon_0 \vec{E}$$

Équation 24 : Moment dipolaire  $\vec{p}$  d'une particule sphérique

- $V$  = volume de la particule
- $\varepsilon_p$  = permittivité électrique de la particule
- $\varepsilon_h$  = permittivité électrique du milieu hôte
- $\varepsilon_0$  = permittivité électrique du vide (permet d'utiliser des permittivités relatives dans le reste des calculs)
- $\vec{E}$  = champ électrique incident

Ainsi, en comparant l'Équation 20 et l'Équation 24, la polarisabilité d'une particule s'écrit sous la forme :

$$\alpha = 3 V \varepsilon_h \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_h}{\varepsilon_p + 2\varepsilon_h}$$

Équation 25 : Polarisation  $\alpha$  d'une particule sphérique

- $V$  = volume de la particule
- $\varepsilon_p$  = permittivité électrique de la particule
- $\varepsilon_h$  = permittivité électrique du milieu hôte

- EXPRESSION DE MAXWELL-GARNETT

La théorie de Maxwell-Garnett permet d'avoir l'expression de la permittivité effective d'un composite constitué de particules dispersées avec une faible fraction volumique dans une matrice hôte. Elle s'obtient en implantant la polarisabilité d'une particule décrite par l'Équation 25 dans l'expression de la permittivité électrique effective proposée par la relation de Clausius-Mossotti dans l'Équation 21.

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_h + 3f \varepsilon_h \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_h}{\varepsilon_p + 2\varepsilon_h - f(\varepsilon_p - \varepsilon_h)} \Leftrightarrow \frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_h}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_h} = f \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_h}{\varepsilon_p + 2\varepsilon_h}$$

Équation 26 : Permittivité effective  $\varepsilon_{eff}$  selon le modèle de Maxwell-Garnett

- $\varepsilon_p$  = permittivité électrique de la particule
- $\varepsilon_h$  = permittivité électrique du milieu hôte
- $f = \frac{4}{3} \pi N r^3$  où  $N$  est le nombre de particules par unité de volume et  $r$  le rayon des particules sphériques

- DOMAINES DE VALIDITE DE MAXWELL-GARNETT :

Pour établir la relation de Maxwell-Garnett (Équation 26), de nombreuses approximations ont été faites et limitent donc les domaines de validité de ce modèle.

La longueur d'onde du champ incident doit être très supérieure aux rayons  $r$  des particules (typiquement  $r < \lambda_h/10$ ) pour considérer que le système est quasi-statique. Hors de ce cas, le coefficient de Mie  $a_1$  ne sera plus suffisant pour décrire les interactions onde-matière.

La distance  $d$  entre les particules doit être grande par rapport au rayon  $r$  des particules (typiquement  $r < d/3$ )<sup>24</sup> pour négliger les interactions multipolaires. En effet, si deux particules sont suffisamment proches l'une de l'autre, en plus du champ externe, elles vont ressentir le champ diffusé par la particule voisine (champ lui-même généré par le champ extérieur). Les contributions des plus voisines se nomment couplage.

### 2.2.3 BOHREN-HUFFMAN : CŒUR@ECORCE

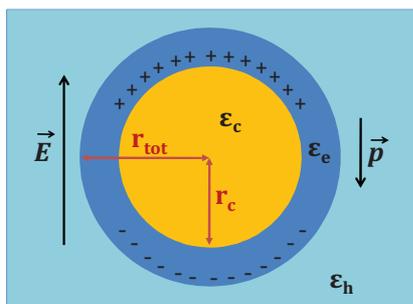


Figure 23 : Schéma d'une particule cœur-écorce soumise à un champ électrique extérieur.

La démarche permettant d'obtenir la relation de Maxwell-Garnett est transposable au cas des particules cœur-écorce. Il faut tout d'abord définir la polarisabilité de la particule individuelle dans son environnement. Pour cela, par un raisonnement similaire à la particule simple, basés sur le travaux de Aden et Kerker<sup>25</sup>, Bohren et Huffman<sup>23</sup> proposèrent une expression de polarisabilité d'une particule cœur-écorce en fonction de la permittivité électrique du cœur de la particule, de son écorce et du milieu hôte ainsi que des dimensions de la particule (rayon du cœur et taille de l'écorce).

$$\alpha = 4\pi r_{tot}^3 \frac{(\epsilon_e - \epsilon_h)(\epsilon_c + 2\epsilon_e) + f(\epsilon_c - \epsilon_e)(\epsilon_h + 2\epsilon_e)}{(\epsilon_e + 2\epsilon_h)(\epsilon_c + 2\epsilon_e) + f(2\epsilon_e - \epsilon_h)(\epsilon_c - \epsilon_e)} \text{ où } f = \frac{r_c^3}{r_{tot}^3}$$

Équation 27 : Polarisation  $\alpha$  d'une particule cœur-écorce en quasi-statique

- $r_{tot}$  = rayon total de la particule
- $r_c$  = rayon du cœur de la particule
- $\epsilon_c$  = permittivité électrique du cœur de la particule
- $\epsilon_e$  = permittivité électrique de l'écorce de la particule
- $\epsilon_h$  = permittivité électrique du milieu hôte

La polarisabilité ainsi obtenue pourra ensuite être introduite dans la relation de Clausius-Mossotti (Équation 21) pour obtenir l'expression de la permittivité effective d'un matériau constitué de particules cœur-écorce. Il faut noter que les conditions de validité de ce modèle sont identiques à ceux de Maxwell-Garnett car les mêmes approximations ont été faites.

### 2.2.4 BRUGGEMAN

L'expression de Maxwell-Garnett présentée dans l'Équation 26 permet de décrire un matériau constitué d'inclusions sphériques dans un milieu hôte. Il est possible d'élargir cette expression à un système présentant des inclusions de plusieurs natures en considérant, non pas une seule polarisabilité, mais la somme des polarisabilités des différentes inclusions dans l'équation de Clausius Mossotti (Équation 21).

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_h}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_h} = f_a \frac{\varepsilon_a - \varepsilon_h}{\varepsilon_a + 2\varepsilon_h} + f_b \frac{\varepsilon_b - \varepsilon_h}{\varepsilon_b + 2\varepsilon_h}$$

Équation 28 : Permittivité effective  $\varepsilon_{eff}$  selon le modèle de Maxwell-Garnett pour deux inclusions

- $\varepsilon_a$  et  $\varepsilon_b$  = permittivité électrique des inclusions sphériques
- $\varepsilon_h$  = permittivité électrique du milieu hôte
- $f_a = \frac{4}{3}\pi N_a r_a^3$  où  $N_a$  est le nombre d'inclusions  $a$  par unité de volume et  $r_a$  le rayon des inclusions sphériques. Il en est de même pour  $b$

Les inclusions sont diluées dans le milieu hôte et de petites tailles devant la longueur d'onde incidente.

La description des systèmes peut être abordée un peu différemment : si la phase  $a$  est diluée dans la phase  $b$ , la phase  $b$  peut alors être considérée comme le milieu hôte du système et  $\varepsilon_h = \varepsilon_b$ . Cette hypothèse permet de retrouver l'équation de Maxwell-Garnett classique et est valable pour des petites fractions volumiques de  $a$ .

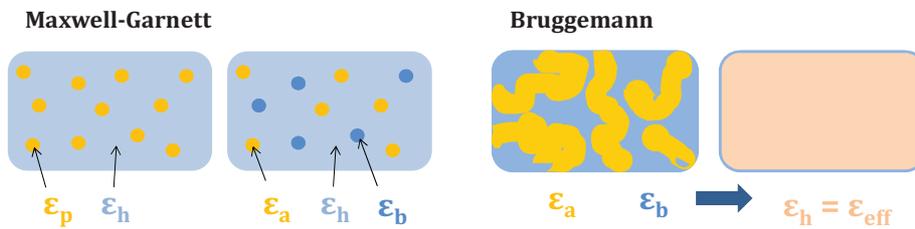


Figure 24 : Schéma des systèmes considérés dans chacun des modèles : Maxwell-Garnett et Bruggeman.

En revanche, lorsque les deux éléments  $a$  et  $b$  ont des fractions volumiques proches et de l'ordre de 50%, il est difficile de définir un milieu hôte. Pour ces raisons, Bruggeman suggéra de définir le milieu hôte comme étant équivalent au milieu effectif ce qui implique :  $\varepsilon_h = \varepsilon_{eff}$

$$0 = f_a \frac{\varepsilon_a - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_a + 2\varepsilon_{eff}} + f_b \frac{\varepsilon_b - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_b + 2\varepsilon_{eff}}$$

Équation 29: Permittivité effective  $\varepsilon_{eff}$  selon le modèle de Bruggeman pour deux inclusions

- $\varepsilon_a$  et  $\varepsilon_b$  = permittivité électrique des inclusions sphériques
- $f_a = \frac{4}{3}\pi N_a r_a^3$  où  $N_a$  est le nombre d'inclusions  $a$  par unité de volume et  $r_a$  le rayon des inclusions sphériques. Il en est de même pour  $b$

Le modèle de Bruggeman permet donc de décrire un mélange aléatoire de deux composés

## 2.3 FACTEURS MODIFIANT LA REPONSE PLASMON

### 2.3.1 NATURE DU METAL : OR/ARGENT

- POSITION DE LA RESONANCE

Si les particules considérées sont de tailles très petites devant la longueur d'onde du champ incident, l'expression du coefficient dipolaire de Mie (Équation 11) montre qu'il y a une condition de résonance lorsque  $\varepsilon_p(\lambda) \approx -2\varepsilon_h$ .

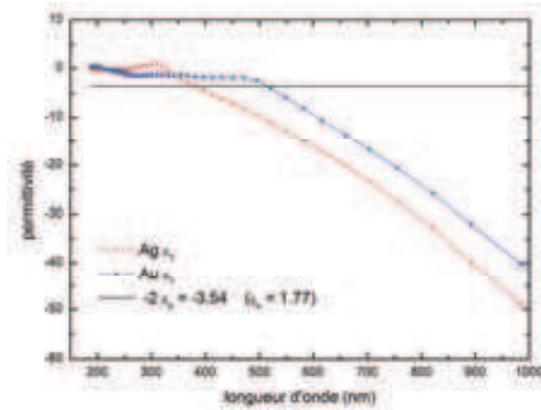


Figure 25 : Partie réelle de la permittivité électrique de l'argent et de l'or (Johnson et Christy) ainsi que la condition de résonance pour une particule dans de l'eau.

Il apparaît alors clairement que la longueur de résonance va dépendre du milieu (paragraphe 2.3.4) et de la permittivité de la particule. La Figure 25 permet de déterminer la longueur de résonance de façon approximative (notamment pour l'or dont la partie imaginaire est importante) pour des particules de petites tailles (15 nm) d'or et d'argent dispersées dans de l'eau :

$$\lambda_{Au} \approx 520nm$$

$$\lambda_{Ag} \approx 390nm$$

Ces valeurs sont bien de l'ordre de grandeur des longueurs d'onde de plasmon mesurées sur les spectres d'extinction : Figure 20

- INTENSITE DU SIGNAL

Pour des particules de petites tailles devant la longueur d'onde, la section efficace d'extinction à la résonance (Équation 18 \_ Équations 15) peut s'écrire :

$$\sigma_{ext} = \frac{4\pi r^3}{3} \cdot \frac{18\pi}{\lambda_{res}} \left[ \frac{\epsilon_h^{3/2}}{\epsilon_2} \right]$$

Équation 30 : Section efficace d'extinction à la résonance  $\lambda_{res}$

-  $r$ =rayon de la particule

-  $\epsilon_h$ = permittivité électrique du milieu hôte

-  $\epsilon_2$ = partie imaginaire de la permittivité électrique de la particule

L'intensité de la bande plasmon va alors dépendre de différents paramètres :

- La permittivité électrique du milieu hôte
- Le rayon de la particule : plus la particule est grosse plus sa bande plasmon est intense
- La longueur d'onde incidente
- La partie imaginaire de la particule.

Dans ce paragraphe, nous allons présenter les deux derniers points qui sont en relation directe avec la nature de la particule. Les effets de l'environnement et de la taille des particules seront abordés dans les paragraphes suivants.

Plus la longueur d'onde de résonance est grande, plus l'intensité de la bande plasmon sera faible. Le positionnement respectif de la bande plasmon de l'or et de l'argent ( $\lambda_{Au} \approx 520nm$  et  $\lambda_{Ag} \approx 390nm$ ) tend à rendre celle de l'argent plus importante. Néanmoins cet effet est beaucoup moins important que celui due à la partie imaginaire de la permittivité.

La Figure 26 permet de comparer la partie imaginaire de la permittivité de l'or et de l'argent. Plus cette dernière est faible, plus l'intensité de la bande est importante.

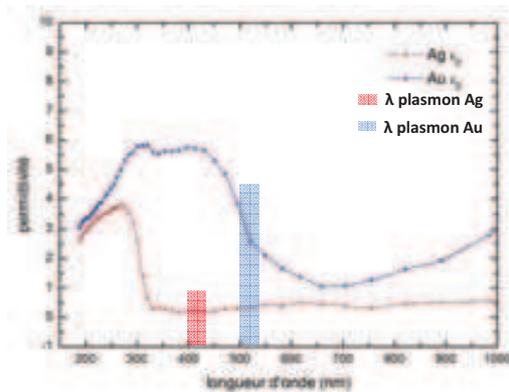


Figure 26 : Partie imaginaire de la permittivité de l'argent et de l'or.

Sur tout l'ensemble du spectre UV-visible l'argent présente une capacité d'absorbance moins importante que celle de l'or. Ceci se retrouve notamment dans les domaines de résonance respectifs de l'or ( $\approx 520$  nm) et de l'argent ( $\approx 390$  nm). Il y a plus d'un facteur dix entre les deux permittivités (valeurs imaginaires) : pour une particule de taille comparable (15 nm), l'argent présente une bande plasmon beaucoup plus intense que pour l'or.

### 2.3.2 EFFET DE LA TAILLE

L'expression de la section efficace d'extinction présentée ci-dessus montre que l'intensité de la bande plasmon est directement proportionnelle au rayon au cube de la particule (Équation 30). La normalisation à  $\lambda = 400$  nm (longueur d'onde où seul l'or zéro absorbe lors d'une transition interbande), proposée dans les publications de l'équipe de Liz-Marzán<sup>26</sup> (Figure 27), permet de voir clairement l'évolution de l'intensité des bandes plasmon pour une même quantité d'atomes d'or : plus la particule est grosse, plus la bande plasmon est importante.

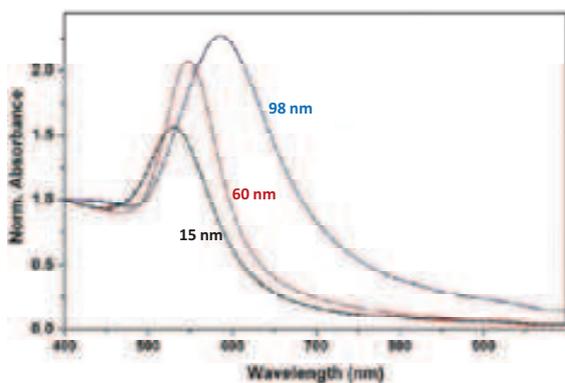


Figure 27 : Effet de la taille de nanoparticules d'or sur la position de la bande plasmon.<sup>26</sup> (spectres normalisés à  $\lambda=400$ nm)

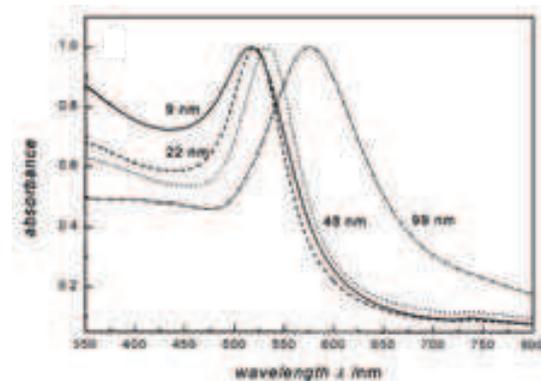


Figure 28 : Effet de la taille de nanoparticules d'or sur la position de la bande plasmon.<sup>27</sup> (spectres normalisés à leur maximum)

Link et El-Sayed<sup>27</sup> montrèrent que pour des particules de tailles comprises entre 9 et 22 nm la position de la bande plasmon n'évolue pas (Figure 28 – normalisation au maximum d'absorbance). Dans ce cas, la taille des particules peut être considérée comme très inférieure à la longueur d'onde du champ et les calculs précédents sont valables. En effet pour des petites particules, la taille n'intervient pas dans la condition de résonance :  $\varepsilon_p(\lambda) \approx -2\varepsilon_h$  (Équation 12).

En revanche, pour des plus grosses particules, les approximations faites ultérieurement ne sont plus valables et nous observons un décalage de la longueur d'onde de résonance vers le rouge avec l'augmentation de la taille. En effet, dans ce cas, le champ incident ne peut plus être

considéré comme homogène sur l'ensemble de la particule. Cette inhomogénéité se répercute sur la polarisation qui n'est plus homogène sur l'ensemble de la particule. Si cette dernière est suffisamment grande, il y a apparition de modes multipolaires due à un retard de la polarisation dans la particule. Myroshnychenko et al<sup>28</sup>, parmi d'autres, ont fait des calculs exacts pour observer l'évolution du spectre d'extinction en fonction de la taille (Figure 29) :

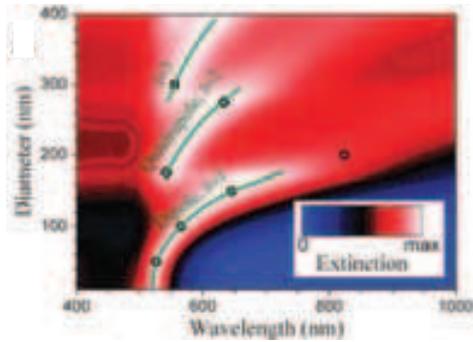


Figure 29 : Evolution du spectre d'extinction en fonction de la taille des particules d'or<sup>28</sup>.

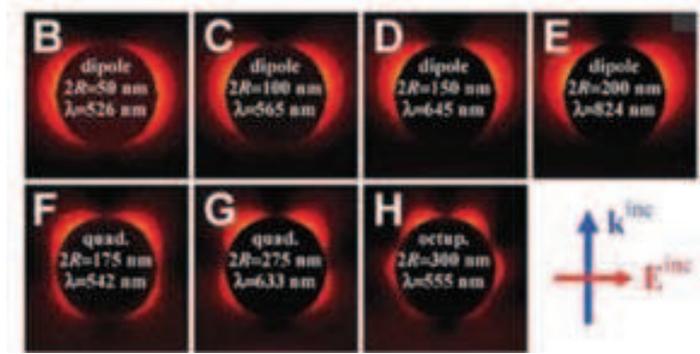


Figure 30 : Cartes des champs émis par des particules de différentes tailles soumises à un champ électrique extérieur.<sup>28</sup>

Ce graphique met en évidence la forte dépendance entre la position de la bande plasmon et la taille de la particule. De 10 à 30 nm, l'évolution de la résonance plasmon due au mode dipolaire est quasiment à la même position (régime quasi-statique). Puis au-delà, le maximum d'absorption se déplace vers les grandes longueurs d'onde. A partir de 150 nm il y a apparition d'un second maximum d'absorption dû au mode quadripolaire. La position de ce maximum dépend elle aussi de la taille de la particule.

Myroshnychenko et al<sup>28</sup>, ont proposé une expression approchée permettant de prendre en compte l'effet de la taille pour des particules métalliques de diamètre inférieur à 150 nm :

$$\alpha = 4\pi r^3 \varepsilon_h \frac{1 - 0,1(\varepsilon_p + \varepsilon_h)\theta^2/4}{\frac{\varepsilon_p + 2\varepsilon_h}{\varepsilon_p - \varepsilon_h} - \frac{(0,1\varepsilon_p + \varepsilon_h)\theta^2}{4} - i\left(\frac{2}{3}\right)\varepsilon_h^{3/2} \theta^3}$$

Équation 31 : Polarisation  $\alpha$  d'une particule prenant en compte les effets de taille<sup>28</sup>

- $r$  = rayon de la particule
- $\varepsilon_p$  = permittivité électrique de la particule
- $\varepsilon_h$  = permittivité électrique du milieu hôte
- $\theta = \frac{2\pi r}{\lambda}$  où  $\lambda$  est la longueur d'onde incidente

A noter que le phénomène de diffusion de la lumière s'ajoute à l'apparition de mode multipolaire pour des tailles particules supérieures à la cinquantaine de nanomètres. Ceci entraîne une modifie supplémentaire (notamment l'élargissement) de la bande plasmon. Nous pouvons également mentionner qu'à l'inverse, lorsque les particules sont de très petites tailles (inférieures à une dizaine de nanomètres), le confinement des électrons dans les particules entraîne une diminution de l'intensité de la résonance plasmon<sup>27</sup>.

### 2.3.3 EFFET DE LA FORME DES PARTICULES

Les spectres d'extinction de particules d'or sphériques et sous forme de bâtonnets (Figure 31) permet de mettre en évidence que la forme des nanoparticules. La sphère étant un système possédant une seule symétrie de résonance, le spectre d'extinction ne présente qu'une seule bande plasmon dont la position dépend de la taille de la particule. Les spectres d'extinction des bâtonnets présentent deux bandes plasmon issues des deux modes d'oscillations : longitudinal et transversal. En plus de la taille de chacune des dimensions caractéristiques, les positions des résonances plasmon sont liées au rapport d'aspect bâtonnets. Ainsi, plus la géométrie de la particule sera complexe, plus il y aura de modes d'oscillation plasmon.

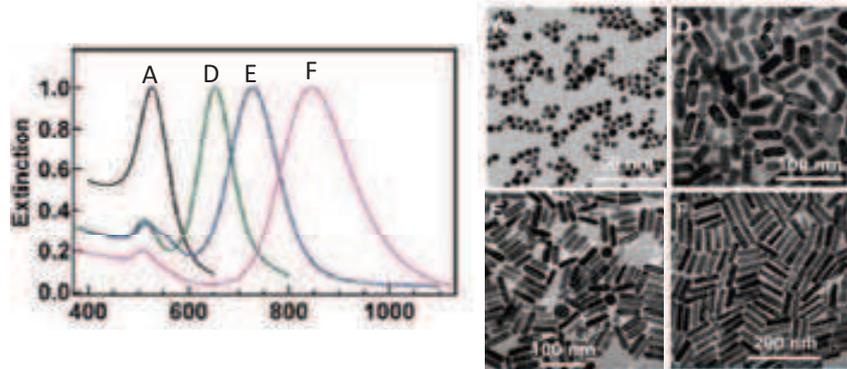


Figure 31 : Spectre d'extinction et cliché de MET<sup>29</sup> :  
 A : Sphères d'or de 15nm de diamètre  
 D à F : Bâtonnets d'or de rapport d'aspect : 2,4 \_ 3,4 \_ 4,6

La largeur de la bande plasmon donne également des informations sur la polydispersité des particules. Chaque forme et/ou taille de particules contribue à une résonance plasmon (positionnée sur une longueur d'onde). Plus la dispersion en forme et/ou taille sera grande, plus la bande plasmon sera large : c'est l'élargissement inhomogène.

### 2.3.4 EFFET DE L'ENVIRONNEMENT

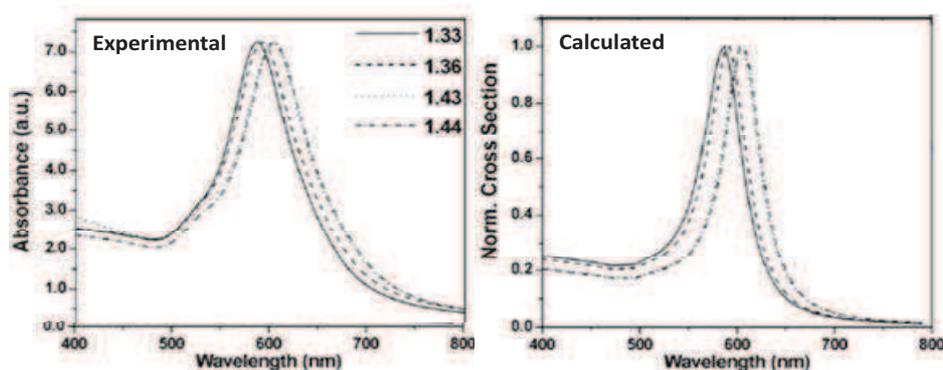


Figure 32 : Evolution de la bande plasmon de nanoparticules d'or décaédriques en fonction du solvant<sup>30</sup>.

La section efficace d'extinction, simplifiée (Équation 18) ou non, dépend de la permittivité électrique du milieu hôte. Suivant l'indice du milieu environnant la bande plasmon ne sera pas positionnée autour de la même longueur d'onde :  $\epsilon_p(\lambda) \approx -2\epsilon_h$ . La Figure 32 montre l'évolution (expérimentale et théorique) du spectre d'extinction de nanoparticules d'or

décaédriques en fonction de l'indice du solvant<sup>30</sup> : l'augmentation de l'indice du solvant entraîne un déplacement du maximum de la bande plasmon vers les grandes longueurs d'onde. En effet, la force d'oscillation des électrons change avec l'indice du milieu environnant.

Liz-Marzan et al.<sup>31</sup> montrèrent que la position de la bande plasmon sur les spectres d'extinctions rend compte de l'encapsulation de la particule métallique. La présence d'une écorce d'indice différent de celui du solvant entraîne un déplacement de la position de la bande plasmon.

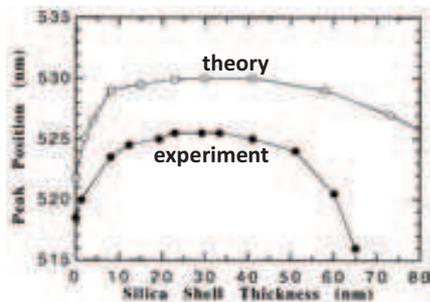


Figure 33 : Evolution de la position de la bande plasmon de particules d'or de 15nm en fonction de l'épaisseur de l'écorce<sup>31</sup>.

Ils étudièrent l'influence de l'épaisseur d'une écorce de silice ( $n=1,45$ ) sur la position de la bande plasmon de particules d'or de 15nm de diamètre dans l'éthanol ( $n=1,36$ ). Plus l'écorce est importante, plus la position de la bande plasmon augmente et tend vers une valeur correspondant à une particule d'or dans une matrice de silice. Lorsque les particules deviennent trop grosses, la diffusion prend le dessus sur l'absorbance due au plasmon (notamment pour des petites particules métalliques où l'intensité est moins importante).

### 2.3.5 DISTANCE ENTRE NANOPARTICULES PLASMONIQUES

La présence de particules plasmoniques dans l'environnement de la particule métallique étudiée entraîne aussi une modification de la bande plasmon.

Nordlander et al<sup>32</sup> décrivent le plasmon de façon identique aux hybridations moléculaires. Cette représentation fut ensuite largement utilisée dans la littérature et permet, notamment, de mieux décrire les phénomènes de couplage entre les particules. Sheikholeslami et al<sup>33</sup> proposèrent le schéma présenté Figure 34 pour décrire l'influence du couplage entre deux nanoparticules identiques sur l'énergie à laquelle apparaît la résonance plasmon. L'effet du couplage dépend de la polarisation de chacune des particules. Il est important de noter que les solutions antisymétrique  $\pi$  et  $\sigma^*$  ne sont possibles que pour des particules de tailles comparables à la longueur d'onde incidente.

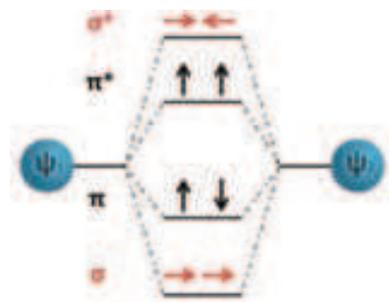


Figure 34 : Energie de la résonance plasmon d'un couple de particules en fonction de la polarisation de chacune des particules<sup>33</sup>

Comme ce n'est pas le cas dans nos systèmes, nous retiendrons deux possibilités :

- pour une polarisation parallèle à l'alignement des particules, le couplage entraîne un déplacement de la bande plasmon vers le rouge (plus basse énergie)
- pour une polarisation perpendiculaire à l'alignement des particules, le couplage entraîne un déplacement de la bande plasmon vers le bleu (plus haute énergie)

Ce résultat ne se limite pas aux couplages entre deux particules. Zhao et al<sup>34</sup> modélisèrent de deux façons différentes (approche exacte et approche dipolaire) le spectre d'absorbance d'une

ligne de particules en fonction de la polarisation du champ incident ainsi que de la distance entre particules (Figure 35).

Ils montrèrent que pour une ligne de particules d'argent, l'influence de la polarisation était la même que pour un couple de particules: une polarisation parallèle à la ligne de particules entraîne un déplacement de la bande plasmon vers le rouge et une polarisation perpendiculaire un déplacement vers le bleu. Plus les particules sont proches, plus le déplacement de la bande plasmon est marqué, ce qui se traduit par un couplage entre particules plus important.

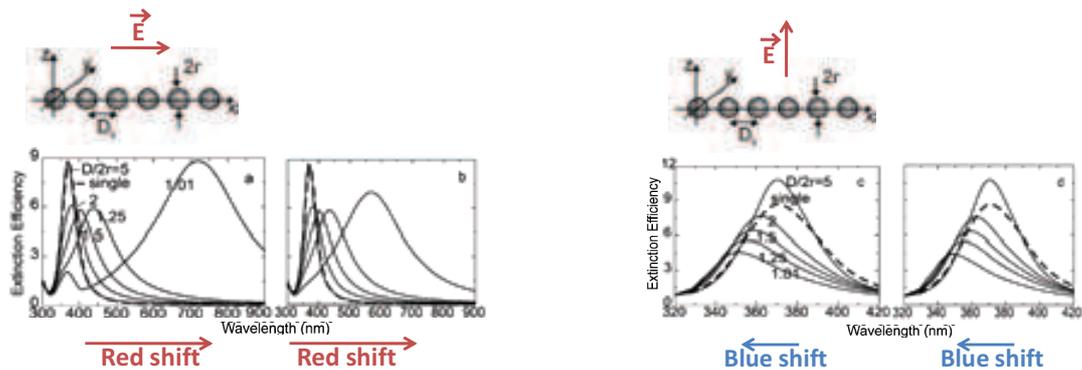


Figure 35 : Effet de la distance entre particules (argent 30 nm) sur le spectre d'extinction d'une ligne de particules en fonction de la polarisation du champ incident. Les courbes a et c sont obtenues grâce à des calculs exacts et les courbes b et d grâce à une approche dipolaire.<sup>34</sup>

En ce qui concerne les réseaux de particules, la position de la résonance est moins bien définie dans la littérature. En effet le comportement de la résonance dépend de nombreux paramètres et la description de tels systèmes nécessite une approche calculatoire complexe. Il est commun d'attendre un déplacement vers les grandes longueurs d'onde comme le montre la Figure 36 à titre d'exemple.

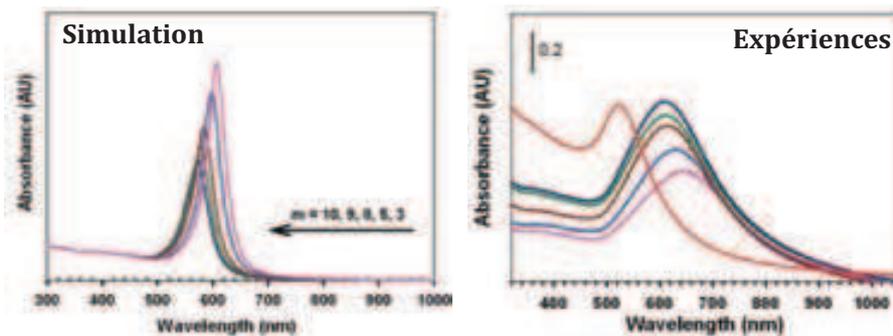


Figure 36 :

Spectre d'absorbance de films de particules d'or encapsulées avec des molécules de différentes tailles : de la plus courte à la plus longue : rose, bleu, bordeaux, vert, bleu nuit, rouge=particules en suspension

Il existe néanmoins des travaux théoriques, comme ceux de Zhao<sup>34</sup> ou encore Zou<sup>36</sup> montrant que pour des distances relativement importantes il existe un déplacement vers les courtes longueurs d'onde. Il est important de préciser que ces travaux sont focalisés sur des particules d'argent.

### 3 AUTO-ASSEMBLAGE DE NANOPARTICULES

#### 3.1 DIFFERENTES TECHNIQUES D'ASSEMBLAGE DE NANOPARTICULES

##### 3.1.1 SEDIMENTATION

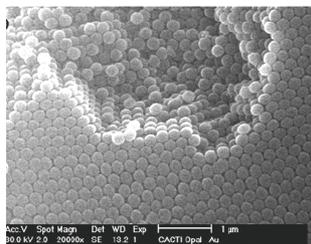


Figure 37 : Cristal de particules Au@SiO<sub>2</sub> obtenu par sédimentation<sup>37</sup>  
Diamètre=225nm

La sédimentation est un phénomène naturel permettant de former des réseaux cristallins de particules<sup>38</sup>. Des particules laissées au repos dans un solvant adapté sédimentent lentement suivant la loi de Stokes sous l'effet de la pesanteur pour former un réseau cubique face centrée<sup>39</sup> qui est la structure la plus thermodynamiquement stable. Pour optimiser la qualité du cristal obtenu, les particules sont généralement très diluées (~1% massique) et le temps de sédimentation doit être long (plusieurs semaines) pour laisser le temps aux particules de suivre la voie thermodynamique.

##### 3.1.2 ELECTROPHORESE

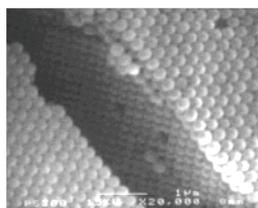


Figure 38 : Cristal de particules de polystyrène obtenu par électrophorèse<sup>41</sup>  
Diamètre=300nm

Cette méthode de déposition a été mise au point par Holgado<sup>40</sup> : Une suspension de particules chargées est placée entre deux électrodes. L'électrode de charge opposée aux particules sera l'électrode inférieure et le substrat sera proche de cette dernière. Ainsi en contrôlant la différence de potentiel entre les deux électrodes il est possible de contrôler la vitesse de sédimentation de particules qui sont alors soumises à la sédimentation et à la force attractive générée par la présence du champ électrique.

##### 3.1.3 EVAPORATION

L'évaporation de solvant est la méthode la plus utilisée pour l'auto-organisation spontanée de nanoparticules. Il existe deux méthodes de déposition permettant la croissance de films cristallins de particules : la déposition horizontale développée par Denkov<sup>42</sup> et la déposition verticale mise au point par Jiang<sup>43</sup> en s'appuyant sur les travaux de Dimitrov<sup>44</sup>.

Lors de la déposition horizontale, la solution contenant les nanoparticules est déposée sur le substrat. Lorsque le solvant s'évapore, la concentration en particules augmente au niveau du front d'évaporation amplifiant les forces attractives entre les particules entraînant ainsi la formation de réseaux de particules<sup>45</sup>. Cette méthode de déposition est possible si la vitesse de diffusion des particules est inférieure à la vitesse d'évaporation du solvant pour qu'il y ait bel et bien augmentation locale de la concentration en particules.

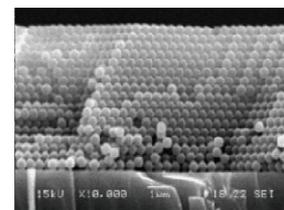


Figure 39 : Cristal de particules de polystyrène obtenu par évaporation horizontale<sup>46</sup>  
Diamètre=400nm

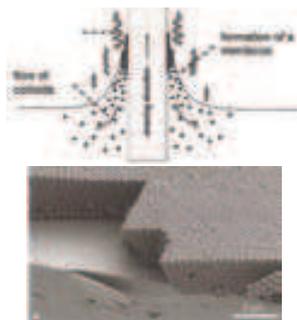


Figure 40 : Schéma évaporation verticale<sup>47</sup> + Cristal de particules de SiO<sub>2</sub><sup>48</sup>  
Diamètre=855nm

L'immersion verticale du substrat dans la suspension engendre la formation d'un ménisque grâce au mouillage par le solvant. L'évaporation induit un flux de particules en direction du ménisque forçant ainsi la déposition en réseaux organisés à la surface du substrat. Pour qu'il y ait toujours présence de particules au niveau du ménisque, il faut impérativement que la vitesse de sédimentation des particules soit inférieure à la vitesse d'évaporation du solvant. De plus, l'épaisseur du dépôt obtenu varie d'environ 10% du fait de l'augmentation de la concentration en particules au cours du temps<sup>43</sup>.

Dans les deux cas, l'épaisseur, la géométrie et le degré d'ordre seront gouvernés par : la concentration en nanoparticules, le solvant et sa vitesse d'évaporation, le substrat et la fonctionnalisation des particules.

### 3.1.4 SPIN-COATING



Figure 41 : Cristal de particules de SiO<sub>2</sub> obtenu par spin-coating<sup>49</sup>  
D=600nm

Le spin-coating est certainement l'une des techniques de déposition les plus rapides basée sur la force centrifuge. L'organisation de particules suivant cette voie a été mise au point par Mihi<sup>49</sup> en s'appuyant sur les résultats de Jiang<sup>50</sup>. Une goutte de suspension de particules est déposée sur un substrat. Lorsque celui-ci est mis en rotation, la force centrifuge entraîne l'étalement de la solution permettant aux particules de s'organiser à la surface grâce aux forces de cisaillement.

L'épaisseur et l'orientation cristallines sont contrôlées par : la concentration en particules, la viscosité et volatilité du solvant, la mouillabilité du substrat par le solvant ainsi que la vitesse de rotation.

## 3.2 FILMS DE NANOPARTICULES OBTENUS PAR LA TECHNIQUE DE LANGMUIR-BLODGETT

### 3.2.1 PRINCIPE DE LA TECHNIQUE LANGMUIR-BLODGETT

La technique de Langmuir-Blodgett a été développée pour l'assemblage de molécules amphiphiles. Elle se décompose en deux étapes : la formation d'un film de Langmuir à une interface liquide/eau, puis le transfert de ce dernier sur un substrat.

### 3.2.1.1 FORMATION DU FILM DE LANGMUIR

Irvin Langmuir (1881- 1957), physicien chimiste américain, reçut un prix Nobel en 1932 pour ses travaux sur les forces interfaciales à la surface de liquide. Il s'intéressa notamment aux comportements de molécules amphiphiles à la surface de l'eau<sup>51</sup>. Constituées d'une partie hydrophobe et d'une partie hydrophile, ces molécules se positionnent spontanément à la surface air-eau permettant ainsi la formation d'une monocouche de molécules nommée film de Langmuir.

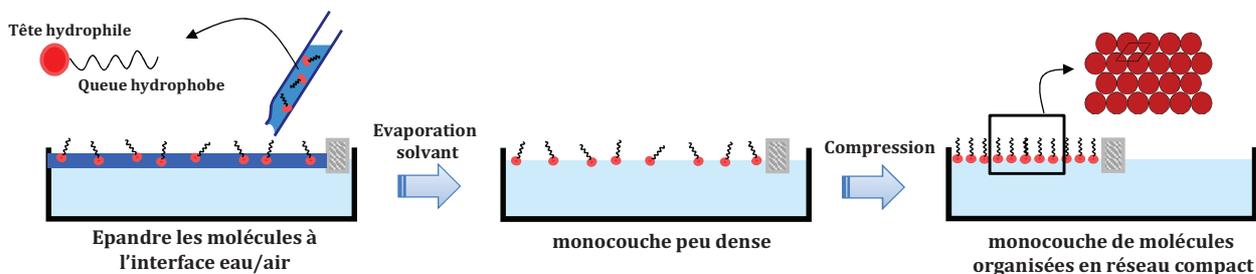


Figure 42 : Schéma de formation d'une couche de Langmuir

La formation d'un tel film nécessite deux étapes : Dans un premier temps une solution de molécules diluées dans un solvant adapté (bon solvant pour les molécules et non miscible à l'eau) est déposée à l'interface air-eau. L'évaporation du solvant laisse alors un film peu dense de molécules à la surface de l'eau que l'on comprime à l'aide de barrières mobiles afin de former une couche dense et organisée. Les caractéristiques du film au cours de la compression sont obtenues grâce au suivi de la pression de surface.

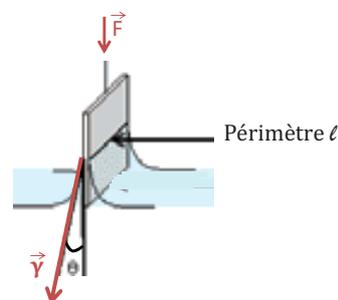
Pour cela nous utilisons une balance de Wilhelmy qui mesure une force directement lié à la tension de surface :

$$\gamma = \frac{F}{l \cdot \cos\theta}$$

En considérant que la sous phase mouille totalement la balance nous avons  $\cos\theta=1$ . La pression de surface est la différence entre la tension superficielle de la sous phase  $\gamma_0$  (mesurée avant épanchage) et celle du film étudié  $\gamma$ :

$$\pi = \gamma_0 - \gamma$$

Équation 32 : pression de surface



La notion de tension de surface est importante pour comprendre l'évolution de la pression de surface.

Les molécules en fonction de leurs positions, en volume ou à la surface d'un matériau (exemple eau liquide), n'ont pas le même environnement et les interactions intermoléculaires sont différentes (Figure 43). Les molécules en surface ne possèdent pas suffisamment de voisines pour contrebalancer les forces engendrées par les interactions avec les molécules en volume. Elles possèdent donc une force attractive, perpendiculaire à la surface en direction du volume du matériau, caractérisée par la tension de surface (force par unité de longueur : N/m).

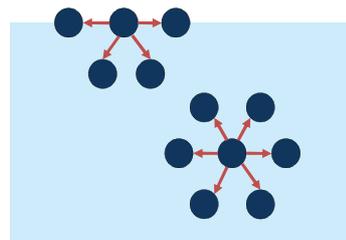


Figure 43 : Environnement des molécules en volume et en surface

La présence de molécules (différentes de celle du matériau) à la surface va abaisser cette force attractive en jouant le rôle de molécules en volume. La tension superficielle de l'interface  $\gamma$  va alors diminuer ce qui se traduit par une augmentation de la pression de surface (Équation 32). Ce phénomène est d'autant plus marqué que la sous-phase possède de fortes interactions intermoléculaires. C'est le cas de l'eau dont la tension superficielle est l'une des plus importantes : 73mN/m à 20°C et est donc la sous-phase de prédilection pour la formation de film de Langmuir.

La courbe permettant de suivre l'évolution de la pression de surface se nomme isotherme de compression et donne accès à la pression de surface en fonction de l'aire allouée à chaque molécule (ou encore l'aire totale du film) à température fixe.

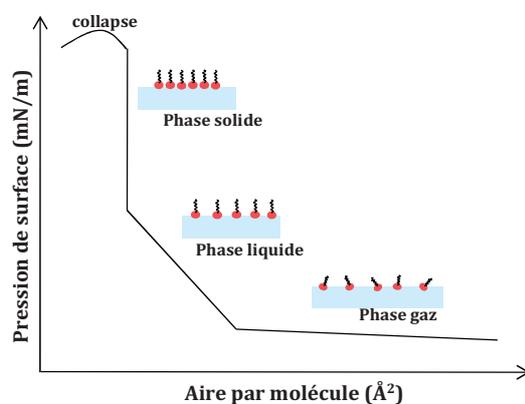


Figure 44 : Représentation d'une isotherme de compression classique d'un acide gras

L'isotherme est un reflet de l'influence des molécules déposées sur la tension superficielle, autrement dit, de leurs arrangements à la surface de la sous-phase. Les états successifs du film peuvent être décrits en analogie avec les états de la matière. A la fin de l'épandage, les molécules sont éloignées les unes des autres et n'engendrent pas d'interaction. Cet état est défini comme étant la phase gaz. Lors de la compression de la couche, l'aire allouée à chaque molécule diminue ce qui entraîne l'apparition d'interactions intermoléculaires et une augmentation progressive de la pression de surface. L'organisation correspondante se définit alors comme étant la phase liquide. A partir d'un certain taux de compression les molécules forment une couche très dense à la surface de la sous phase. Les interactions intermoléculaires sont alors très fortes ce qui explique une forte variation de la pression de surface. Cette monocouche de molécules compactes définit la phase solide. Par la suite, si l'on continue à comprimer, l'aire allouée à chaque molécule est trop petite par rapport à la taille de cette dernière ce qui peut entraîner la formation de multicouches de molécules ou un effondrement de la couche nommé couramment collapse (équivalent au flambage de matériaux).

### 3.2.1.2 TRANSFERT DE LA COUCHE DE LANGMUIR

Katherine Burr Blodgett (1898 – 1979) collabore avec I. Langmuir en étudiant le transfert des couches de Langmuir sur différents substrats solides<sup>52, 53</sup>, notamment sur du verre. Le transfert se fait en immergeant et en émergeant un substrat solide perpendiculairement à la surface lorsque la phase solide formant une monocouche sur l'eau est obtenue. Lors de l'ensemble du

transfert la pression de surface est maintenue constante: l'aire de la monocouche consommée par la déposition est compensée par le mouvement des barrières mobiles. De façon générale les substrats utilisés sont de nature hydrophile. Ainsi lors de l'émersion de ce dernier l'eau vient mouiller la surface entraînant les molécules qui déposent leur partie hydrophile sur le substrat une fois le front de ménisque évaporé. Le mécanisme de déposition en immersion entraîne donc de la même manière un dépôt de la partie hydrophobe sur le substrat.



Figure 45 : Schéma de transfert par a) immersion de substrat \_ b) émersion de substrat

Outre la nature des molécules qui impose un certain comportement sur l'eau (dû aux différentes interactions possibles) ainsi que la nature du substrat qui définit sa mouillabilité, la vitesse de déposition est un paramètre important qui permet de contrôler l'architecture finale des multicouches. En effet une immersion (ou une émersion) rapide permet d'éviter la déposition. Ainsi il est possible d'avoir une structure parfaitement contrôlée : en nombre de couches de molécules grâce à la maîtrise du nombre de cycles d'immersion et d'émersion et en organisation interne en choisissant des vitesses de transfert adéquates.

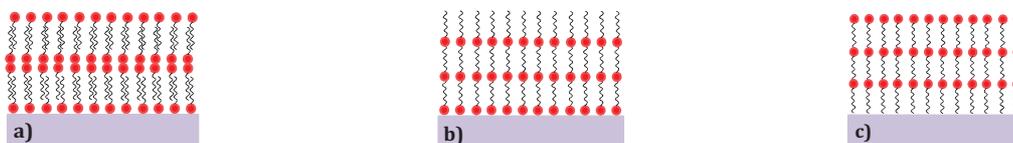


Figure 46 : Schéma des différentes structures envisageables par le dépôt de Langmuir-Blodgett  
 a) déposition lors de l'immersion et lors de l'émersion  
 b) déposition lors de l'émersion uniquement  
 c) déposition lors de l'immersion uniquement

Il est néanmoins important de noter que ce mode de transfert est efficace lorsque les films de Langmuir sont relativement flexibles. En effet, si le film formé est trop rigide la formation du ménisque sur le substrat a tendance à dégrader le film. Nous parlerons des différentes possibilités de transfert dans la partie sur le film de Langmuir de particules (paragraphe 0). Le ratio de transfert, facile d'accès, permet d'avoir une indication sur la qualité du transfert de la couche.

$$r = \frac{\text{Surface réduite par la barrière}}{\text{Surface de dépôt sur le substrat}} \leq 1 \quad \text{Équation 33 : ratio de transfert}$$

Plus ce dernier est proche de 1, plus le transfert est efficace. S'il s'en éloigne trop, cela signifie que la couche se dépose mal et qu'il y aura beaucoup de vide sur le substrat.

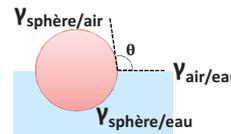
### 3.2.2 PROBLEMATIQUE DES FILMS DE NANOPARTICULES

Contrairement aux molécules amphiphiles, les particules sphériques possèdent initialement des propriétés physico-chimiques réparties de manière isotrope et homogène sur toute leur surface. Il existe différents paramètres responsables de leur comportement à l'interface air-eau.

#### 3.2.2.1 INTERACTIONS MISES EN JEU ENTRE DEUX PARTICULES

Les particules sont piégées à l'interface air-liquide par les forces de capillarité et sont ainsi limitées à un déplacement en 2D à cette interface. Le taux d'immersion de la particule dans la sous-phase est contrôlé par la loi de Young-Duprés.

$$\cos(\theta) = \frac{\gamma_{Sphère/air} - \gamma_{Sphère/eau}}{\gamma_{eau/air}}$$



Équation 34 : Loi de Young-Dupré \_  $\theta$ =angle de contact \_  $\gamma$ =tension superficielle

Nous pouvons préciser que le positionnement de sphère à une interface n'est possible que si cette loi possède une solution, c'est-à-dire si  $-1 < (\gamma_{Sphère/air} - \gamma_{Sphère/eau})/\gamma_{eau/air} < 1$ . Il est important de noter que la force de capillarité est suffisamment élevée pour éviter aux particules de quitter l'interface sous l'effet du mouvement Brownien. En effet, lors de l'étude de particules de latex à la surface de l'eau, Pieranski<sup>54</sup> observa que les particules piégées à l'interface n'en portaient plus alors que les particules dans le volume pouvaient se déplacer vers l'interface. A l'interface, de nombreuses interactions entre deux particules sont à considérer :

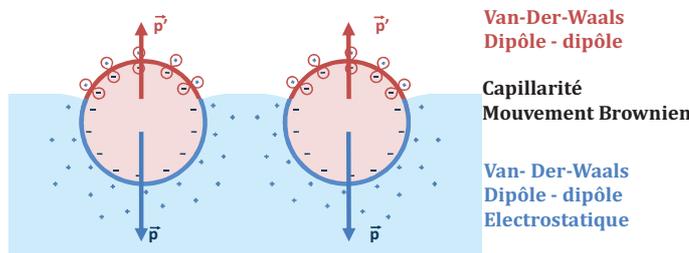


Figure 47 : Schéma récapitulatif des interactions entre deux particules à l'interface air-liquide

- Pour des particules volumineuses ou de densité suffisamment forte, la gravité et la poussée d'Archimède ne sont plus négligeables et la ligne de contact eau/sphère/air sera courbée. Cette déformation entraîne un déplacement de la loi d'équilibre de Young-Dupré et la courbure générée entre deux particules crée une nouvelle force dont l'expression résulte de la résolution de l'équation de Laplace. Chan et collaborateurs<sup>55</sup> ont développé des expressions permettant d'estimer la force de capillarité exercée entre deux particules à l'approche sphériques ou cylindriques de différentes tailles et montrèrent qu'elle peut être soit attractive soit répulsive. Ces résultats servent souvent de bases dans de nombreux travaux<sup>56-57-58-59-60</sup>. Même s'il s'avère que la force capillaire entre deux particules de petites tailles ( $\mu\text{m}$ ) est négligeable, elle ne l'est plus dans l'ensemble de la formation d'un film de particules car les agrégats formés deviennent suffisamment gros pour être influencés par la force de capillarité.
- Lorsque la particule est immergée dans l'eau, l'agent de surface (ou la surface de la particule) est souvent dissocié. Ainsi la présence d'un nuage de contre-ions engendre une répulsion électrostatique. Aveyard et collaborateurs<sup>61</sup> ont étudié l'influence de la concentration

en électrolyte sur l'organisation de billes de polystyrène chargées négativement. Ils montrent qu'à l'interface air-eau cette dernière a une forte influence.

- Si les particules sont suffisamment proches les forces attractives de Van der Waals entre les particules sont à prendre en compte. Williams et Berg<sup>62</sup> ont mis en avant la nécessité de tenir compte de l'asymétrie de la particule lors de l'évaluation des interactions de Van der Waals car la constante d'Hamaker est différente suivant le milieu ambiant. Les travaux considérant ces deux forces<sup>56-57-58</sup> utilisent différentes expressions basées sur la théorie de Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek (DLVO).

- Pieranski<sup>54</sup> mit en évidence la présence d'interactions répulsives à longue distance due à l'asymétrie de la particule piégée à l'interface : les interactions dipôle-dipôle (Figure 47). En effet la particule n'étant pas entièrement immergée, la résultante des dipôles présents entre la surface chargée de la particule et le nuage de contre-ions dans l'eau n'est pas nulle. Plus tard Robinson et Earnshaw<sup>63</sup> suivis de Martinez-Lopez et collaborateurs<sup>58</sup> ont étendu ce concept pour décrire les forces répulsives de la partie non immergée de la particule. Ils les justifient par la présence d'une certaine rugosité de surface empêchant un démouillage complet de la particule créant des dipôles à la surface non immergée donc, encore une fois à cause de l'asymétrie de la particule, la résultante n'est pas nulle.

### 3.2.2.2 FORMATION D'UN FILM DE PARTICULES SUR L'EAU

Les différentes isothermes de particules observées dans la littérature présentent toute une allure similaire (exemples sur Figure 48). Pour les faibles taux de compression, la pression de surface est quasiment nulle indiquant l'absence d'interaction entre les particules. Cela pourrait correspondre à la phase gaz observée pour les compressions de molécules. Dans un second temps, la pression de surface augmente brusquement reflétant la présence de fortes interactions entre particules et correspond à un état solide à l'interface. Puis si la compression est trop importante, le collapse est atteint.

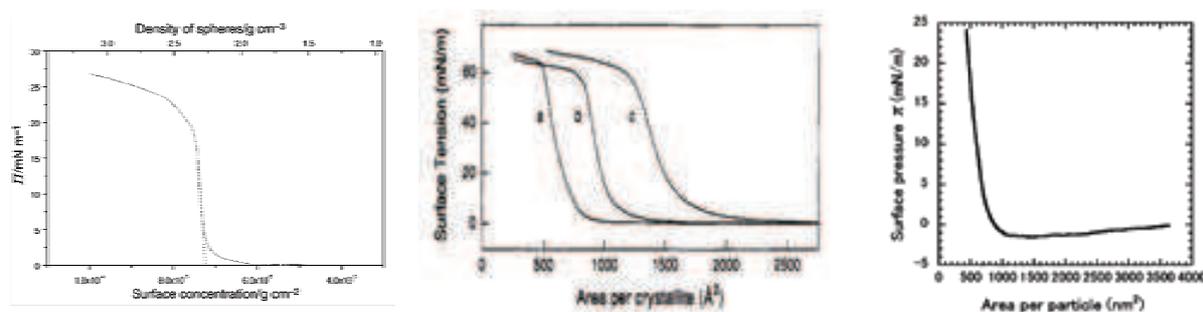


Figure 48 : Isothermes obtenues sur différents systèmes.  
 De gauche à Droite : Nanoparticules de SiO<sub>2</sub> de 530nm<sup>64</sup>  
 Nanocristaux de CdSe de a-25Å b-30Å et c-36 Å<sup>65</sup>  
 Nanoparticules d'or de 17nm<sup>66</sup>

Une fois déposées à la surface de l'eau, les particules ne sont pas réparties de façon uniforme mais forment des îlots<sup>67-68-69</sup> dont la structure interne semble être organisée<sup>70-66</sup> (Figure 49). Deux responsables de ce positionnement ressortent :

- Le flux d'évaporation du solvant d'épandage<sup>66</sup> entraîne le rapprochement des particules.
- Les forces attractives dues à une certaine hydrophobicité des particules<sup>70</sup> tendent à conserver le contact entre particules pour diminuer les interactions avec l'eau.

La taille de ces îlots va dépendre de l'hydrophobicité des particules, plus elles seront hydrophobes plus les îlots formés seront grands<sup>71</sup>. Les domaines formés sont répartis sur toute la surface et ne sont pas en interaction ce qui explique la pression de surface nulle malgré la présence de zones cristallines. La compression va permettre un rapprochement des îlots jusqu'à les mettre en contact et former un film continu (Figure 50) entre les barrières entraînant une augmentation brutale de la pression de surface<sup>72</sup>.

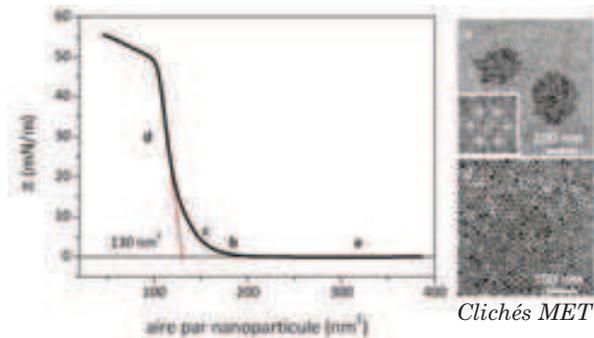


Figure 49 :

*Isotherme de compression de particules d'oxyde de fer + Clichés de microscopie à transmission à  $\pi=0\text{mN/m}$  (a) et à  $\pi=30\text{mN/m}$  (b) <sup>72</sup>*

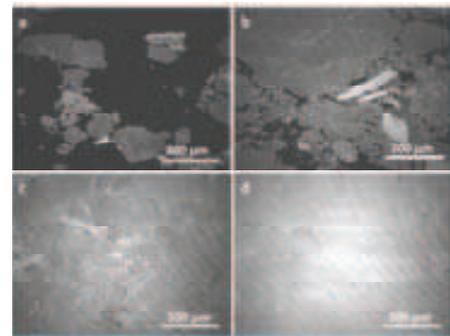


Figure 50 :

*Microscopie à angle de Brewster sur des particules d'oxydes de fer à :  $\pi=0\text{mN/m}$  (a) ;  $\pi=0,1\text{mN/m}$  (b) ;  $\pi=5\text{mN/m}$  (c) et  $\pi=30\text{mN/m}$  (d) <sup>72</sup>*

### 3.2.3 PARAMETRES AJUSTABLES

La préparation d'un film de particules nécessite de nombreuses étapes : préparation de la suspension de particules, épandage et compression des particules pour former les films de Langmuir et transfert de ce film sur un substrat. Dans cette partie nous présenterons les différents paramètres ajustables dans chacune de ces étapes à travers quelques exemples représentatifs.

#### 3.2.3.1 PREPARATION DE LA SOLUTION D'EPANDAGE

- MODIFICATION DE SURFACE DES PARTICULES

La chimie de surface des particules va jouer un rôle important sur leurs comportements : elle permet de modifier les différentes interactions entre particules. Dans la littérature, lors de la formation des films de Langmuir de particules de même nature, plusieurs fonctionnalités de surface sont utilisées. Des films de particules d'or ont été obtenus à partir de particules fonctionnalisées avec des alcane-thiols<sup>73-74</sup> ou des amines<sup>75</sup>. Des modifications de surface différentes ont été utilisées pour la formation de film de billes de silice : Szekere<sup>76</sup> ainsi que Van Duffel<sup>64</sup> utilisèrent le chlorure de [3-(triméthoxysilyle)-propyl] triméthylammonium, Bardosva<sup>77</sup> utilisa du 3-(triméthoxysilyle) propyl méthacrylate et Reculosa<sup>78</sup> étudia des films de Langmuir de silice fonctionnalisée avec de l'aminopropyltriéthoxysilane et de l'allyltriméthoxysilane. Tolnai<sup>71</sup> fit varier le taux d'hydrophobicité en contrôlant le taux de greffage de triméthylsilyle N,N-diméthylcarbamate. Ils observèrent que si les particules sont trop hydrophobes les interactions particule-particule deviennent très fortes. Le film est alors trop rigide et ne peut pas être homogène sur toute la surface. L'équipe de Huang<sup>66</sup> a aussi observé que les interactions hydrophobes limitent les réarrangements des patches à la surface de l'eau (étude faite sur des particules d'or).

Sur les images AFM de la Figure 51, il est possible de voir que non seulement une modification de surface trop hydrophobe entraîne la présence de trous au sein de la monocouche mais également que la formation de monocouche de particules trop hydrophiles n'est pas possible. Le choix de la modification de surface sera donc important pour obtenir des films de Langmuir homogènes.

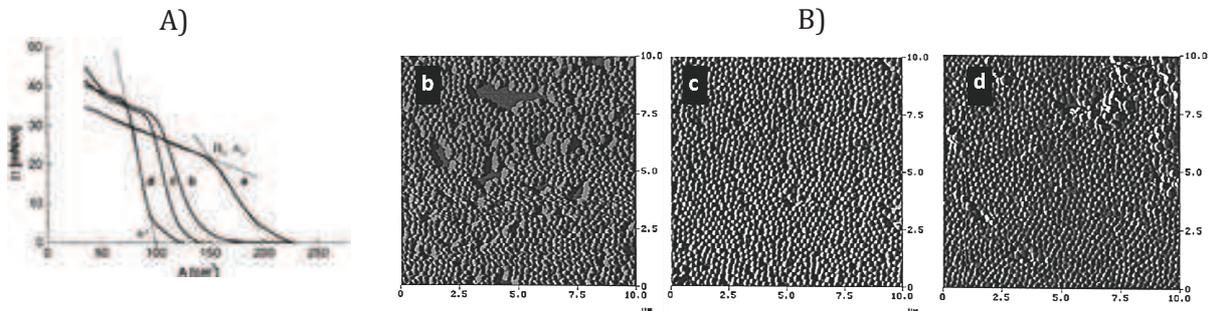


Figure 51 : Effet du degré d'hydrophobicité des particules (de plus en plus hydrophiles de a à d sur :  
A) l'isotherme de compression  
B) le film de Langmuir.<sup>71</sup>

- SOLVANT D'ÉPANDAGE

Plusieurs études ont montré que le solvant d'épandage avait une influence non négligeable sur l'organisation finale des films de nanoparticules. Le choix du solvant est crucial lors de préparation de la solution d'épandage :

- Le solvant doit être un bon dispersant pour les particules afin d'éviter leur agrégation avant la déposition sur l'interface de travail.
- Le solvant ne doit pas être miscible avec la sous-phase pour faciliter la déposition à l'interface et éviter de disperser les particules dans la sous-phase
- La volatilité du solvant d'épandage est un paramètre pour contrôler l'organisation spontanée des particules lors de son évaporation.

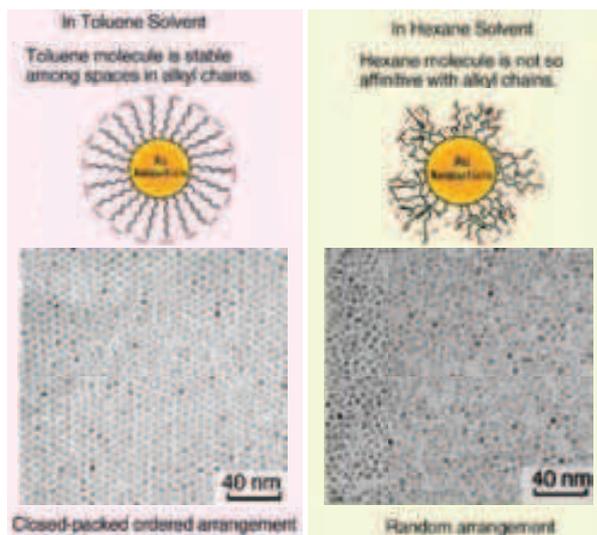


Figure 52 : Influence de la nature du solvant sur l'organisation de particules d'or.<sup>79</sup>

L'équipe de Pei<sup>79</sup> étudia l'organisation de particules d'or fonctionnalisées avec du dodecanethiol à l'interface air-eau en fonction du solvant d'épandage. Ils montrèrent que si le solvant avait de bonnes affinités avec la fonction de surface des particules, l'organisation était meilleure (Figure 52). Un peu plus tôt, l'équipe de Huang<sup>73</sup> avait proposé une étude similaire sur les vitesses d'évaporation. Elle observa qu'une évaporation lente du solvant laisse la possibilité aux particules de former des agrégats, voire de les faire coalescer, lors de l'augmentation de la concentration locale due à l'évaporation.

- CONCENTRATION ET QUANTITE DE PARTICULES UTILISEES

En 1998, l'équipe d'Horvölgyi<sup>80</sup> montra que la quantité de particules déposées sur l'eau influençait la mesure de la pression de surface (Figure 53). La pression du collapse est fortement diminuée avec l'augmentation du nombre de particules. Elle justifie ce comportement par la présence d'un gradient de pression le long du film : les particules ne sont pas soumises aux mêmes conditions à proximité des barrières où leur rapprochement est forcé, et loin des barrières. Nous aborderons plus en détails la problématique du gradient de pression dans le paragraphe suivant.

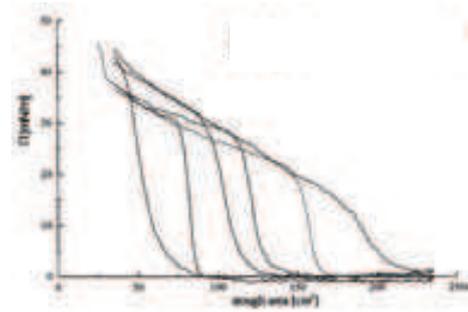


Figure 53 : Isotherme de compression pour différentes quantités de particules de silice de 10 µm : de gauche à droite : 31,5 - 42,5 - 63,7 - 74,4 - 85 - 106,2 mg<sup>80</sup>

Horvölgyi conclut qu'il est préférable d'utiliser une faible quantité de particules. Dans ce cas, les différents évènements sont tous à proximité de la zone de mesure, la mesure de pression de surface pourra être considérée comme effective.

Outre la quantité déposée, la concentration de la solution semble jouer un rôle important sur l'organisation des particules sur l'eau. Huang et al<sup>73</sup> ont observé qu'une solution diluée était plus favorable à la formation d'un film organisé.

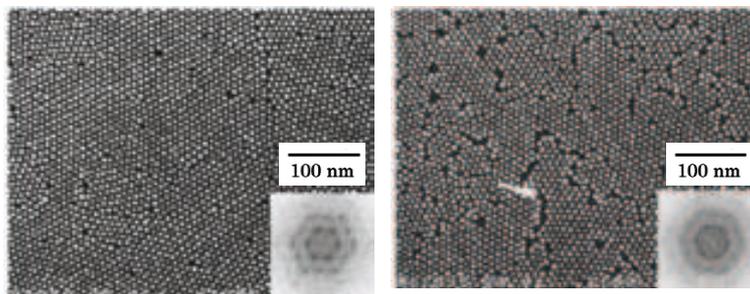


Figure 54 : Effet de la concentration en particules d'or dans la solution d'épandage sur l'organisation finale du film.<sup>73</sup>

A gauche : 0.06mg/mL

A droite : 0.6mg/mL

### 3.2.3.2 FORMATION DU FILM DE LANGMUIR

- APPAREILLAGE DE LANGMUIR-BLODGETT

Les études concernant l'influence des paramètres directement liés à la technique de Langmuir-Blodgett sont moins présentes dans la littérature mais ont néanmoins une importance capitale. Dans cette partie je présenterai essentiellement les travaux de Peng et Barnes<sup>81-82</sup>

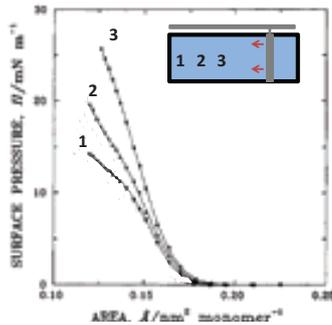


Figure 55 : Isothermes du PMMA de masse moléculaire  $461 \text{ kg.mol}^{-1}$  mesurée à trois emplacements de la cuve (issue de la publication de Peng et Barnes<sup>81</sup>).

En mesurant la pression de surface en trois emplacements de la cuve de plus en plus loin de son extrémité fixe, ils montrèrent qu'il existe un gradient de pression le long de l'axe de compression (Figure 55). La pression est plus élevée près de la zone de compression (c'est-à-dire là où le contact entre molécules est forcé) et l'écart est compris entre 5 et 15 mN/m selon le taux de compression. Ce gradient est plus marqué pour des polymères de haute masse molaire. Ils justifient donc la présence du gradient de pression par une diffusion lente des macromolécules à la surface de l'eau.

A proximité des barrières, le rapprochement entre les molécules est imposé par la compression. Si la diffusion des molécules est trop lente, la distance intermoléculaire sera plus longue pour des molécules éloignées des zones de compression. Ainsi, la pression de surface sera plus élevée aux alentours des barrières.

Peng et Barnes étudièrent l'influence de l'épandage, du mode de compression ou encore du mode de mesure de pression sur la formation de films de macromolécules dans le but de diminuer ce gradient de pression de surface. La présence d'un gradient de surface a aussi été observée sur des films de particules<sup>80</sup> et la lente diffusion des macromolécules à la surface de l'eau peut être transposée à une lente diffusion des particules à cause de leur taille.

#### - Mesure de la pression

La présence d'un gradient de pression de surface, qui semble inéluctable, interroge sur l'emplacement le plus juste pour mesurer la pression de surface qui sera considérée comme pression de surface effective du film.

Comme présenté précédemment (dans le paragraphe 3.2.3.1), Horvölgyi<sup>80</sup> proposa d'utiliser une faible quantité de particules et de placer la balance près de la zone de transfert. Peng et Barnes<sup>81</sup> montrèrent que l'orientation de la balance de Wilhelmy avait une légère influence sur la pression de surface. Le film formé peut entraîner, lors de son déplacement à la surface (dû à la compression), un mouvement de la balance qui peut fausser la mesure.

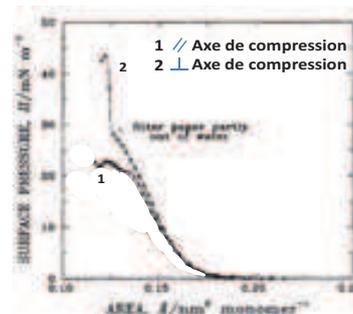


Figure 56 : Effet de l'orientation de la balance sur la compression d'un film de PMMA.<sup>81</sup>

#### - Épandage

Peng et Barnes<sup>82</sup> mirent en évidence que l'épandage permettait d'avoir une répartition des molécules homogène (ou non) sur toute la surface avant la compression et d'entraîner une diminution (ou non) du gradient de pression. Ils montrèrent qu'un épandage aléatoire à la surface de l'eau était plus favorable qu'un épandage localisé près des barrières de compression. En effet, à cause du faible déplacement des macromolécules à la surface de l'eau, il est bénéfique d'épandre sur toute la surface de la cuve pour avoir une répartition homogène des molécules (ou particules).

- Mode de compression

Il existe deux géométries de compression : la compression asymétrique, pour laquelle la cuve de Langmuir est constituée d'une seule barrière mobile et la compression symétrique pour laquelle la cuve de Langmuir possède deux barrières mobiles. Peng et Barnes<sup>82</sup>, observèrent qu'une compression symétrique permettait de modérer les inhomogénéités le long du film.

Néanmoins, ce qui va permettre une nette diminution des inhomogénéités au sein du film est le mode de compression : continue ou par paliers<sup>82</sup>. Une compression par paliers va induire une relaxation du film à chaque palier, c'est-à-dire donner le temps aux molécules de se déplacer à la surface de l'eau afin d'améliorer la qualité du film. Ceci se traduit par une diminution de la pression de surface.

Les deux auteurs mirent en évidence cette relaxation en mesurant l'évolution de la pression de surface au cours du temps pour un taux de compression fixe. Les mesures sont faites en deux points du film possédant une pression de surface initiale différente (à cause de la présence de gradient de pression le long du film).

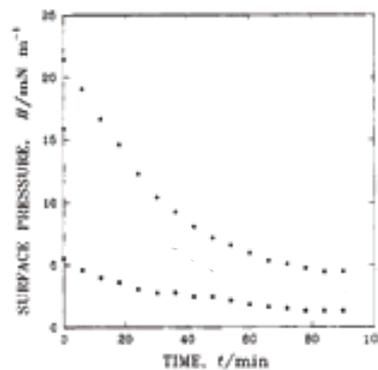


Figure 57 :

*Effet de la relaxation d'un film de PVS sur la pression de surface. Les points noirs représentent les pressions de surface en deux points de la cuve.<sup>82</sup>*

A la suite de cette étude, il est légitime de penser que la vitesse de compression aura un rôle important sur l'homogénéité du film. Si le film est comprimé trop rapidement, les molécules (ou dans notre cas les particules) n'ont pas le temps de se déplacer et de s'organiser correctement laissant place à un gradient de pression le long du film. En revanche, une compression suffisamment lente permet d'éviter, ou du moins de diminuer, cette création d'inhomogénéités.

• LA SOUS-PHASE

Les interactions entre particules à l'interface air/eau sont gouvernées par la chimie de surface des colloïdes. Il est possible de la contrôler en modifiant le pH de la sous-phase<sup>83</sup>. Certains agents de surface peuvent être ionisés en faisant varier le pH, donnant naissance à des interactions répulsives (électrostatique).

• AJOUT DE TENSIOACTIF

En plus de modifier la surface de la particule, il est possible d'ajouter une petite quantité de tensioactifs libres lors de la formation du film de Langmuir. Ceci peut permettre de contrôler les interactions entre particules en jouant sur les interactions présentes entre les tensioactifs et la chimie de surface des particules. Ainsi, Swami et al.<sup>75</sup> montrèrent que l'ajout d'octadécanol au sein de la couche rend le film plus stable à la surface de l'eau et facilite le transfert de la monocouche de particules d'or.

### 3.2.3.3 MODE DE TRANSFERT

Le transfert du film de Langmuir sur un substrat solide ne se limite pas à la méthode proposée par Katherine Blodgett (paragraphe 3.2.1.2). Différents modes de transfert (Figure 58) ont été mis au point pour contourner des difficultés de transfert telles que la rigidité d'un film ou encore le manque d'affinité entre le substrat et les particules (ou molécules).

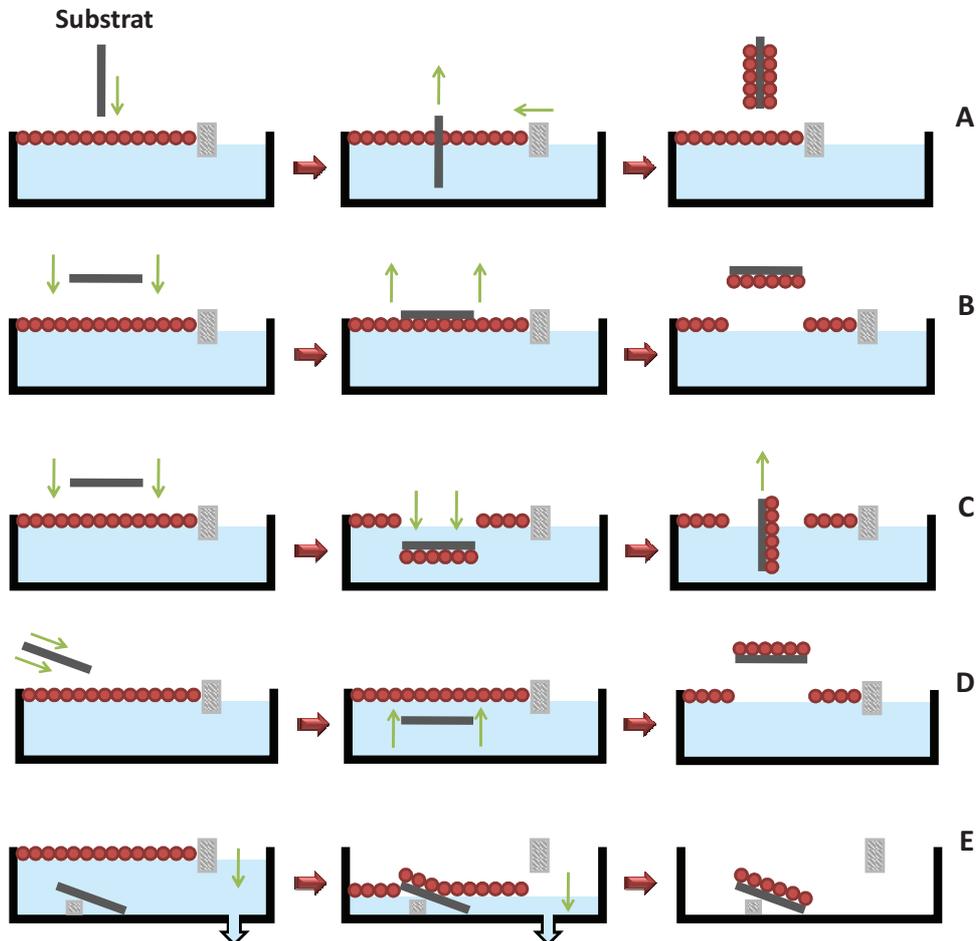


Figure 58 : Schéma représentant les différents modes de transfert.  
A- Blodgett \_ B- Schaefer \_ C- Schaefer plongé \_ D- cuillère \_ E- abaissement de surface

- TRANSFERT "BLODGETT" (FIGURE 58 – A)

La déposition verticale mise au point par Katherine Blodgett est sans doute le mode de transfert le plus utilisé. Dans le paragraphe 3.2.1.2, il a été mentionné que les vitesses d'immersion et d'émergence pouvaient contrôler l'architecture d'un film moléculaire multicouche. Lors du transfert de film de particules les vitesses de transfert jouent à nouveau un rôle important.

Lors de sa thèse sur l'étude de la formation de films de Langmuir de particules de silice, Stéphane Réculusa<sup>84</sup> observa qu'une immersion lente du substrat pouvait entraîner la re-déposition des particules présentes sur le substrat et suggéra de travailler avec une vitesse d'immersion rapide. D'autres auteurs<sup>76-64</sup> travaillent avec un transfert lors de l'émergence. Dans certain cas (ex : film rigide), l'immersion est évitée en plaçant le substrat dans la sous-phase avant même d'avoir épandu les particules<sup>69-85-73</sup>. Cette manœuvre permet d'éviter de détruire le film de particules lors de l'immersion du substrat, du moins pour le premier transfert.

Stéphane Réculusa constata également que la nature du substrat avait une influence majeure sur la qualité du dépôt : après avoir testé le transfert sur des substrats de différentes natures, il conclut que le mouillage du substrat par la sous-phase semblait être un critère indispensable à la déposition.

Tsai et Lee<sup>86</sup> ont pris le parti inverse et ont transférer des nanoparticules d'or (hydrophobes) sur des grilles carbonées de microscopie électronique à transmission (hydrophobes) en immersion. Il faut néanmoins préciser qu'ils se sont limité à la déposition d'une seule couche et que leurs substrats sont petits (quelques mm<sup>2</sup>)

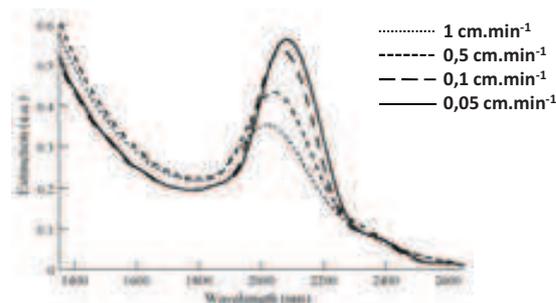


Figure 59 : Effet de la vitesse d'émersion du substrat sur le dépôt (spectre de transmission avec présence du pic de Bragg)

Massé et al<sup>87</sup> étudièrent l'influence de la vitesse d'émersion sur la qualité des cristaux colloïdaux obtenus. Pour cela ils comparèrent l'allure des pics de Bragg (reflets de l'organisation des particules) sur les spectres de transmission effectués sur quatre échantillons élaborés avec des vitesses de transfert différentes. Ils montrèrent ainsi que plus la vitesse d'émersion est lente, meilleure est l'organisation des particules.

- TRANSFERT "SCHAEFER" (FIGURE 58 – B)

En 1938, Langmuir et Schaefer<sup>88</sup> observèrent que la technique de transfert Blodgett n'est pas la seule manière possible de transférer un film de molécules. Dans leurs expériences, un substrat est abaissé quasi parallèlement à la surface du film. Une fois que ce dernier est en contact avec les molécules, il est élevé soulevant avec lui le film de molécules. Ils remarquèrent que dans certains cas ce mode de transfert était plus efficace que la déposition verticale. En effet, l'absence d'immersion et d'émersion va préserver le film d'une éventuelle rupture, notamment lorsque le film est rigide, due à sa déformation lors de la création de ménisque.

Le transfert horizontal, nommé à la suite de cette publication "transfert Schaefer", est largement utilisé dans la littérature<sup>74-89-90</sup> même s'il permet de déposer uniquement une couche. Bardosova<sup>77</sup> et al combinèrent le mode de transfert Blodgett à celui proposé par Schaefer : une première couche de particules de silice est déposée suivant le protocole de Schaefer, les couches suivantes sont ensuite déposées par Blodgett lors de l'émersion du substrat.

Afin de favoriser le départ des particules de l'interface eau/air, ce mode de déposition nécessite une grande affinité entre ces dernières et le substrat. De plus, une approche parfaitement parallèle et un arrêt du substrat suffisamment proche de la surface peut s'avérer difficile à mettre en œuvre. Pour faciliter la déposition des particules (choix du substrat et instrumentation), différentes voies de transfert, inspirées de la déposition horizontale, ont été proposées.

- TRANSFERT "SCHAEFER PLONGE" (FIGURE 58 – C)

Dans le mode déposition mis au point par Langmuir et Schaefer, la remontée parallèle du substrat, peut engendrer une déformation de la surface en entraînant l'eau (par capillarité) en plus des particules. L'eau alors déposée peut déformer le film. Brown et collaborateurs<sup>91</sup>

proposèrent une légère modification de transfert horizontal qui permet notamment d'éviter ce phénomène. Le substrat est approché parallèlement à la surface de Langmuir jusqu'au contact avec les particules puis est immergé dans la sous-phase, toujours parallèlement à la surface, forçant la déposition des particules puis il est retiré perpendiculairement à la surface. Pour ce faire, ils utilisèrent un substrat hydrophobe (grille de microscope électronique à transmission en carbone) pour transférer des particules hydrophobes (nanoparticules d'or fonctionnalisées avec du dodécane-thiol). Il semble donc important d'avoir de fortes interactions entre le substrat et les particules.

- TRANSFERT "CUILLERE" (FIGURE 58 - D)

Li et son équipe<sup>92</sup>, présentèrent une méthode de transfert horizontal permettant de déposer des particules de natures différentes sur n'importe quel substrat. Pour cela, le transfert ne se fait pas par simple contact entre les particules et le substrat : le substrat est immergé dans la sous-phase avec un angle de 5 à 10° puis est retiré doucement soulevant ainsi les particules de la surface. Conserver un angle minime rend plus favorable la déposition du film de particules. Ce mode de transfert est surtout utilisé<sup>93</sup> pour le transfert d'organisation spontanée sur une interface (pas de compression).

- TRANSFERT "ABAISSEMENT DE SURFACE" (FIGURE 58 - E)

Zasadzinski et al.<sup>94</sup> exposèrent une adaptation du transfert de Schaefer : le Schaefer inverse. Le substrat est placé dans la sous-phase avant l'épandage des molécules. Une fois la couche de Langmuir formée, la sous-phase est lentement aspirée afin d'abaisser doucement la surface jusqu'au substrat pour y déposer le film. Initialement cette méthode de transfert permettait d'étudier au même emplacement un film de molécules à la surface de l'eau et un fois déposées sur substrat. Plus récemment, dans le cas d'une expérience de Langmuir sur des particules, Weekes<sup>95</sup>, suivi de Vogel<sup>96</sup>, réutilisèrent ce procédé qui permet un bon transfert de monocouches rigides. Vogel et al. suggérèrent de sécher le substrat avec un angle de 45° pour faciliter l'évaporation de la sous-phase (dans leur cas, de l'eau).

## 4 CONCLUSION

Ce chapitre nous a permis de présenter le contexte de la thèse : les métamatériaux. Ce sont des composites artificiels, constitués de résonateurs et ayant des propriétés n'existant pas à l'état naturel. Nous travaillerons sur la fabrication de métamatériaux optiques constitués de nanoparticules métalliques (d'or ou d'argent) jouant le rôle de résonateurs grâce à la présence de la résonance plasmon. Nous avons vu que cette résonance dépendait essentiellement de la nature du métal utilisé, de la taille des particules et de leur environnement. Ces particules seront assemblées par la technique de Langmuir-Blodgett. Un grand nombre de paramètres doivent être pris en compte afin d'obtenir des films de particules organisées avec cette technique ; aussi bien lors de la préparation des particules que lors du transfert des films de Langmuir ou encore pour la compression de billes à la surface de l'eau. Les caractérisations optiques des matériaux obtenus seront traitées en se basant sur les différentes lois de mélange permettant de décrire les propriétés optiques d'un matériau composite présentées dans ce chapitre.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Smith, D. R., Padilla, W. J., Vier, D. C., Nemat-Nasser, S. C. & Schultz, S. Composite Medium with Simultaneously Negative Permeability and Permittivity. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 4184–4187 (2000).
2. Sihvola, A. Metamaterials in electromagnetics. *Metamaterials* **1**, 2–11 (2007).
3. Pendry, J. Negative refraction. *Contemporary Physics* **45**, 191–202 (2004).
4. Veselago, V. G. The electrodynamics of substances with simultaneously negative value of electrical permittivity and magnetic permeability. *Soviet Physics Uspekhi* (1968).
5. Pendry, J. B., Holden, A. J., Robbins, D. J. & Stewart, W. J. Magnetism from conductors and enhanced nonlinear phenomena. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques* **47**, 2075–2084 (1999).
6. Shelby, R. A., Smith, D. R. & Schultz, S. Experimental Verification of a Negative Index of Refraction. *Science* **292**, 77–79 (2001).
7. Pendry, J. B. Negative Refraction Makes a Perfect Lens. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3966–3969 (2000).
8. Fang, N., Lee, H., Sun, C. & Zhang, X. Sub-Diffraction-Limited Optical Imaging with a Silver Superlens. *Science* **308**, 534–537 (2005).
9. Belov, P. A. & Hao, Y. Subwavelength imaging at optical frequencies using a transmission device formed by a periodic layered metal-dielectric structure operating in the canalization regime. *Phys. Rev. B* **73**, 113110 (2006).
10. Simovski, C. R., Viitanen, A. J. & Tretyakov, S. A. Resonator mode in chains of silver spheres and its possible application. *Phys. Rev. E* **72**, 066606 (2005).
11. Belov, P. A. & Silveirinha, M. G. Resolution of subwavelength transmission devices formed by a wire medium. *Phys. Rev. E* **73**, 056607 (2006).
12. Pendry, J. B., Schurig, D. & Smith, D. R. Controlling Electromagnetic Fields. *Science* **312**, 1780–1782 (2006).
13. Schurig, D. *et al.* Metamaterial Electromagnetic Cloak at Microwave Frequencies. *Science* **314**, 977–980 (2006).
14. Soukoulis, C. M. & Wegener, M. Past achievements and future challenges in the development of three-dimensional photonic metamaterials. *Nature Photonics* (2011).
15. Israelachvili, J. *Intermolecular and surface forces*. (Academic Press, 1991).
16. Shalaev, V. M. *et al.* Negative index of refraction in optical metamaterials. *Opt. Lett.* **30**, 3356–3358 (2005).
17. Simovski, C. R. & Tretyakov, S. A. Model of isotropic resonant magnetism in the visible range based on core-shell clusters. *Phys. Rev. B* **79**, 045111 (2009).
18. Alù, A., Salandrino, A. & Engheta, N. Negative effective permeability and left-handed materials at optical frequencies. *Opt. Express* **14**, 1557–1567 (2006).
19. Enoch, S., Tayeb, G., Sabouroux, P., Guérin, N. & Vincent, P. A Metamaterial for Directive Emission. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 213902 (2002).
20. Alù, A., Silveirinha, M. G., Salandrino, A. & Engheta, N. Epsilon-near-zero metamaterials and electromagnetic sources: Tailoring the radiation phase pattern. *Phys. Rev. B* **75**, 155410 (2007).

21. Silveirinha, M. G. & Engheta, N. Theory of supercoupling, squeezing wave energy, and field confinement in narrow channels and tight bends using  $\epsilon$  near-zero metamaterials. *Phys. Rev. B* **76**, 245109 (2007).
22. Engheta, N. Circuits with Light at Nanoscales: Optical Nanocircuits Inspired by Metamaterials. *Science* **317**, 1698–1702 (2007).
23. Bohren, F. G. & Huffman, R. D. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. (Wiley-Interscience, 1983).
24. Park, S. Y. & Stroud, D. Surface-plasmon dispersion relations in chains of metallic nanoparticles: An exact quasistatic calculation. *Phys. Rev. B* **69**, 125418 (2004).
25. Aden, A. L. & Kerker, M. Scattering of Electromagnetic Waves from Two Concentric Spheres. *Journal of Applied Physics* **22**, 1242–1246 (1951).
26. Fernández-López, C. *et al.* Highly Controlled Silica Coating of PEG-Capped Metal Nanoparticles and Preparation of SERS-Encoded Particles. *Langmuir* **25**, 13894–13899 (2009).
27. Link, S. & El-Sayed, M. A. Size and Temperature Dependence of the Plasmon Absorption of Colloidal Gold Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* **103**, 4212–4217 (1999).
28. Myroshnychenko, V. *et al.* Modelling the optical response of gold nanoparticles. *Chemical Society Reviews* **37**, 1792 (2008).
29. Chen, H., Kou, X., Yang, Z., Ni, W. & Wang, J. Shape- and Size-Dependent Refractive Index Sensitivity of Gold Nanoparticles. *Langmuir* **24**, 5233–5237 (2008).
30. Pastoriza-Santos, I., Sánchez-Iglesias, A., García de Abajo, F. J. & Liz-Marzán, L. M. Environmental Optical Sensitivity of Gold Nanodecahedra. *Advanced Functional Materials* **17**, 1443–1450 (2007).
31. Liz-Marzán, L. M., Giersig, M. & Mulvaney, P. Synthesis of Nanosized Gold–Silica Core–Shell Particles. *Langmuir* **12**, 4329–4335 (1996).
32. Prodan, E., Radloff, C., Halas, N. J. & Nordlander, P. A Hybridization Model for the Plasmon Response of Complex Nanostructures. *Science* **302**, 419–422 (2003).
33. Sheikholeslami, S., Jun, Y., Jain, P. K. & Alivisatos, A. P. Coupling of Optical Resonances in a Compositionally Asymmetric Plasmonic Nanoparticle Dimer. *Nano Lett.* **10**, 2655–2660 (2010).
34. Zhao, L., Kelly, K. L. & Schatz, G. C. The Extinction Spectra of Silver Nanoparticle Arrays: Influence of Array Structure on Plasmon Resonance Wavelength and Width. *J. Phys. Chem. B* **107**, 7343–7350 (2003).
35. Liu, Z., Lee, H., Xiong, Y., Sun, C. & Zhang, X. Far-Field Optical Hyperlens Magnifying Sub-Diffraction-Limited Objects. *Science* **315**, 1686–1686 (2007).
36. Zou, S., Janel, N. & Schatz, G. C. Silver nanoparticle array structures that produce remarkably narrow plasmon lineshapes. *The Journal of Chemical Physics* **120**, 10871–10875 (2004).
37. García-Santamaría, F., Salgueiriño-Maceira, V., López, C. & Liz-Marzán, L. M. Synthetic Opals Based on Silica-Coated Gold Nanoparticles. *Langmuir* **18**, 4519–4522 (2002).
38. Mayoral, R. *et al.* 3D Long-range ordering in ein SiO<sub>2</sub> submicrometer-sphere sintered superstructure. *Advanced Materials* **9**, 257–260 (1997).
39. Míguez, H. *et al.* Evidence of FCC Crystallization of SiO<sub>2</sub> Nanospheres. *Langmuir* **13**, 6009–6011 (1997).
40. Holgado, M. *et al.* Electrophoretic Deposition To Control Artificial Opal Growth. *Langmuir* **15**, 4701–4704 (1999).

41. Rogach, A. L., Kotov, N. A., Koktysh, D. S., Ostrander, J. W. & Ragoisha, G. A. Electrophoretic Deposition of Latex-Based 3D Colloidal Photonic Crystals: A Technique for Rapid Production of High-Quality Opals. *Chem. Mater.* **12**, 2721–2726 (2000).
42. Denkov, N. D. *et al.* Two-dimensional crystallization. *Nature* **361**, 26 (1993).
43. Jiang, P., Bertone, J. F., Hwang, K. S. & Colvin, V. L. Single-Crystal Colloidal Multilayers of Controlled Thickness. *Chemistry of Materials* **11**, 2132–2140 (1999).
44. Dimitrov, A. S. & Nagayama, K. Continuous Convective Assembling of Fine Particles into Two-Dimensional Arrays on Solid Surfaces. *Langmuir* **12**, 1303–1311 (1996).
45. Motte, L., Billoudet, F., Thiaudière, D., Naudon, A. & Pileni, M.-P. Characterization of Ordered 3D Arrays of Ag<sub>2</sub>S Nanocrystallites. *Journal de Physique III* **7**, 11 (1997).
46. Yan, Q., Zhou, Z. & Zhao, X. S. Inward-Growing Self-Assembly of Colloidal Crystal Films on Horizontal Substrates. *Langmuir* **21**, 3158–3164 (2005).
47. Lange, B., Fleischhaker, F. & Zentel, R. Chemical Approach to Functional Artificial Opals. *Macromolecular Rapid Communications* **28**, 1291–1311 (2007).
48. Vlasov, Y. A., Bo, X.-Z., Sturm, J. C. & Norris, D. J. On-chip natural assembly of silicon photonic bandgap crystals. *Nature* **414**, 289–293 (2001).
49. Mihi, A., Ocaña, M. & Míguez, H. Oriented Colloidal-Crystal Thin Films by Spin-Coating Microspheres Dispersed in Volatile Media. *Advanced Materials* **18**, 2244–2249 (2006).
50. Jiang, P. & McFarland, M. J. Large-Scale Fabrication of Wafer-Size Colloidal Crystals, Macroporous Polymers and Nanocomposites by Spin-Coating. *Journal of the American Chemical Society* **126**, 13778–13786 (2004).
51. Langmuir, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. II Liquids. *Journal of the American Chemical Society* **39**, 1848–1906 (1917).
52. Blodgett, K. B. Monomolecular films of fatty acids on glass. *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 495 (1934).
53. Blodgett, K. B. Films Built by Depositing Successive Monomolecular Layers on a Solid Surface. *Journal of the American Chemical Society* **57**, 1007–1022 (1935).
54. Pieranski, P. Two-Dimensional Interfacial Colloidal Crystals. *Phys. Rev. Lett.* **45**, 569–572 (1980).
55. Chan, D. ., Henry jr., J. . & White, L. . The interaction of colloidal particles collected at fluid interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science* **79**, 410–418 (1981).
56. Vincze, A., Agod, A., Kertész, J., Zrínyi, M. & Hórvölgyi, Z. Aggregation kinetics in two dimensions: Real experiments and computer simulations. *The Journal of Chemical Physics* **114**, 520–529 (2001).
57. Onoda, G. Y. Direct observation of two-dimensional, dynamic clustering and ordering with colloids. *Phys. Rev. Lett.* **55**, 226–229 (1985).
58. Martínez-López, F., Cabrerizo-Vilchez, M. A. & Hidalgo-Álvarez, R. Colloidal Interaction at the Air–Liquid Interface. *Journal of Colloid and Interface Science* **232**, 303–310 (2000).
59. Paunov, V. N., Kralchevsky, P. A., Denkov, N. D. & Nagayama, K. Lateral Capillary Forces between Floating Submillimeter Particles. *Journal of Colloid and Interface Science* **157**, 100–112 (1993).
60. Domínguez, A., Oettel, M. & Dietrich, S. Theory of capillary-induced interactions beyond the superposition approximation. *The Journal of Chemical Physics* **127**, 204706–204706–17 (2007).

61. Aveyard, R., Clint, J. H., Nees, D. & Paunov, V. N. Compression and Structure of Monolayers of Charged Latex Particles at Air/Water and Octane/Water Interfaces. *Langmuir* **16**, 1969–1979 (2000).
62. Williams, D. F. & Berg, J. C. The aggregation of colloidal particles at the air-water interface. *Journal of Colloid and Interface Science* **152**, 218–229 (1992).
63. Robinson, D. J. & Earnshaw, J. C. Initiation of aggregation in colloidal particle monolayers. *Langmuir* **9**, 1436–1438 (1993).
64. Duffel, B. van, Ras, R. H. A., Schryver, F. C. D. & Schoonheydt, R. A. Langmuir–Blodgett deposition and optical diffraction of two-dimensional opal. *J. Mater. Chem.* **11**, 3333–3336 (2001).
65. Dabbousi, B. O., Murray, C. B., Rubner, M. F. & Bawendi, M. G. Langmuir-Blodgett Manipulation of Size-Selected CdSe Nanocrystallites. *Chemistry of Materials* **6**, 216–219 (1994).
66. Huang, S., Tsutsui, G., Sakaue, H., Shingubara, S. & Takahagi, T. Formation of a large-scale Langmuir–Blodgett monolayer of alkanethiol-encapsulated gold particles. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* **19**, 115 (2001).
67. Tolnai, G. *et al.* Evidence for Secondary Minimum Flocculation of Stöber Silica Nanoparticles at the Air–Water Interface: Film Balance Investigations and Computer Simulations. *J. Phys. Chem. B* **107**, 11109–11116 (2003).
68. Lee, D. K., Kim, Y. H., Kang, Y. S. & Stroeve, P. Preparation of a Vast CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Magnetic Monolayer by Langmuir–Blodgett Technique. *The Journal of Physical Chemistry B* **109**, 14939–14944 (2005).
69. Deák, A. *et al.* Nanostructured silica Langmuir–Blodgett films with antireflective properties prepared on glass substrates. *Thin Solid Films* **484**, 310–317 (2005).
70. Pauly, M. *et al.* Large 2D monolayer assemblies of iron oxide nanocrystals by the Langmuir-Blodgett technique. *Superlattices and Microstructures* **46**, 195–204 (2009).
71. Tolnai, G. *et al.* Preparation and Characterization of Surface-Modified Silica-Nanoparticles. *Langmuir* **17**, 2683–2687 (2001).
72. Pauly, M. *Structuration de nanoparticules magnétiques d'oxydes de fer en films et étude de leurs propriétés magnétiques et de magnéto-transport.* (Thèse, Université de Strasbourg, 2010).
73. Huang, S., Tsutsui, G., Sakaue, H., Shingubara, S. & Takahagi, T. Experimental conditions for a highly ordered monolayer of gold nanoparticles fabricated by the Langmuir–Blodgett method. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* **19**, 2045 (2001).
74. Santhanam, V., Liu, J., Agarwal, R. & Andres, R. P. Self-Assembly of Uniform Monolayer Arrays of Nanoparticles. *Langmuir* **19**, 7881–7887 (2003).
75. Swami, A., Kumar, A., Selvakannan, P., Mandal, S. & Sastry, M. Langmuir–Blodgett films of laurylamine-modified hydrophobic gold nanoparticles organized at the air–water interface. *Journal of Colloid and Interface Science* **260**, 367–373 (2003).
76. Szekeres, M. *et al.* Ordering and optical properties of monolayers and multilayers of silica spheres deposited by the Langmuir-Blodgett method. *J. Mater. Chem.* **12**, 3268–3274 (2002).
77. Bardosova, M. *et al.* Synthetic opals made by the Langmuir-Blodgett method. *Thin Solid Films* **437**, 276–279 (2003).
78. Reculosa, S., Massé, P. & Ravaine, S. Three-dimensional colloidal crystals with a well-defined architecture. *Journal of Colloid and Interface Science* **279**, 471–478 (2004).

79. Pei, L., Mori, K. & Adachi, M. Investigation on arrangement and fusion behaviors of gold nanoparticles at the air/water interface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **281**, 44–50 (2006).
80. Máté, M., Fendler, J. H., Ramsden, J. J., Szalma, J. & Hórvölgyi, Z. Eliminating surface pressure gradient effects in contact angle determination of nano- and microparticles using a film balance. *Langmuir* **14**, 6501–6504 (1998).
81. Peng, J. B. & Barnes, G. T. Surface-pressure gradients in monolayers of poly(methyl methacrylate). *Langmuir* **7**, 1749–1754 (1991).
82. Peng, J. B. & Barnes, G. T. Surface pressure gradients formed during the compression of poly(vinyl stearate) monolayers. *Langmuir* **6**, 578–582 (1990).
83. Fulda, K.-U. & Tieke, B. Monolayers of mono- and bidisperse spherical polymer particles at the air/water interface and Langmuir-Blodgett layers on solid substrates. *Supramolecular Science* **4**, 265–273 (1997).
84. Reculosa, S. *Synthèse de matériaux d'architecture contrôlée à base de silice colloïdale*. (Thèse, Université de Bordeaux1, 2004).
85. Nagy, L. N. *et al.* Complex Langmuir–Blodgett Films of SiO<sub>2</sub> and ZnO Nanoparticles with Advantageous Optical and Photocatalytical Properties. *Langmuir* **24**, 12575–12580 (2008).
86. Tsai, H.-J. & Lee, Y.-L. Manipulation ordered and close-packed nanoparticle monolayers at air/liquid interface coupling Langmuir-Blodgett and self-assembly techniques. *Soft Matter* **5**, 2962 (2009).
87. Massé, P., Reculosa, S. & Ravaine, S. Elaboration of photonic crystal heterostructures by the Langmuir-Blodgett method. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **284-285**, 229–233 (2006).
88. Langmuir, I. & Schaefer, V. J. Activities of Urease and Pepsin Monolayers. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 1351–1360 (1938).
89. Huang, S., Minami, K., Sakaue, H., Shingubara, S. & Takahagi, T. Effects of the Surface Pressure on the Formation of Langmuir–Blodgett Monolayer of Nanoparticles. *Langmuir* **20**, 2274–2276 (2004).
90. Kim, F., Kwan, S., Akana, J. & Yang, P. Langmuir–Blodgett Nanorod Assembly. *Journal of the American Chemical Society* **123**, 4360–4361 (2001).
91. Brown, J. J., Porter, J. A., Daghlian, C. P. & Gibson, U. J. Ordered Arrays of Amphiphilic Gold Nanoparticles in Langmuir Monolayers. *Langmuir* **17**, 7966–7969 (2001).
92. Li, Y., Huang, W. & Sun, S. A Universal Approach for the Self-Assembly of Hydrophilic Nanoparticles into Ordered Monolayer Films at a Toluene/Water Interface. *Angewandte Chemie International Edition* **45**, 2537–2539 (2006).
93. Vogel, N., Goerres, S., Landfester, K. & Weiss, C. K. A Convenient Method to Produce Close- and Non-close-Packed Monolayers using Direct Assembly at the Air–Water Interface and Subsequent Plasma-Induced Size Reduction. *Macromolecular Chemistry and Physics* **212**, 1719–1734 (2011).
94. Lee, K. Y. C. *et al.* Apparatus for the Continuous Monitoring of Surface Morphology via Fluorescence Microscopy during Monolayer Transfer to Substrates. *Langmuir* **14**, 2567–2572 (1998).
95. Weekes, S. M., Ogrin, F. Y., Murray, W. A. & Keatley, P. S. Macroscopic Arrays of Magnetic Nanostructures from Self-Assembled Nanosphere Templates. *Langmuir* **23**, 1057–1060 (2006).

96. Vogel, N., De Viguerie, L., Jonas, U., Weiss, C. K. & Landfester, K. Wafer-Scale Fabrication of Ordered Binary Colloidal Monolayers with Adjustable Stoichiometries. *Advanced Functional Materials* **21**, 3064–3073 (2011).

## Chapitre II :

### Synthèses des différentes nanoparticules

---

La fabrication de films organisés de nanoparticules nécessite l'utilisation de particules monodisperses en taille et en forme. De plus, elles doivent être suffisamment petites pour être des bons résonateurs pour la fabrication de métamatériaux mais suffisamment grosses pour permettre l'élaboration de matériau par Langmuir-Blodgett à grande échelle (Chapitre III). Leurs tailles seront de l'ordre de la centaine de nanomètres. Ce chapitre va être consacré aux synthèses des différentes particules utilisées pour l'élaboration de composite métal/diélectrique.

#### SOMMAIRE

<b>1</b>	<b>Particules de silice</b> .....	<b>57</b>
1.1	Procédé sol-gel et silice colloïdale.....	57
1.1.1	<i>Le procédé sol-gel</i> .....	57
1.1.2	<i>La silice colloïdale</i> .....	58
1.2	Synthèse des particules.....	59
<b>2</b>	<b>Particules métalliques</b> .....	<b>62</b>
2.1	Particules d'or.....	62
2.1.1	<i>Introduction</i> .....	62
2.1.2	<i>Synthèse des particules d'or-germes</i> .....	63
2.1.3	<i>Croissance des particules d'or</i> .....	66
2.2	Les nanoparticules d'argent.....	70
2.2.1	<i>Introduction</i> .....	70
2.2.2	<i>Synthèse des particules d'argent</i> .....	72
<b>3</b>	<b>Encapsulation des particules métalliques</b> .....	<b>74</b>
3.1	Introduction.....	74
3.2	Encapsulation des nanoparticules d'or.....	76
3.2.1	<i>Au NP issues de la voie citrate</i> .....	76
3.2.2	<i>AU NP issues de la voie CTAB</i> .....	76
3.3	Encapsulation des nanoparticules d'argent.....	79
3.3.1	<i>Croissance directe : écorce fine</i> .....	79
3.3.2	<i>Ensemencement : écorce épaisse</i> .....	80
<b>4</b>	<b>Caractérisation optique des particules en suspension</b> .....	<b>82</b>
4.1	Caractérisation des particules d'or.....	82
4.1.1	<i>Particules d'or voie CTAB</i> .....	82
4.1.2	<i>Particules d'or voie citrate</i> .....	83
4.2	Caractérisation des particules d'argent.....	83
4.2.1	<i>Simulations avec les données de Johnson &amp; Christy et Palik</i> .....	83
4.2.2	<i>Modèle de Drude ajusté sur les particules d'argent</i> .....	85
<b>5</b>	<b>Conclusion</b> .....	<b>87</b>



# 1 PARTICULES DE SILICE

## 1.1 PROCÉDE SOL-GEL ET SILICE COLLOÏDALE

### 1.1.1 LE PROCÉDE SOL-GEL

Le procédé sol-gel est une alternative aux procédés à haute température pour l'obtention des verres et céramiques. Il est aussi nommé chimie douce puisque la formation de ces matériaux se fait via une réaction chimique dans des conditions de pression et de température proches de l'ambiante.

Le terme sol-gel correspond à l'abréviation "solution-gélification". En effet, la synthèse sol-gel démarre avec une solution de précurseurs moléculaires qui vont réagir et former un matériau par le procédé de gélification (hydrolyse-condensation). Deux voies de synthèse sol-gel se distinguent dès la préparation de la solution : la voie organique où les précurseurs sont généralement des alkoxydes métalliques et la voie inorganique où les précurseurs sont des sels métalliques. Par la suite, nous parlerons uniquement de la voie métallo-organique puisque c'est celle que nous utiliserons.

Les alkoxydes sont généralement de la forme  $M(OR)_4$  où M désigne l'atome métallique (Si, Ti...) et R une chaîne alkyle. La réaction sol-gel se décompose en deux étapes : l'hydrolyse et la condensation.

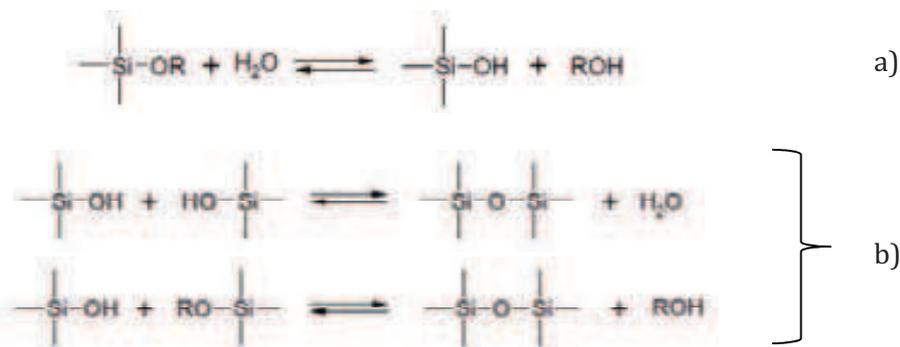


Figure 1 : Exemple de réaction sol-gel sur un alkoxyde silane: a) hydrolyse b) condensation.

L'hydrolyse va amorcer la réaction en générant des acides siliciques (dans le cas de formation de silice, mais le mécanisme est transposable à d'autres alkoxydes). Ces derniers vont alors réagir ensemble ou avec un groupement alkoxyde si l'hydrolyse n'est pas terminée. C'est l'étape de condensation. La création successive de liaisons Si-O-Si va permettre la formation de macromolécules jusqu'à l'obtention d'un réseau tridimensionnel (exemple : la silice est formée d'un réseau de tétraèdres).

La compétition entre l'hydrolyse et la condensation va conditionner la structure finale de la silice formée. Il est possible de contrôler les cinétiques de chacune des réactions en jouant sur les conditions expérimentales : nature de la chaîne alkyle R, solvant, rapport des concentrations eau/alkoxyde, température...

La formation de silice par voie sol-gel apparait comme un excellent moyen pour contrôler sa morphologie finale (Figure 2). Par la suite nous nous intéresserons à la formation de nanoparticules de silice par voie sol gel : encadré rouge sur la Figure 2.

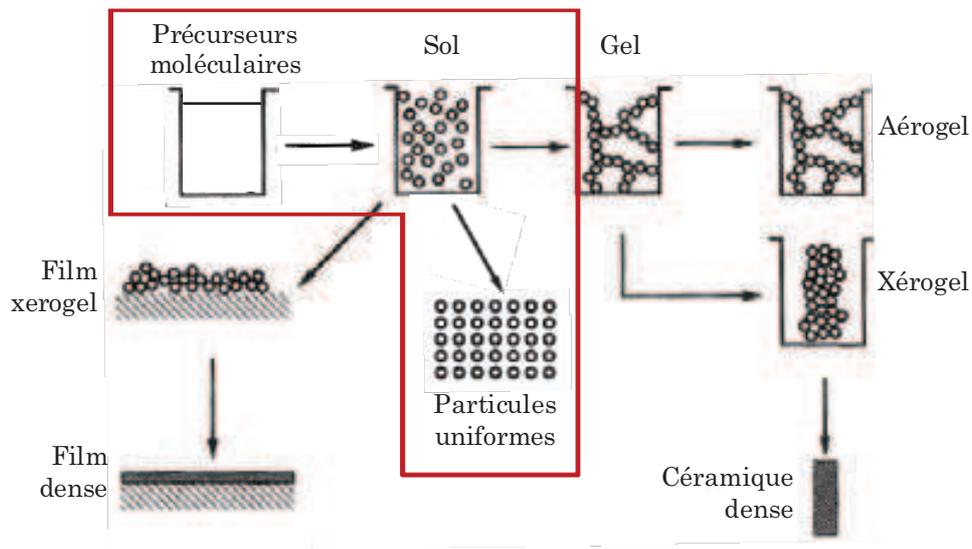


Figure 2 : Schéma représentant les différentes morphologies obtenues par voie sol-gel. Fait à partir de "Sol-gel science" de Brinker et Scherer.<sup>1</sup>

### 1.1.2 LA SILICE COLLOÏDALE

En 1968, l'équipe de Stöber<sup>2</sup> proposa un mode opératoire simple, peu coûteux et relativement reproductible pour synthétiser des particules de silice sphériques et de tailles contrôlées. La synthèse est basée sur la réaction d'hydrolyse-condensation d'un alcoxysilane, le tétraéthoxysilane, dans un milieu hydro-alcoolique (éthanol + eau), ceci à pH basique par ajout d'ammoniaque. Ils montrèrent qu'il était possible d'obtenir différentes tailles (de la centaine de nanomètres à 2µm) de particules en modifiant : l'alcool utilisé comme solvant, la chaîne alkyle de l'alkoxyde ainsi que les concentrations en eau et en ammoniaque.

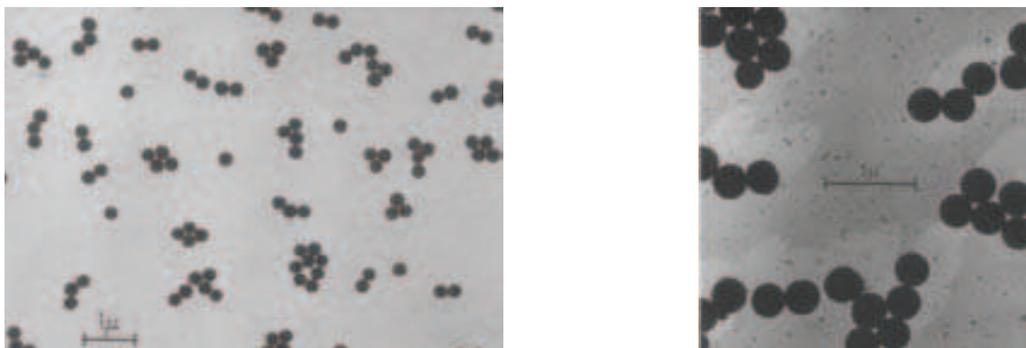


Figure 3 : Clichés de microscopie électronique à transmission (MET) de deux lots de particules obtenues dans des conditions opératoires différentes.<sup>2</sup>

Cette publication fut une grande avancée pour la maîtrise de synthèse de particules de silice. De nombreux travaux suivirent ce procédé, nommé "procédé Stöber", en étudiant l'influence des différents paramètres (la concentration en eau et ammoniacque<sup>3</sup>, la température<sup>4</sup>...) pour comprendre le mécanisme de synthèse. Malgré les efforts fournis sur ce domaine et les différentes théories proposées, le mécanisme n'est pas parfaitement compris notamment à cause du trop grand nombre de paramètres influençant le résultat final.

## 1.2 SYNTHÈSE DES PARTICULES

Pour la synthèse de nanoparticules de silice, nous nous sommes basés sur les travaux de thèse de Stéphane Réculusa<sup>5</sup>. Il étudia l'effet de la température sur la taille des particules de silice obtenues par le procédé Stöber. Pour cela, le milieu réactionnel est identique pour chaque synthèse, seule la température de synthèse change :

- Porter 1000 mL d'éthanol à la température de synthèse qui change en fonction de la taille de particule souhaitée
- Une fois la température stabilisée ajouter 75 mL d'ammoniacque à 28-30%
- Attendre 5 min (pour homogénéiser la solution) et ajouter 30 mL de tétraéthoxysilane.
- Laisser sous agitation 3 h avant d'arrêter de chauffer.

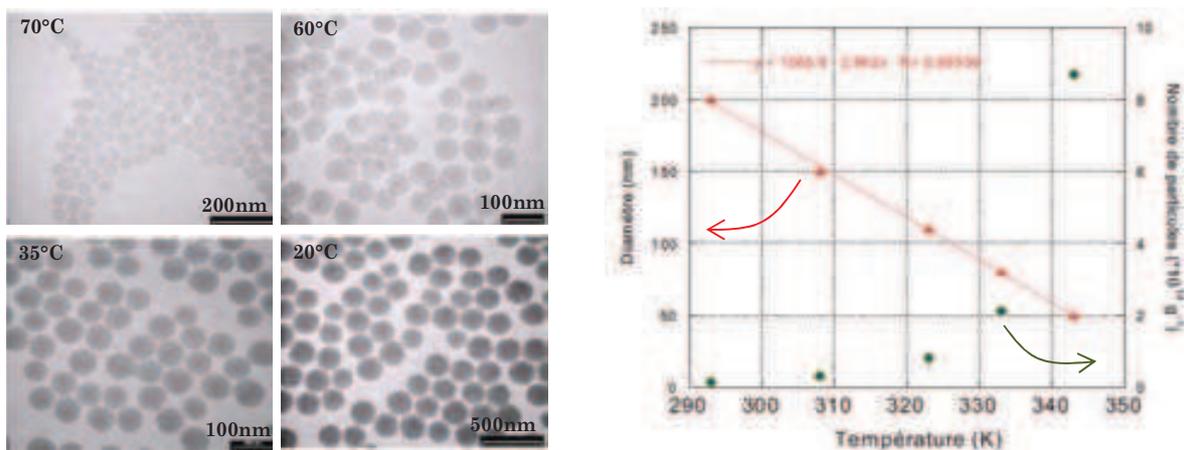


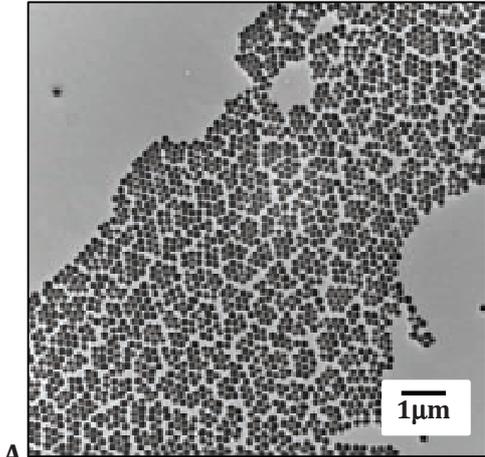
Figure 4 : Evolution de la taille en fonction de la température de synthèse<sup>5</sup>.

A gauche : images MET.

A droite : graphique représentant la taille ainsi que le nombre de particules obtenues en fonction de la température.

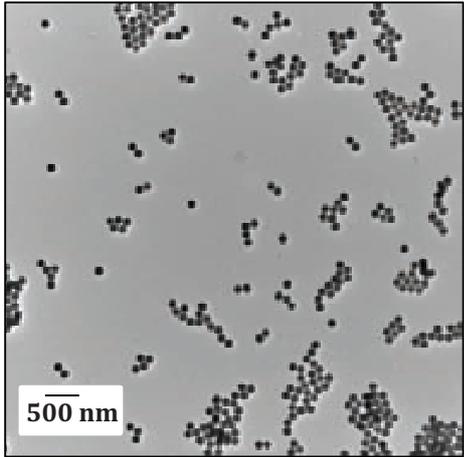
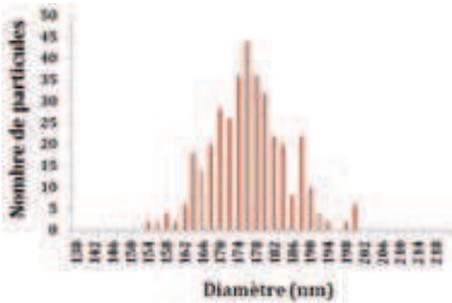
Stéphane Réculusa montra que la taille évoluait de façon linéaire avec la température (Figure 4 – graphique). Nous avons donc décidé d'utiliser son mode opératoire pour la synthèse de nos particules. La réduction de taille des particules par augmentation de la température permet de conserver le milieu de synthèse identique pour chaque taille de particules. Ce qui nous permettra de comparer uniquement l'effet de la taille sur la formation des films de Langmuir dans le chapitre III.

En utilisant le protocole présenté ci-dessus et en faisant varier la température de 20°C à 77°C nous avons obtenu des particules sphériques, monodisperses et de tailles contrôlées comme l'illustre la Figure 5.



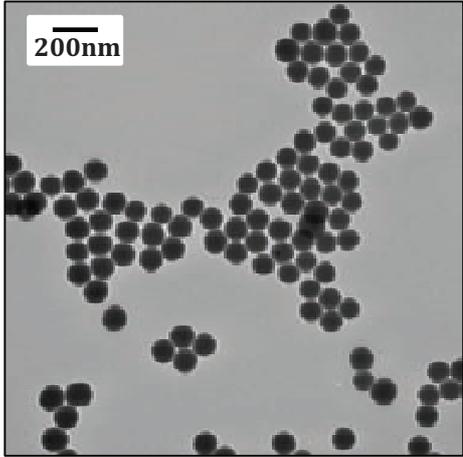
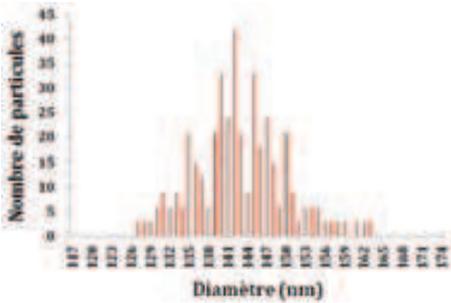
A

$d = 176 \text{ nm} \pm 9$



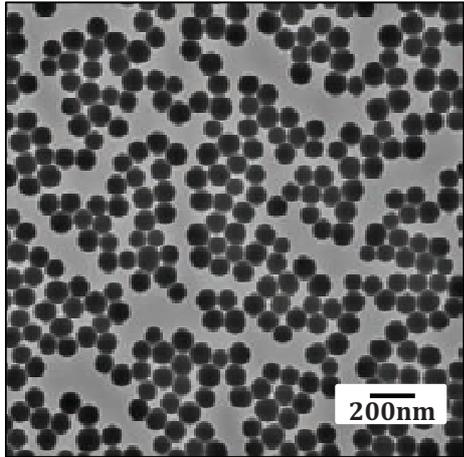
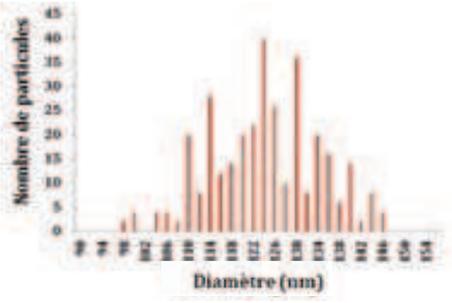
B

$d = 143 \text{ nm} \pm 7$



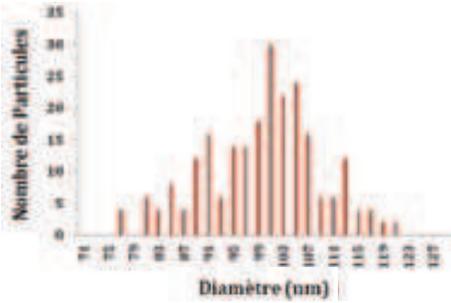
C

$d = 124 \text{ nm} \pm 10$



D

$d = 98 \text{ nm} \pm 9$



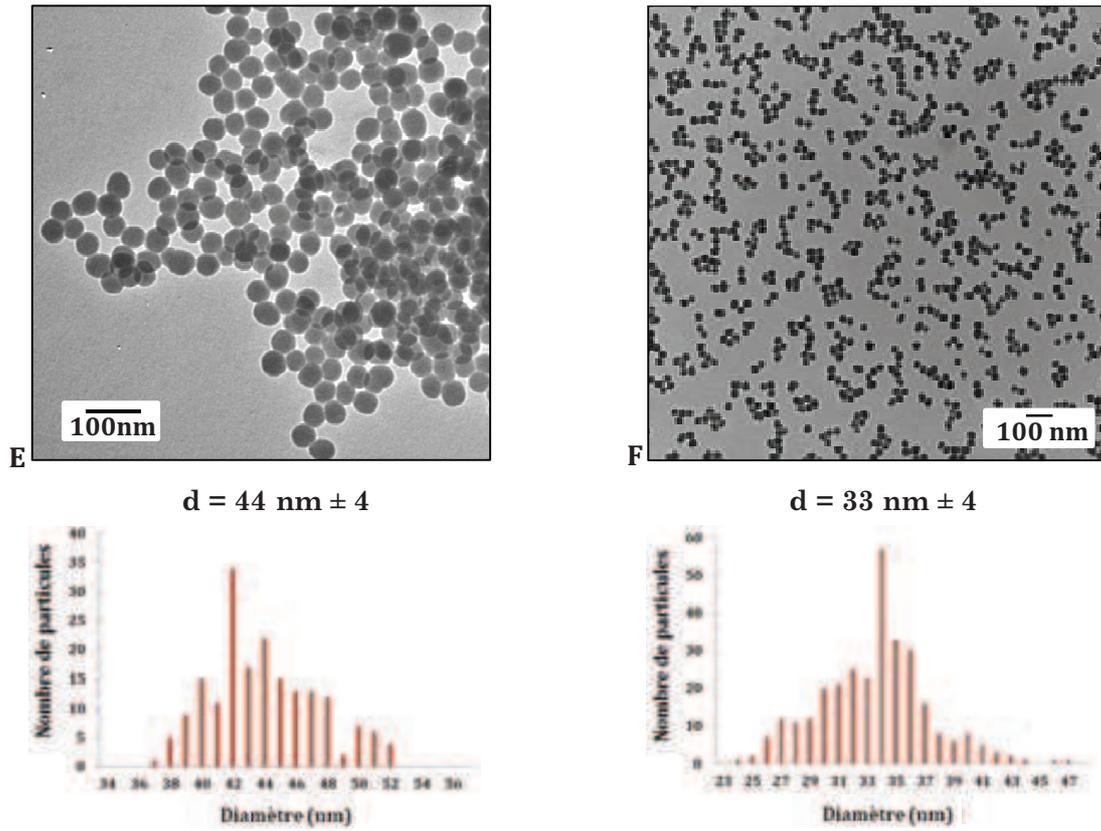


Figure 5 : Imageries MET et distributions de taille faites par analyses statistique sur les clichés MET des différents lots de particules obtenues en faisant varier uniquement la température de synthèse :

A = 25°C \_ B = 35°C \_ C = 45°C \_ D = 55°C \_ E = 70°C \_ F = 77°C

## 2 PARTICULES METALLIQUES

### 2.1 PARTICULES D'OR

#### 2.1.1 INTRODUCTION

Comme il a été dit dans le chapitre précédent, les particules d'or furent largement utilisées avant même que la science des nanotechnologies ne fasse son apparition (exemple : les verres rouges rubis ou encore la porcelaine rose pompadour). Pendant plusieurs siècles, les verriers et porcelainiers se sont transmis la recette permettant d'obtenir ces couleurs très convoitées. Pour cela, ils dissolvaient l'or massif dans un mélange d'acides chlorhydrique et nitrique (ce mélange d'acides est nommé eau régale, provenant de "eau royale") puis ils faisaient précipiter l'or sous forme d'une poudre rouge. C'est cette poudre qu'ils utilisaient (à l'identique des pigments) pour colorer leurs matériaux.

En 1857, M. Faraday<sup>6</sup> expliqua la couleur rouge des poudres (dispersées en solutions) par la présence de l'or sous forme colloïdale. Il fut alors le premier à étudier la synthèse de colloïdes d'or en réduisant l'ion  $\text{AuCl}_4^-$  par des agents phosphorés. Basé sur des mesures de tailles d'éléments colloïdaux par diffusion de la lumière, il annonça que les particules d'or qu'il synthétisait étaient de forme sphérique avec un diamètre de 5 à 10 nm.

En 1951, J. Turkevich<sup>7</sup>, inspiré des travaux de M. Faraday publiés cent ans plus tôt, étudia la synthèse de particules d'or. Il mit au point un protocole de synthèse en milieu aqueux où l'ion  $\text{AuCl}_4^-$  est réduit par du trisodium de citrate. Ce dernier joue aussi le rôle de stabilisant et évite la précipitation des particules formées. De nombreuses études furent alors publiées pour améliorer et comprendre cette synthèse. Les travaux de Frens<sup>8</sup>, Grabar<sup>9</sup> et Ji<sup>10</sup> sont beaucoup utilisés dans la littérature. Ils montrent qu'il est possible de contrôler le diamètre des particules en fonction des conditions de synthèse, notamment grâce au ratio entre la concentration d'ions sel d'or et celle du citrate. Le diamètre des particules ainsi synthétisées est compris entre 10 et 30nm.

En 1994, M. Brust<sup>11</sup> présenta une synthèse dans un milieu biphasique (protocole proche de celui de M. Faraday). La présence d'alcanethiol dans le milieu de synthèse permet de stabiliser la suspension de particules (plus longtemps que les suspensions issues de la synthèse de Turkevich) et de disperser les particules dans le toluène et le chloroforme. Il observa que la longueur des chaînes alcalines permettait de jouer sur le diamètre des particules et sur leurs capacités d'auto-organisation.

Malgré de nombreuses études sur la formation de particules d'or, le mécanisme n'est pas totalement compris. Sugano et al.<sup>12</sup> proposèrent un schéma réactionnel divisé en deux étapes (Figure 6).

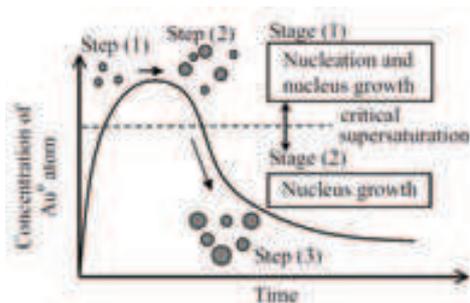


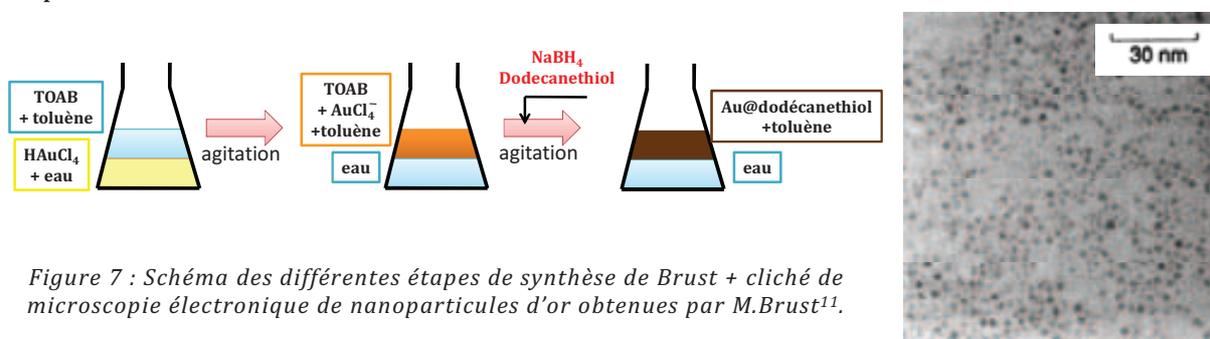
Figure 6 : Schéma proposé par Sugano et al. pour expliquer la formation de nanoparticules d'or par réduction de  $Au^{3+}$  en  $Au^0$

Dans un premier temps, les ions  $Au^{3+}$  sont réduits en atomes  $Au^0$ , ce qui se traduit par une augmentation de la concentration en  $Au^0$  libres. Ces atomes tendent à s'assembler sous les forces de Van-Der-Waals et former des noyaux. C'est l'étape de nucléation. A partir d'une certaine concentration en atomes d' $Au^0$  libres, ces derniers se fixent préférentiellement sur des noyaux déjà présents (au lieu d'en former de nouveaux). C'est l'étape de croissance. La concentration critique et la cinétique de réduction vont contrôler le rendement de nucléation. Pour un nombre fixe d'ions  $Au^{3+}$ , plus la formation de noyaux sera favorisée, plus les particules seront nombreuses et de petite taille.

### 2.1.2 SYNTHÈSE DES PARTICULES D'OR-GERMES

- METHODE BRUST : SOLVANT ORGANIQUE

Cette méthode a été élaborée par M. Brust<sup>11</sup> en 1994. Elle est basée sur la réduction du sel d'or par transfert de phase. La synthèse se fait donc en milieu biphasique et se décompose en deux étapes :



Dans un premier temps une solution de bromure de tétracotylammonium (TAOB) dans du toluène est ajoutée à une solution aqueuse de sel d'or  $HAuCl_4$ . Sous l'effet d'une forte agitation et de l'agent de transfert (le TAOB), les ions  $AuCl_4^-$  sont transférés dans la phase organique. Ceci se traduit par une coloration orange de la phase organique et une perte de couleur de la phase aqueuse. Le dodécane-thiol, qui jouera le rôle de stabilisant est alors ajouté à la phase aqueuse. Puis une solution de tétrahydruroborate de sodium ( $NaBH_4$ ) est ajoutée goutte à goutte. Ce dernier joue le rôle de réducteur et la formation de nanoparticules d'or se manifeste par un passage de l'orange au marron.

Les nanoparticules ainsi obtenues ont des diamètres compris entre 2 et 8 nm. Elles sont lavées par précipitation avec de l'éthanol à  $-18^\circ C$ . Ceci permet d'éliminer l'excès de thiol et de redisperser les particules dans le toluène ou dans le chloroforme.

Nous nous sommes directement appuyés sur le mode opératoire proposé par M. Brust<sup>11</sup> pour réaliser notre synthèse. Le protocole de synthèse est le suivant :

- **Solutions nécessaires :**

- A partir du sel d'or (poudre)  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , préparer une solution aqueuse de 30 mL à  $30 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ .
- Dissoudre 2,187 g de bromure de tétracotylammonium dans 80 mL de toluène. Utiliser un bain d'ultrasons pour faciliter la dissolution. (soit  $[\text{TOAB}] = 50 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )
- Dissoudre 0,378 g de tétrahydruroborate de sodium dans 25 mL d'eau milliQ. (soit  $[\text{NaBH}_4] = 0,4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ). Cette solution doit être préparée le jour de la synthèse.

- **Synthèse :**

- Dans un erlenmeyer de 250 mL, les 80 mL de TOAB sont ajoutés aux 30 mL de solution de sel d'or sous forte agitation.
- Lorsque l'or est passé en phase aqueuse (coloration orange), 200  $\mu\text{L}$  de dodécane-thiol sont ajoutés, suivi d'un ajout goutte à goutte de la solution de  $\text{NaBH}_4$  fraîchement préparée.
- Après 2h d'agitation la phase aqueuse et la phase organique, contenant les nanoparticules, sont séparées.
- Le toluène est retiré par évaporation rotative et remplacé par de l'éthanol. L'ensemble est placé au congélateur durant 5h. Ceci entraîne la précipitation des particules permettant de retirer les thiols en excès. Cette opération est réalisée deux fois avant de disperser les particules dans du chloroforme.

Nous avons ainsi obtenu des particules d'or de 4 nm de diamètre dispersées dans du chloroforme. Ces particules peuvent être directement utilisées pour les expériences de Langmuir-Blodgett.

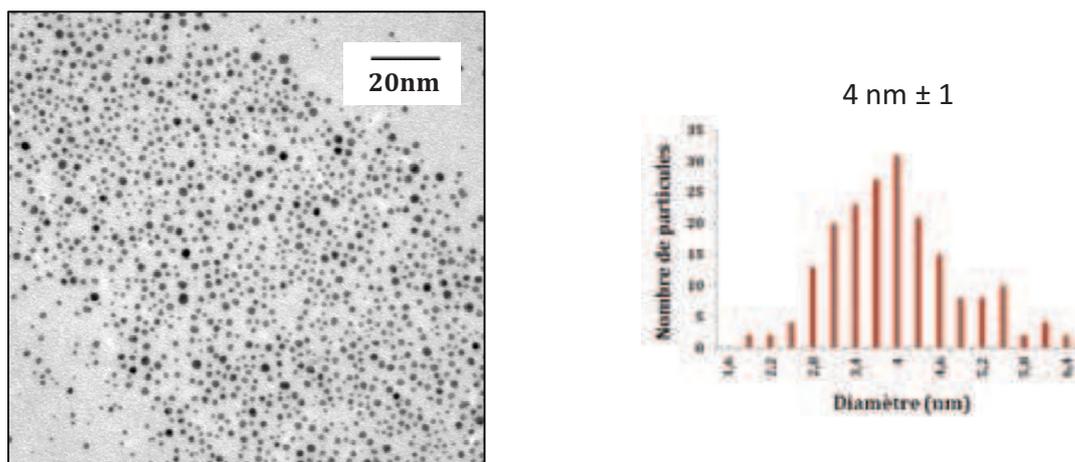


Figure 8 : Cliché de microscopie électronique à transmission et répartition en taille des nanoparticules d'or obtenues par la synthèse de Brust.

- METHODE TURKEVICH : SOLVANT AQUEUX

Cette méthode a été proposée par Turkevich<sup>7</sup> en 1951 puis améliorée par Frens<sup>8</sup> en 1973. Elle permet de synthétiser des particules d'or en milieu aqueux très simplement et en une étape. Pour cela une solution de citrate est ajoutée à une solution de sel d'or  $\text{HAuCl}_4$  en ébullition sous forte agitation. Le citrate réduit le sel d'or et entraîne la formation de nanoparticules d'or qui se manifeste par une coloration rouge bordeaux du milieu. Le citrate assure également la stabilisation de la suspension de particules par répulsions électrostatiques.

Les particules obtenues ont des diamètres compris entre 10 et 30nm. Au-delà, la polydispersité augmente considérablement. Ji et al.<sup>10</sup> montrèrent que la taille peut être contrôlée grâce au ratio  $[\text{citrate}] / [\text{Au}]$  :

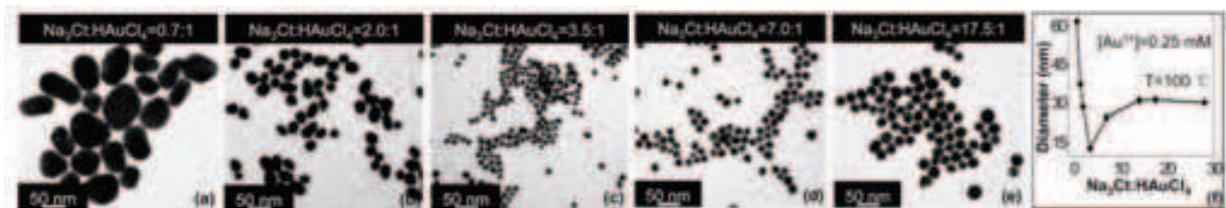


Figure 9 : Evolution de la taille en fonction du ratio  $[\text{citrate}]/[\text{Au}]$ .

Le mode opératoire utilisé s'approche de celui proposé par Ji et al.<sup>10</sup> en utilisant un ratio  $[\text{citrate}] / [\text{Au}]$  de 3,5. Le protocole de synthèse est le suivant :

- **Solutions nécessaires:**

- Préparer 500mL d'une solution de sel d'or  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , à  $[\text{HAuCl}_4] = 0,5\text{mM}$  (dans de l'eau milliQ).
- Dans un erlenmeyer de 50mL : dissoudre 0,25g de citrate de sodium ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) dans 25mL d'eau milliQ.

- **Synthèse :**

A l'abri de la lumière, porter la solution de 500mL de  $[\text{HAuCl}_4] = 0.5\text{mM}$  à ébullition puis ajouter les 25mL de citrate sous forte agitation. Laisser sous agitation durant 20min puis laisser refroidir. Nous avons obtenu des particules sphériques et monodisperses de diamètre 16nm.

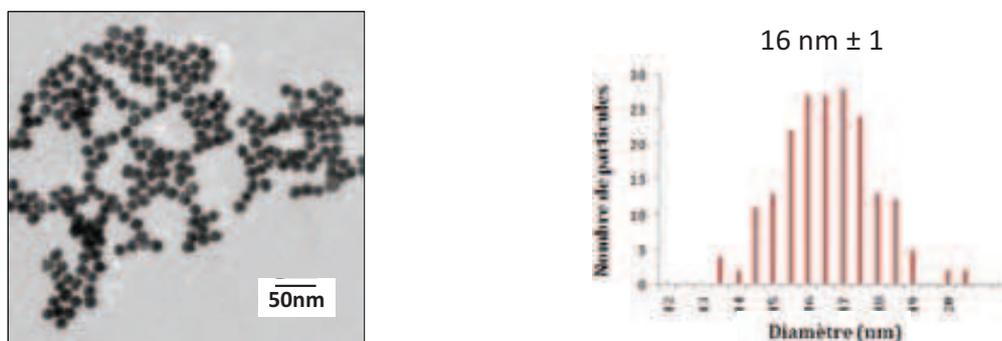


Figure 10 : Cliché de microscopie électronique à transmission et répartition en taille des nanoparticules d'or obtenues par la synthèse de Turkevich.

### 2.1.3 CROISSANCE DES PARTICULES D'OR

- VOIE CITRATE

La méthode de synthèse de Turkevich ne permettant pas de produire des particules monodisperses pour des diamètres supérieurs à une trentaine de nanomètres, Brown et al.<sup>13</sup> exposèrent une méthode de croissance par ensemencement. Des particules d'or de petites tailles (entre 3 et 12nm de diamètre) sont synthétisées suivant un protocole proche de celui de Turkevich et sont ensuite utilisées comme germes de croissance. En effet, sous certaines conditions, lorsque le mélange de départ contient du sel d'or et des nanoparticules, la réduction du sel d'or se fait préférentiellement à la surface des nanoparticules. La formation de nouveaux nucléides est alors inhibée et la réduction du sel d'or permet de faire croître des particules germes.

Lors de sa thèse au centre de Recherche Paul Pascal, Mélanie Ferrié<sup>14</sup> mit au point un mode opératoire permettant d'obtenir des particules d'or légèrement ovoïdes et de tailles contrôlées en s'appuyant sur le protocole proposé par Brown et al.<sup>13</sup>.

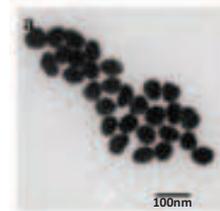


Figure 11 : Particules d'or de 60nm obtenues par M. Ferrié<sup>14</sup>

- VOIE CTAB

En se référant au schéma de croissance de particules d'or proposé par Sugano et al.<sup>12</sup> (Figure 6), il est compréhensible que plus l'agent de réduction est fort plus la nucléation est favorisée. De même, plus l'agent stabilisant est fort plus la croissance des particules est inhibée. En se basant sur cette observation, ainsi que sur les études d'ensemencement de particules germes, Jana et al.<sup>15</sup> proposèrent une méthode de croissance de nanoparticules d'or utilisant l'acide ascorbique comme réducteur et le cetyltriméthylammonium bromide (CTAB) comme agent de surface. Ils obtinrent ainsi des particules d'or sphériques et monodisperses de tailles comprises entre 5 et 40nm à partir de particules de 3,5nm.

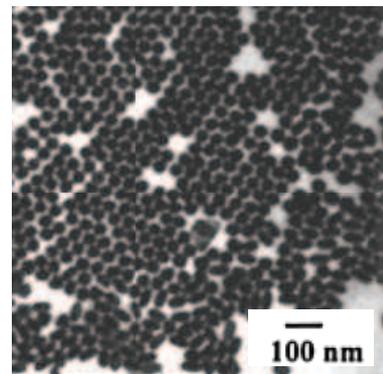


Figure 12 : cliché MET de nanoparticules d'or de 37nm<sup>15</sup>

Inspirée par ces travaux, l'équipe de Liz-Marzan<sup>16</sup> exposa en 2006 un mode opératoire permettant d'obtenir des particules d'une soixantaine de nanomètres à partir de particules de 12nm. Ces particules sont alors réutilisées comme germes pour synthétiser des particules sphériques de diamètre compris entre 100 et 200nm.

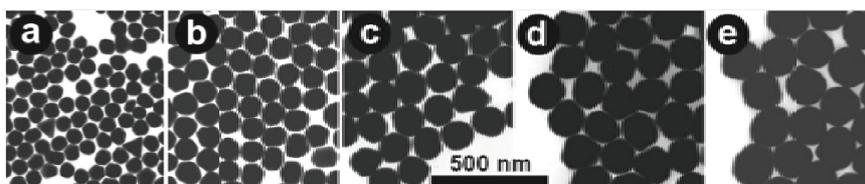


Figure 13 : clichés MET de nanoparticules d'or<sup>16</sup>  
a) 66nm \_ b) 100nm \_ c) 139nm \_ d) 157nm \_ e) 181nm

Cette répartition en forme et en taille ne peut être obtenue qu'à l'aide d'une purification mise au point par Jana et al.<sup>17</sup>. En effet à l'issue de la croissance par voie CTAB plusieurs formes de particules sont obtenues : sphères, bâtonnets et palets.

La séparation des différentes morphologies se fait par précipitation sélective. La présence d'un excès de CTAB va permettre un rapprochement des différentes particules créant des objets plus gros et plus lourds. L'interpénétration du CTAB sur des particules possédant une face plane est plus importante que pour les sphères ce qui favorise leur assemblage et donc leur précipitation. Les bâtonnets et palets vont précipiter avant les sphères.

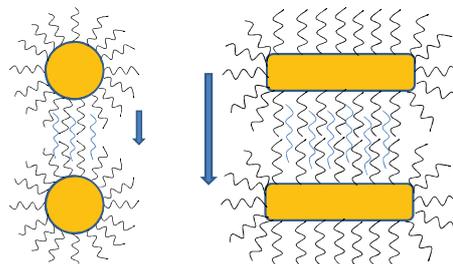


Figure 14 : Représentation de l'assemblage de différentes particules soumises à un excès de CTAB.

Jana et al. utilisèrent cette précipitation sélective pour récupérer les bâtonnets qui se trouvaient au fond de la solution. L'équipe de Liz-Marzan<sup>16</sup> utilisa ce même mode opératoire et montra que l'on pouvait récupérer des sphères monodisperses en prélevant le surnageant.

Nous avons utilisé le mode opératoire proposé par l'équipe de Liz-Marzan<sup>16</sup> pour réaliser la croissance de particules par voie CTAB. La croissance nécessite donc des particules germes, une étape de croissance et une étape de purification. Les particules germes utilisées sont des particules d'or issues de la synthèse de Turkevich présentée précédemment.

Lors de ma thèse, deux conditions de croissance ont été comparées. La croissance 1 suit les conditions expérimentales exposées dans la publication de Liz-Marzan<sup>16</sup>. Le volume total à utiliser nous a été suggéré par son équipe, partenaire de réseau européen Métachem. Pour la croissance 2 nous avons augmenté les concentrations et le volume total afin de synthétiser quatre fois plus de particules en une étape de croissance.

### **Solutions nécessaires :**

- [CTAB] = 0.03M dans de l'eau milliQ Soit:  $m_{CTAB} = 1g$  pour une solution de 500mL
- [CTAB] = 0.1M dans de l'eau milliQ Soit:  $m_{CTAB} = 1,8g$  pour une solution de 50mL
- Acide ascorbique : [AA] = 0,1M dans de l'eau milliQ Soit :  $m_{AA} = 0.176g$  pour une solution de 10mL
- A partir du sel d'or (poudre)  $H AuCl_4 \cdot 3H_2O$ , préparer une solution où  $[H AuCl_4] = 0.13 M$  environ précisément, dans de l'eau milliQ.

### **Calculs préliminaires : volume de particules germes et du volume de sel d'or**

- Volume de sel d'or

$$V_{H AuCl_4} = \frac{[H AuCl_4]_r \times V_t}{[H AuCl_4]_{initial}}$$

Équation 1 : Volume de sel d'or  $V_{H AuCl_4}$

- $[H AuCl_4]_{initial}$  = concentration de la solution mère de sel d'or
- $V_t$  = Volume de mélange réactionnel
- $[H AuCl_4]_r$  = Concentration en sel d'or dans le mélange réactionnel

- Volume de particules germes :

$$r_{particule} = r_{germe} \times \left[ \frac{[HAuCl_4] + [Au_{germe}]}{[Au_{germe}]} \right]^{1/3} \leftrightarrow [Au_{germe}] = \frac{r_{germe}^3 \times [HAuCl_4]}{r_{particule}^3 - r_{germe}^3}$$

Équation 2 : Détermination de la concentration en or zéro de nanoparticules germes  $[Au_{germe}]$

- $r_{germe}$  = rayon des nanoparticules germes
- $r_{particule}$  = rayon des nanoparticules après croissance (choisi en fonction de la taille visée)
- $[Au_{germe}]$  = Concentration en sel d'or dans le milieu réactionnel

Le volume de nanoparticules germes dépend de la concentration en or zéro du milieu réactionnel (Équation 2) et de celle de la solution de nanoparticules germes (Turkevich) :

Équation 3 : Volume de sel d'or  $V_{HAuCl_4}$

$$V_{Au_{germe}} = \frac{[Au_{germe}] \times Vt}{[Au_{germe}]_{initial}} \text{ mL}$$

- $[Au_{germe}]$  = concentration en or zéro de nanoparticules germes à introduire (Équation 2)
- $[Au_{germe}]_{initial}$  = concentration en or zéro dans la solution de nanoparticules germes
- $Vt$  = Volume de mélange réactionnel

### **Croissance 1 : $Vt = 250\text{mL}$ \_ $[HAuCl_4] = 0,5\text{mM}$ \_ $[AA] = 1\text{mM}$**

- Dans un erlenmeyer de 250mL, chauffer à 35°C :
  - o 125mL de solution aqueuse de CTAB à 0,03M
  - o 125mL d'eau milliQ
  - o  $V_{HAuCl_4}$  déterminé précédemment
- Ajouter 2,5mL de [AA] à 0.1M et agiter fortement. La solution orange devient transparente en quelques secondes
- Ajouter  $V_{Au_{germe}}$  déterminé (Équation 3) et agiter fortement à nouveau. En 30 secondes, la solution devient rouge foncé.
- Laisser la réaction à 35°C durant 1h

### **Croissance 2 : $Vt = 550\text{mL}$ \_ $[HAuCl_4] = 1,2\text{mM}$ \_ $[AA] = 3,6\text{mM}$**

- Dans un erlenmeyer de 1L, chauffer à 35°C :
  - o 260mL de solution aqueuse de CTAB à 0,03M
  - o 260mL d'eau milliQ
  - o  $V_{HAuCl_4}$  déterminé précédemment
- Ajouter 20mL de [AA] à 0,1M et agiter fortement. La solution orange devient transparente en quelques secondes
- Ajouter  $V_{Au_{germe}}$  déterminé (Équation 3) et agiter fortement à nouveau. En 30 secondes, la solution devient rouge foncé.
- Laisser la réaction à 35°C durant 1h

Les particules issues des différentes croissances sont étudiées par microscopie électronique à transmission ainsi qu'à l'aide des spectres d'absorbance en spectroscopie UV-visible.

Dans le chapitre I, nous avons vu que la position et l'intensité du pic plasmon dépendent de la taille des nanoparticules. En effet, nous observons que la croissance des particules entraîne une augmentation de l'intensité de la bande plasmon ainsi qu'un déplacement de sa position vers les grandes longueurs d'onde (Figure 15). Les petites ondulations présentent autour de 800nm et 1100nm correspondent à la bande plasmon de l'axe longitudinal des différents bâtonnets et palets. La présence de ces bâtonnets et palets est confirmée par les clichés de microscopie électronique à transmission. Comme pour la croissance 1 présentée dans la publication de Liz-Marzan, la croissance 2 donne naissance à des particules de formes différentes.

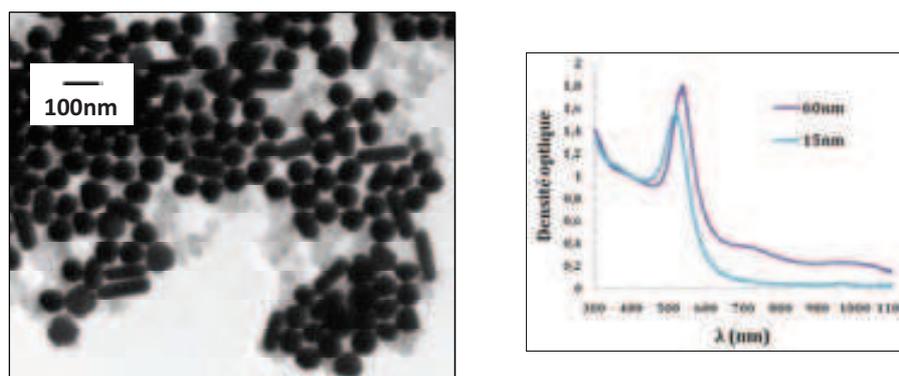


Figure 15 : Croissance 2

Cliché de microscopie électronique à transmission de nanoparticules + Effet de la croissance des particules sur la bande plasmon

### Purification : séparation des sphères et des bâtons

#### • Purification :

- Par centrifugation concentrer les particules dans un minimum de CTAB à 0,1M (1-2mL)
- Transférer les particules concentrées dans un tube à essai en verre, ajouter 2mL CTAB à 0,1M pour croissance 1 et 5mL pour la croissance 2.
- Immerger le mélange nanoparticules-CTAB dans un bain d'eau à 100°C durant 5min
- Laisser à température ambiante toute la nuit.
- Séparation des sphères et des bâtonnets : prélever délicatement le surnageant du haut vers le bas et répartir les différents prélèvements dans des eppendorfs. Vérifier la composition (sphère – sphère + bâton...) grâce à l'absorbance.
- Mélanger les eppendorfs contenant les sphères.

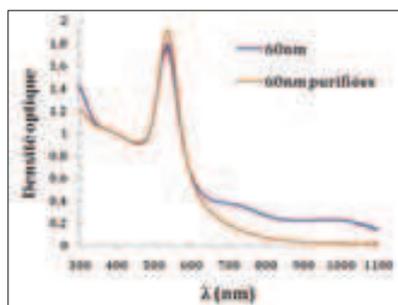


Figure 16 : Effet de la purification sur le spectre d'absorption normalisé à  $\lambda=400\text{nm}$ .

La comparaison des spectres d'absorbance normalisés à 400nm (c'est-à-dire pour une concentration en or zéro identique dans les deux spectres) met en évidence l'effet de la séparation. La disparition de l'ondulation à 800nm rend compte de l'élimination des bâtonnets. L'augmentation de l'intensité renforce cette observation : à concentration en or zéro égale, les atomes d'or zéro qui contribuaient au signal de l'axe longitudinal sont remplacés par des atomes d'or zéro contribuant au signal correspondant à la dimension de la sphère.

La séparation ainsi faite nous permet donc d'obtenir des nanoparticules sphériques de diamètre d'une soixantaine de nanomètres :

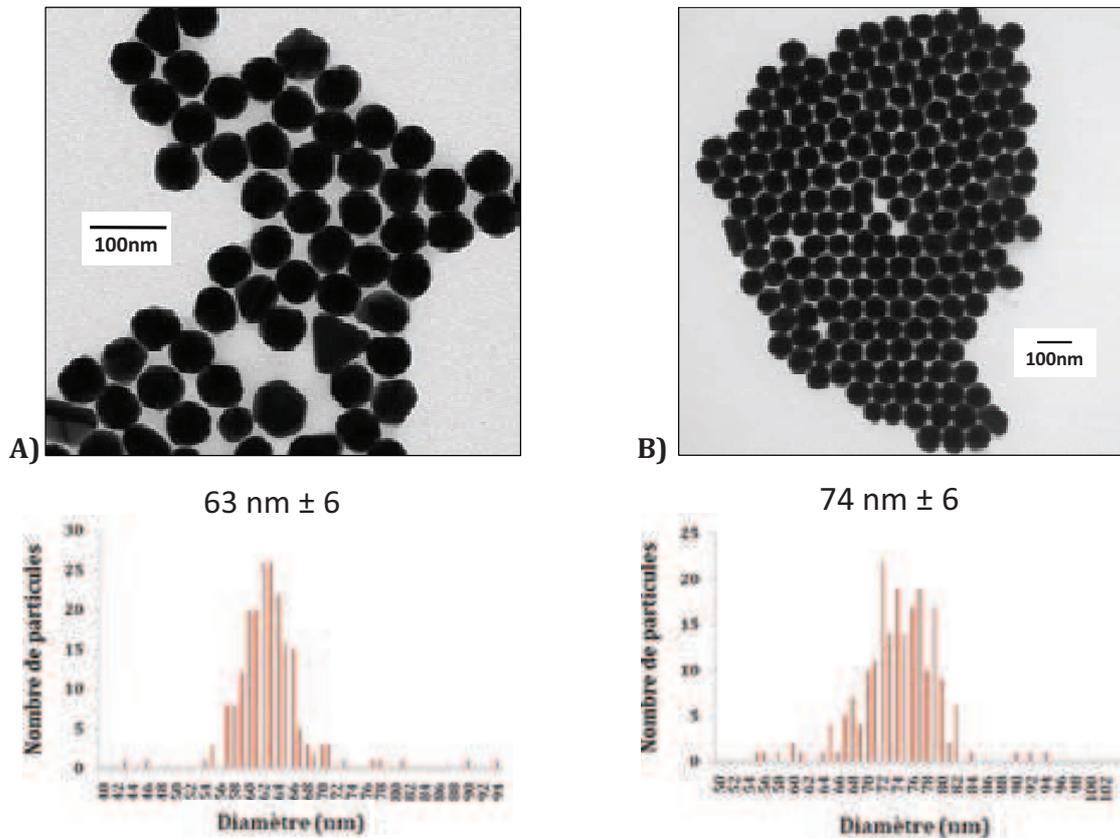


Figure 17 : Nanoparticules d'or obtenues grâce à A) la croissance 1\_ B) la croissance 2

La croissance 2, qui nous permet d'obtenir presque cinq fois plus de particules, donne des particules semblables à celles du mode opératoire proposé par l'équipe de Liz-Marzan. Dans les deux cas, les particules sont calibrées en taille et en forme.

## 2.2 LES NANOPARTICULES D'ARGENT

### 2.2.1 INTRODUCTION

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, la partie imaginaire de la constante diélectrique de l'argent étant plus faible que celle de l'or, ses propriétés plasmoniques sont plus importantes. Malgré cela, la maîtrise de la synthèse des particules d'argent de taille variable et de forme contrôlée est moindre que pour l'or. L'oxydation rapide et la forte réactivité de la surface de la particule rendent la synthèse et la stabilisation des particules délicates. Il existe néanmoins de nombreux travaux sur la fabrication de ces matériaux car les particules d'argent présentent un grand intérêt dans différents domaines (catalyse, microscopie Raman et optique).

Les synthèses de particules par voie dite traditionnelle (voie chimique en solution) sont basées sur les méthodes de Lee-Meisel<sup>18</sup> et de Creighton<sup>19</sup>. La synthèse de Lee-Meisel est une adaptation de la synthèse de nanoparticules d'or proposée par Turkevich. Elle consiste donc à réduire le sel

d'argent  $\text{AgNO}_3$  par du citrate de sodium. Les particules obtenues par cette voie ne sont pas aussi monodisperses que pour l'or. Un peu plus tôt, Creighton et al. ont montré qu'il était possible d'obtenir des nanoparticules d'argent sphériques d'environ 10nm avec une fine répartition de tailles en réduisant le sel  $\text{AgNO}_3$  par tétrahydroborate de sodium  $\text{NaBH}_4$ .

D'autres méthodes utilisant différents sels d'argent, différents réducteurs et différents stabilisants ont été développées par la suite : synthèse avec des agents réducteurs organiques<sup>20</sup>, synthèse utilisant des micelles<sup>21</sup> comme nanoréacteurs ou encore le procédé polyol<sup>22-23</sup>.

Le procédé polyol a été développé par Fiévet et al.<sup>24</sup> pour synthétiser de nombreux colloïdes métalliques (métal pur ou alliage). Il consiste à réduire les sels précurseurs dans un polyol qui sera de l'éthylène glycol dans nos synthèses. Xia et al. ont montré qu'il avait deux rôles<sup>25,26</sup> :

- Solvant : Les polyols sont capables de dissoudre de nombreux sels précurseurs.
- Réducteur : Le pouvoir réducteur de l'éthylène glycol est directement lié à la température de synthèse. En effet, l'élévation en température (entre 140°C et 160°C) en présence d'air entraîne l'oxydation de l'éthylène glycol en glycolaldéhyde, qui devient le principal réducteur. La dépendance entre pouvoir réducteur d'un polyol et température peut donc être expliquée par la dépendance entre température et son oxydation.

Un polymère, généralement le polyvinylpyrrolidone (PVP), est ajouté au milieu de synthèse pour stabiliser la suspension de particules et empêcher l'agrégation.

En 1996, Silvert et al.<sup>22</sup> ont synthétisé des particules d'argent quasi sphériques stabilisées par du PVP en utilisant l'éthylène glycol. Plus tard, Xia et al.<sup>26</sup> montrèrent qu'il était possible d'obtenir différentes morphologies en jouant sur les conditions de réaction (Figure 18) telle que la température, les concentrations des réactifs ou encore la quantité de PVP greffé à la surface de la particule (le PVP ayant plus d'affinité avec certaines phases cristallines de l'argent, il ne recouvre pas de façon homogène la surface de la particule bloquant ainsi la croissance de certains plans et permettant la synthèse de particules anisotropes).

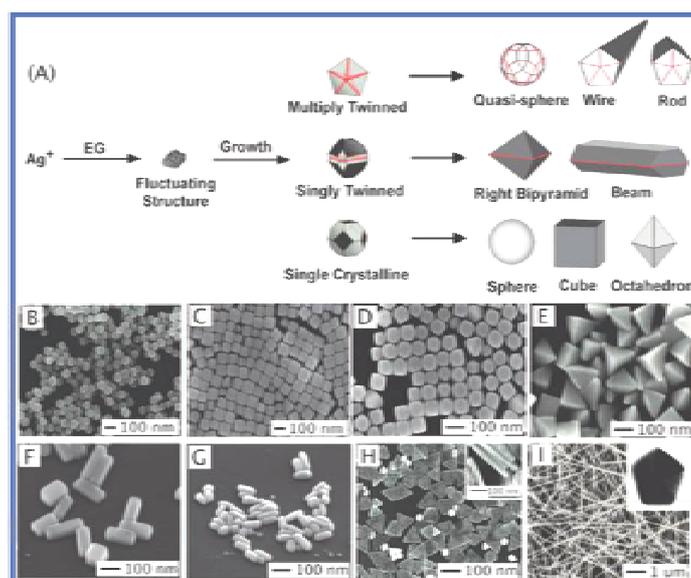


Figure 18 : morphologies de nanoparticules obtenues par la réduction de sel d'argent par l'éthylène glycol.<sup>26</sup>

### 2.2.2 SYNTHÈSE DES PARTICULES D'ARGENT

Les synthèses des nanoparticules d'argent ont été effectuées par le Dr. Pascal Massé durant son post-doctorat au sein d'une équipe membre du réseau Metachem à l'institut de chimie de la matière condensée de Bordeaux (ICMCB).

Le protocole de synthèse utilisé, basé sur la voie polyol, est une adaptation du mode opératoire proposé par Zhang et al.<sup>27</sup> qui mirent au point une méthode de synthèse de particules d'argent de forme cubique. Lors de l'étude du mécanisme de croissance de ces particules ils montrèrent que dans un premier temps les particules étaient sphériques et grossissaient au cours du temps jusqu'à obtenir une forme cubique. Ainsi en stoppant la réaction à différents temps il est possible d'obtenir des particules sphériques de différentes tailles ou des cubes.

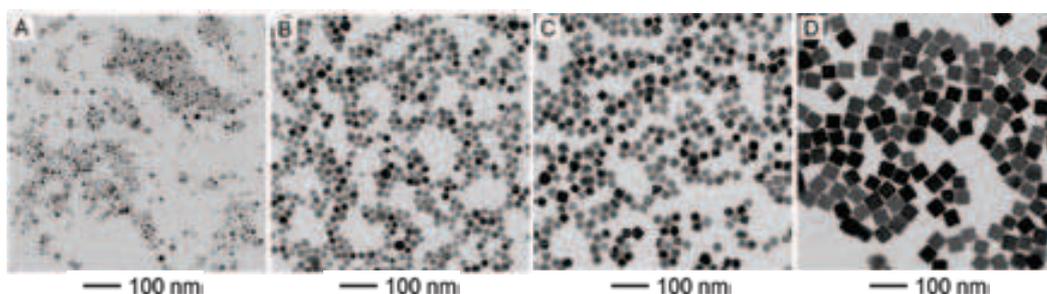


Figure 19 : Particules d'argent à différents temps de réaction : A)5min \_ B)10min \_ C)15min \_ D)20min<sup>27</sup>

Le protocole de synthèse utilisé par Pascal Massé est le suivant :

- Préparer une solution d'hydrosulfide de sodium (NaHS) à 1,5mM dans l'éthylène glycol 4h avant son utilisation
- Chauffer à 150°C 60mL d'éthylène glycol durant 2h
- Ajouter un flux d'argon au dessus de la réaction. Le flux sera maintenu jusqu'à la fin de la synthèse
- 30min après la mise en place du flux d'argon ajouter :
  - o 0,7mL de la solution de NaHS
  - o 15mL d'une solution de PVP (Poly(vinylpyrrolidone) Mw=55000) à 30mg.mL<sup>-1</sup> dans l'éthylène glycol
  - o 5mL d'une solution de sel d'argent AgNO<sub>3</sub> à 24mg.mL<sup>-1</sup> dans l'éthylène glycol
- Stopper la réaction en plongeant l'ensemble dans un bain de glace. Le temps écoulé entre l'ajout des différents composants et le bain de glace va déterminer la taille des particules. Pour obtenir des particules de 15nm de diamètre l'arrêt de la réaction se fera 5 minutes après l'introduction du sel d'argent. Pour des particules de 28nm de diamètre il se fera 8 minutes après l'ajout du sel d'argent.
- Les particules sont ensuite transférées dans de l'éthanol par centrifugation (plusieurs cycles sont effectués)

Les particules obtenues sont en accord avec la publication de Zhang et al<sup>27</sup> :

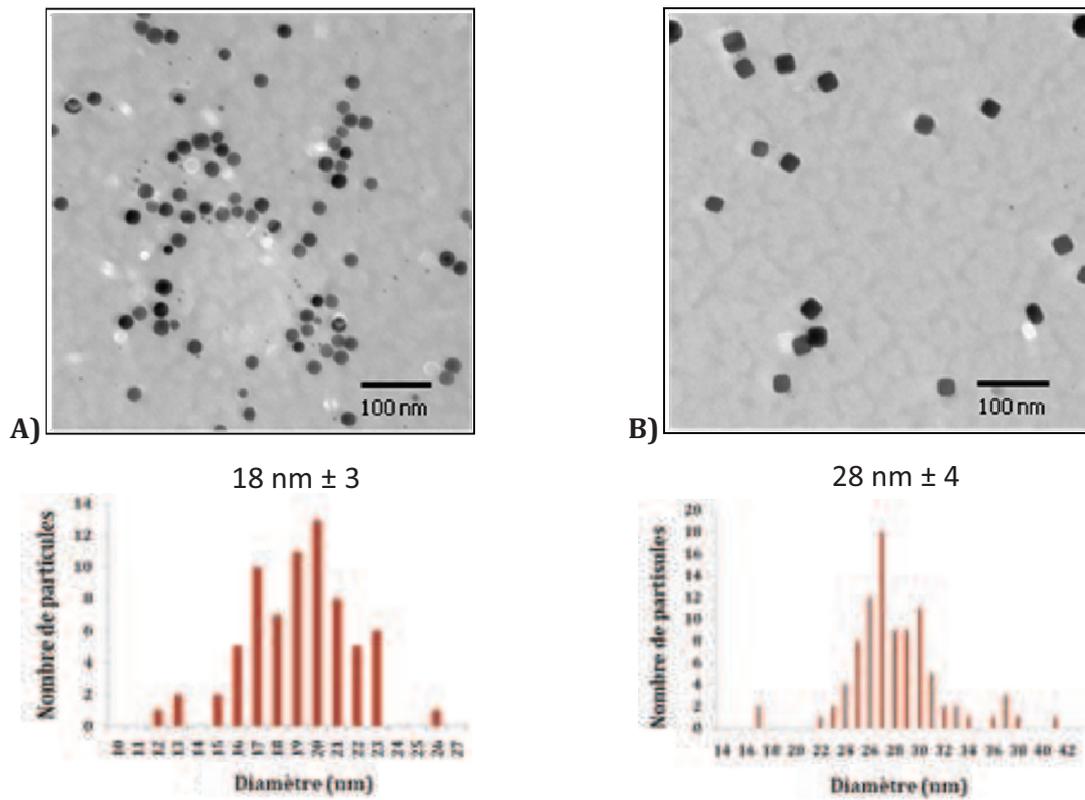


Figure 20 : Particules obtenues en changeant le temps de réaction A)5min et B)8min

Pour des temps courts de synthèse, les particules sont sphériques jusqu'à un diamètre de 15 nm (Figure 20\_A). Lorsque que le temps de synthèse est plus long, les particules obtenues ont des tailles plus importantes (un peu inférieures à 30 nm) et possèdent des formes quasi cubiques avec les sommets et les arrêtes arrondis. Les distributions de tailles sont resserrées dans les deux cas.

### 3 ENCAPSULATION DES PARTICULES METALLIQUES

#### 3.1 INTRODUCTION

La modification de surface des particules est un moyen de contrôle des propriétés physico-chimiques. Elle peut, par exemple, limiter l'agrégation des particules, favoriser l'auto-assemblage ou encore donner aux particules un caractère hydrophobe ou hydrophile permettant leurs dispersions dans différents solvants. L'encapsulation de particules métalliques avec une couche de silice va nous permettre de leur apporter les propriétés nécessaires à leur organisation en réseau dense par la technique de Langmuir-Blodgett. A cela s'ajoute la possibilité d'ajuster la distance entre les particules métalliques au sein du film de Langmuir et donc de contrôler les interactions plasmoniques en jouant sur l'épaisseur de l'écorce.

L'enrobage de particules par une écorce de silice est largement décrit dans la littérature. Le procédé Stöber présenté un peu plus tôt (Paragraphe II-1.1) est généralement utilisé. Ceci nécessite de bonnes affinités chimiques ou électrostatiques entre l'écorce que l'on souhaite former et la surface de la particule comme l'ont montré Ohmori et al.<sup>28</sup>. Ils ont utilisé une synthèse en deux temps : ils enrobèrent des particules d'oxyde de fer par la silice puis réduisirent l'oxyde de fer pour obtenir des particules cœur@écorce de fer@silice.

Pour l'or l'encapsulation directe des nanoparticules n'est pas possible en raison de l'absence d'une couche d'oxyde à la surface de la particule. Il est donc nécessaire de la modifier pour rendre l'or vitrophile. Cela devra, en plus d'apporter une bonne affinité avec la silice, permettre une dispersion des particules dans le solvant utilisé pour l'enrobage.

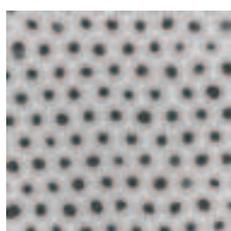


Figure 21 : Particules  $Au@SiO_2$  où  $d_{Au}=15nm$  et  $e_{SiO_2}=10nm$ <sup>29</sup>

En 1996, Liz-Marzan et al.<sup>29</sup> montrèrent que l'encapsulation de billes d'or par la silice était effectivement possible par fonctionnalisation de l'or avec du (3-aminopropyl)triméthoxysilane (APTES). Les groupements méthoxysilane sont alors condensés à la surface de l'or formant ainsi une fine couche de silice. Une fois les particules transférées dans l'éthanol, une écorce plus importante peut être alors formée : par condensation préférentielle du tétraéthoxysilane (TEOS) à la surface des particules lors de la réaction de Stöber. Ils obtinrent ainsi des particules d'or de 15nm enrobées individuellement et de façon homogène par une écorce de silice.

L'épaisseur de l'écorce de silice dépend de la quantité de TEOS introduit dans le milieu.

Cette dernière peut être obtenue de façon simple :

$$V_{SiO_2} = n_{germes}(V_{final} - V_{Au}) = [Au]V_{sol}V_{Au}^m \left( \frac{r_{final}^3}{r_{Au}^3} - 1 \right)$$

$$\Rightarrow V_{TEOS} = \frac{V_{TEOS}^m V_{Au}^m}{V_{SiO_2}^m} [Au]V_{sol} \left[ \left( \frac{R_{final}}{R_{Au}} \right)^3 - 1 \right]$$

Équation 4 : Détermination du volume de TEOS à introduire

- $n_{germe}$  = nombre de nanoparticules germes
- $V_{final}$  = volume de la particule core@shell
- $V_{Au}$  = volume de la particule d'or initiale
- $R_{tot}$  = rayon de la particule core@shell
- $R_{Au}$  = rayon de la particule d'or seule
- $[Au]$  = concentration en or zéro
- $V_{sol}$  = volume de la solution
- $V_{TEOS}^m$  = Volume molaire de x

La formation de la fine couche de silice est une étape délicate qui nécessite beaucoup de temps et peut finir par endommager certaines particules (ex: l'argent s'oxyde en présence d'ammoniaque). En 2003, Graf et al.<sup>30</sup> proposèrent une méthode utilisant du PVP (polyvinylpyrrolidone) comme agent de surface. Ce dernier permet à la fois la dispersion des particules d'or dans de l'éthanol et la condensation de la silice sur la particule métallique lors de la réaction de Stöber. Ils montrèrent que la longueur de la chaîne de PVP avait une forte influence sur la qualité de l'écorce formée. Pour une taille de particules d'or fixe, plus la chaîne de PVP est longue plus la suspension de particules d'or est stable permettant un enrobage individuel des particules. Si la chaîne devient trop longue devant la taille de la particule, la stabilité de la suspension est à nouveau affectée et conduit à la formation d'une écorce non homogène et de multimères. A chaque taille de particules correspond une longueur de chaîne rendant l'enrobage optimal.

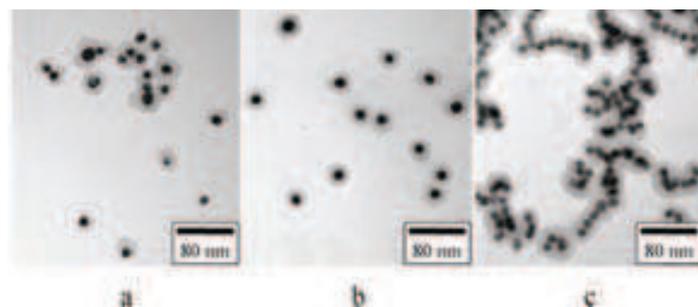


Figure 22 : Qualité de l'écorce de silice en fonction de la longueur de la chaîne de PVP.  
 a-PVP<sub>40</sub> kg.mol<sup>-1</sup> b-PVP<sub>10</sub> kg.mol<sup>-1</sup> et c-PVP<sub>3,5</sub> kg.mol<sup>-1</sup>

Pour obtenir de plus épaisses écorces, le procédé d'ensemencement est généralement appliqué. Cette technique consiste à utiliser les particules cœur-écorce Au@SiO<sub>2</sub> préalablement synthétisées comme germes lors d'une réaction d'hydrolyse-condensation de TEOS. La quantité de TEOS à introduire est déterminée comme lors de l'encapsulation directe par la silice (Équation 4 : Détermination du volume de TEOS à introduire). Le TEOS est souvent ajouté lentement (ex : à l'aide d'un pousse seringue) dans le but d'éviter la nucléation secondaire de billes de silice.

## 3.2 ENCAPSULATION DES NANOPARTICULES D'OR

### 3.2.1 AU NP ISSUES DE LA VOIE CITRATE

Mélanie Ferrié<sup>14</sup> utilisa le protocole proposé par Graf et al.<sup>30</sup> pour encapsuler les particules d'or issues de la voie citrate. Dans un premier temps, du PVP à 40000 g.mol<sup>-1</sup> est adsorbé sur la particule d'or permettant à la fois de créer un point de nucléation pour la silice et de transférer les particules dans l'éthanol. La croissance de silice se fait alors en utilisant la méthode Stöber.

Elle montra qu'il était possible d'obtenir des particules cœur@écorce de taille d'écorce variable contenant un seul cœur par particule.

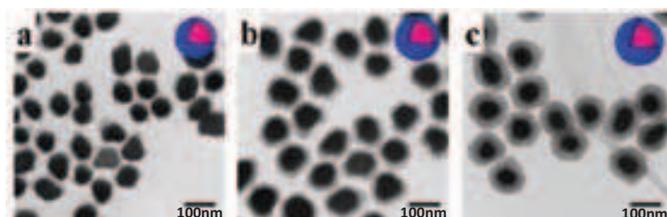


Figure 23 : Particules Au@SiO<sub>2</sub> obtenues par M. Ferrié<sup>14</sup>

### 3.2.2 AU NP ISSUES DE LA VOIE CTAB

Le protocole proposé par Graf est inefficace pour des particules stabilisées avec du CTAB. En 2009, l'équipe de Liz-Marzan<sup>31</sup> proposa de modifier la surface de la particule d'or avec du polyéthylène glycol (PEG). Comme pour le PVP, le PEG permet le transfert des particules d'or dans l'éthanol et la condensation de la silice sur la particule.

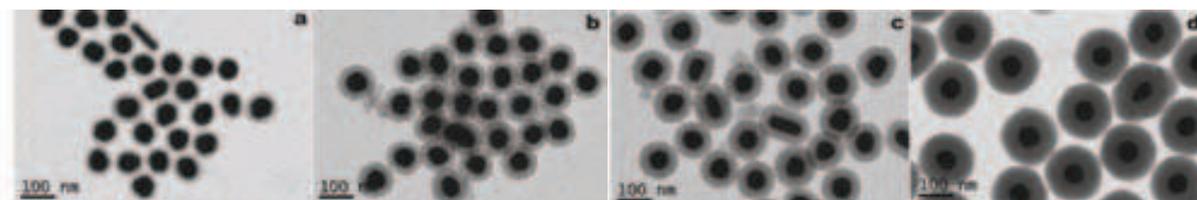


Figure 24 : Particules Au@SiO<sub>2</sub> de différentes épaisseurs obtenues à partir d'Au@PEG.  
a) eSiO<sub>2</sub>=11,7nm b) eSiO<sub>2</sub>=22,4nm c) eSiO<sub>2</sub>=28,77nm d) eSiO<sub>2</sub>=43,7nm

Comme pour la croissance des particules, deux protocoles d'encapsulation ont été exécutés : l'encapsulation 1 se fait dans les conditions de la publication de Liz-Marzan<sup>31</sup> (et les volumes suggérés par leur équipe) et l'encapsulation 2 se fait avec des concentrations et des volumes plus importants dans le but de synthétiser suffisamment de particules pour effectuer des assemblages par Langmuir-Blodgett.

- ENROBAGE DES PARTICULES PAR UN PEG THIOLE :

La quantité de PEG-SH à introduire pour enrober les particules est déterminée en considérant que 4 molécules de PEG-SH recouvrent 1nm<sup>2</sup> de la surface de la particule<sup>31</sup>. Ainsi, quelle que soit la voie d'encapsulation, une solution aqueuse contenant la quantité de PEG-SH adéquate est

ajoutée goutte à goutte, sous forte agitation, à la suspension de particules d'or (volumes et concentrations identiques à l'encapsulation par la silice).

La suspension est alors agitée durant 2h avant d'être transférée dans l'éthanol par plusieurs cycles de centrifugation (2800rpm-40min) /dispersion dans l'éthanol.

- MODIFICATION DE SURFACE DE LA VERRERIE :

Nous avons pu observer que les particules tendent à se coller aux parois de la verrerie utilisée lors de l'enrobage par la silice. Nous avons donc fonctionnalisé la verrerie utilisée lors de l'encapsulation afin de minimiser les pertes de particules.

- Après avoir correctement lavé la verrerie au chloroforme, la remplir d'une solution à 1% volumique d'octadécyltrichlorosilane dans du chloroforme.
- Laisser sous agitation durant une nuit en prenant soin de bien boucher la verrerie pour éviter toute évaporation de solvant.
- Rincer plusieurs fois la verrerie avec du chloroforme pour éliminer au maximum l'octadécyltrichlorosilane libre.

La présence d'octadécyltrichlorosilane à la surface de la verrerie diminue fortement les pertes en particules lors de l'encapsulation. Cette modification de surface s'est avérée particulièrement importante pour l'encapsulation 2 (en grande quantité).

- ENCAPSULATION 1

Vt = 10mL \_ [Au]<sub>NP</sub> = 0,5mM \_ [H<sub>2</sub>O] = 10,55M \_ [NH<sub>3</sub>] = 0,2M \_ [TEOS]<sub>exemple</sub> = 0,8mM

- Dans un pilulier de 20mL : Dans l'ordre et sous forte agitation
  - o Au@PEG (concentré)
  - o 1,9mL H<sub>2</sub>O
  - o 130μL NH<sub>4</sub>OH
  - o 50,4μL d'une solution de TEOS : 10μL TEOS + 280μL EtOH
- Laisser sous agitation toute la nuit
- Rincer les particules par centrifugation (2500rpm -1h) pour éliminer toutes traces d'eau.

- ENCAPSULATION 2

Vt = 550mL \_ [HAuCl<sub>4</sub>] = 1,11mM \_ [H<sub>2</sub>O] = 10,55M \_ [NH<sub>3</sub>] = 0,2M \_ [TEOS]<sub>exemple</sub> = 1,5mM

- Dans un ballon de 1L : Dans l'ordre et sous forte agitation
  - o Au@PEG (concentré)
  - o H<sub>2</sub>O
  - o NH<sub>4</sub>OH
  - o TEOS
- Laisser sous agitation toute la nuit
- Rincer les particules par centrifugation (2500rpm -1h) pour éliminer toutes traces d'eau.

Dans les deux cas, il est possible de faire varier l'épaisseur de l'écorce de silice en ajustant la quantité de TEOS. Les particules issues des différentes encapsulations sont étudiées par microscopie électronique à transmission ainsi qu'à l'aide des mesures d'absorbance en spectrophotométrie UV-visible.

• CARACTERISATION

Les spectres d'absorbance présentés à la Figure 25 nous permettent d'étudier l'effet de l'encapsulation sur la réponse plasmon. Le spectre des particules Au@SiO<sub>2</sub> (écorce de 20nm dans l'éthanol) est légèrement décalé vers les grandes longueurs d'onde comparé au spectre des particules d'or (dans l'éthanol). Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, la position de la résonance dépend du solvant ( $\epsilon_p \approx -2\epsilon_h$ ). L'environnement de la particule, caractérisé par  $\epsilon_h$ , est localement modifié par la présence de la silice et justifie un déplacement de la position de la résonance plasmon.

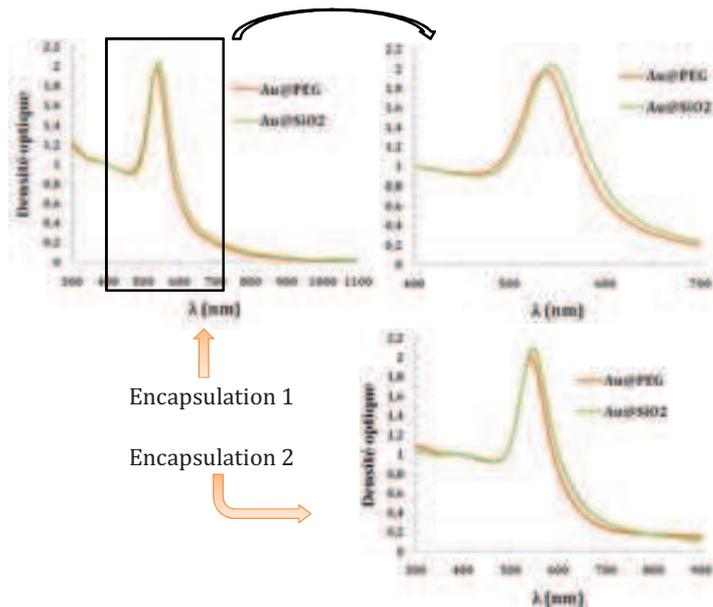


Figure 25 : Spectres d'absorbance de particules de 60nm avant et après l'encapsulation

La comparaison du spectre d'absorbance avant et après encapsulation montre qu'il n'y a pas d'élargissement du plasmon et ce, quelque soit le mode d'enrobage. Ceci nous permet de conclure que la majorité des particules sont seules dans leur écorce silice. En effet, s'il y avait eu formation de multimères (plusieurs particules d'or au sein d'une même écorce), la bande plasmon se serait élargie à cause des couplages plasmoniques entre particules.

Les clichés de microscopie électronique à transmission (Figure 26) viennent conforter cette conclusion : nous pouvons voir que, dans les deux modes d'encapsulation, les particules sont individuellement enrobées par une écorce de silice d'épaisseur homogène. L'épaisseur moyenne déterminée en mesurant directement la taille de l'écorce sur les clichés MET.

Nous pouvons aussi conclure que l'augmentation de la quantité de particules enrobées ne dégrade pas la qualité de l'encapsulation. L'encapsulation 2 nous permet donc de synthétiser 50 fois plus de particules en une étape par rapport à l'encapsulation 1 (proposée dans la publication de Liz-Marzan).

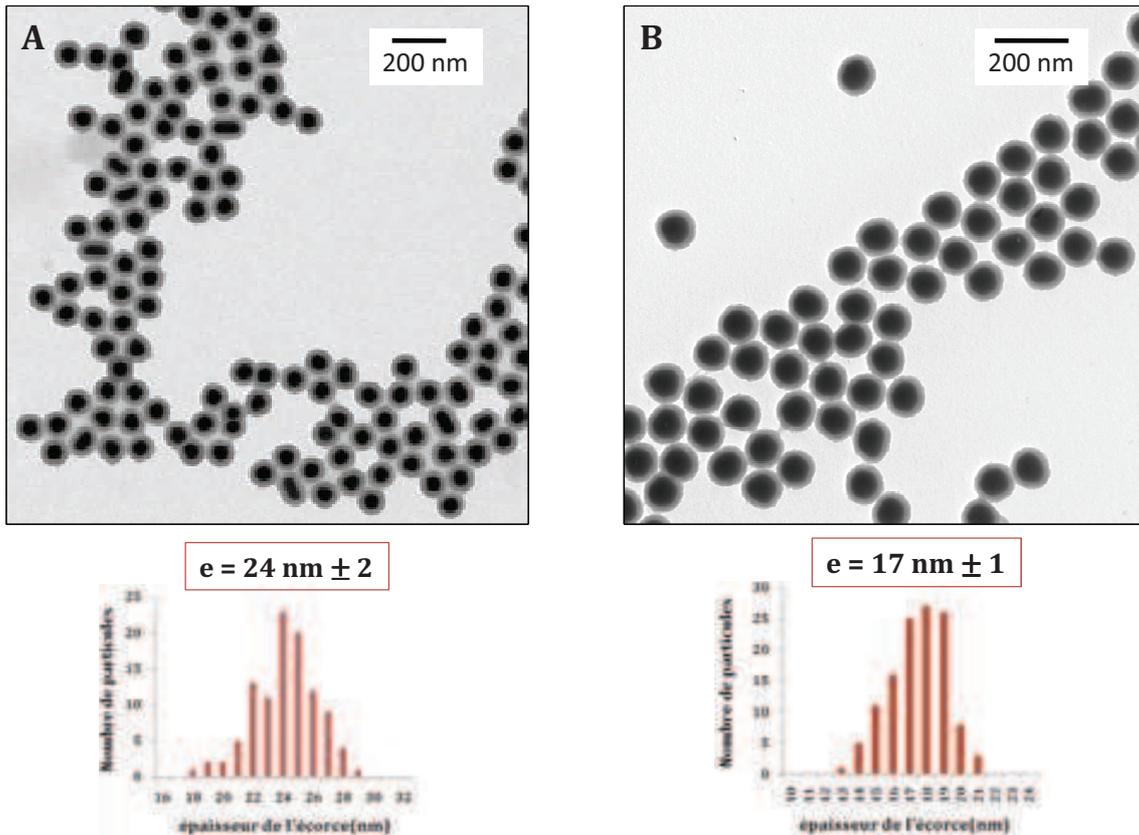


Figure 26 : Clichés MET des particules Au@SiO<sub>2</sub> obtenues par A) l'encapsulation 1 \_ B) l'encapsulation 2

### 3.3 ENCAPSULATION DES NANOPARTICULES D'ARGENT

Pascal Massé utilisa le procédé d'encapsulation par la silice proposé par Graf et al<sup>30</sup>. Les particules d'argent synthétisées précédemment sont fonctionnalisées avec du PVP. Il n'est donc pas nécessaire d'effectuer une modification de surface pour réaliser l'enrobage de silice.

#### 3.3.1 CROISSANCE DIRECTE : ECORCE FINE

Le mode opératoire suivi est similaire à ceux présentés pour l'or :

- Les particules d'argent sont dispersées dans 3,75 mL d'éthanol.

Sous agitation, ajouter de l'ammoniaque à 27-30% wt et le TEOS. Les quantités vont dépendre de la taille de l'écorce visée ainsi que de la quantité des nanoparticules germes. Le

- Tableau 1 regroupe les différentes conditions expérimentales pour chaque lot de particules utilisées par la suite.
- L'ensemble est laissé sous agitation durant 12h.

La présence d'ammoniaque favorisant l'oxydation de l'argent, il est important de laver la solution par centrifugation afin d'éliminer la base le plus rapidement possible.

Lot	diamètre des germes (nm)	diamètre des objets de fin (nm)	nombre de germes	volume NH <sub>4</sub> OH (mL)	volume H <sub>2</sub> O (mL)	volume TEOS (mL)
Ag 26@13	26	52	$6,8302 \cdot 10^{13}$	0,15	0,1	0,04
Ag 28@16	28	60	$5,9658 \cdot 10^{13}$	0,25		0,055
Ag 27@28	27	83	$2,5613 \cdot 10^{13}$	0,25		0,065

Tableau 1 : Conditions de synthèse permettant d'obtenir des particules Ag@SiO<sub>2</sub>.

Ainsi trois lots de particules ont pu être obtenus. L'épaisseur moyenne de l'écorce est déterminée en soustrayant la taille moyenne des particules d'argent seules à la taille moyenne des particules enrobées. Les clichés MET de la Figure 27 montrent que les particules d'argent sont individuellement recouvertes d'une coquille de silice homogène et d'épaisseur contrôlée.

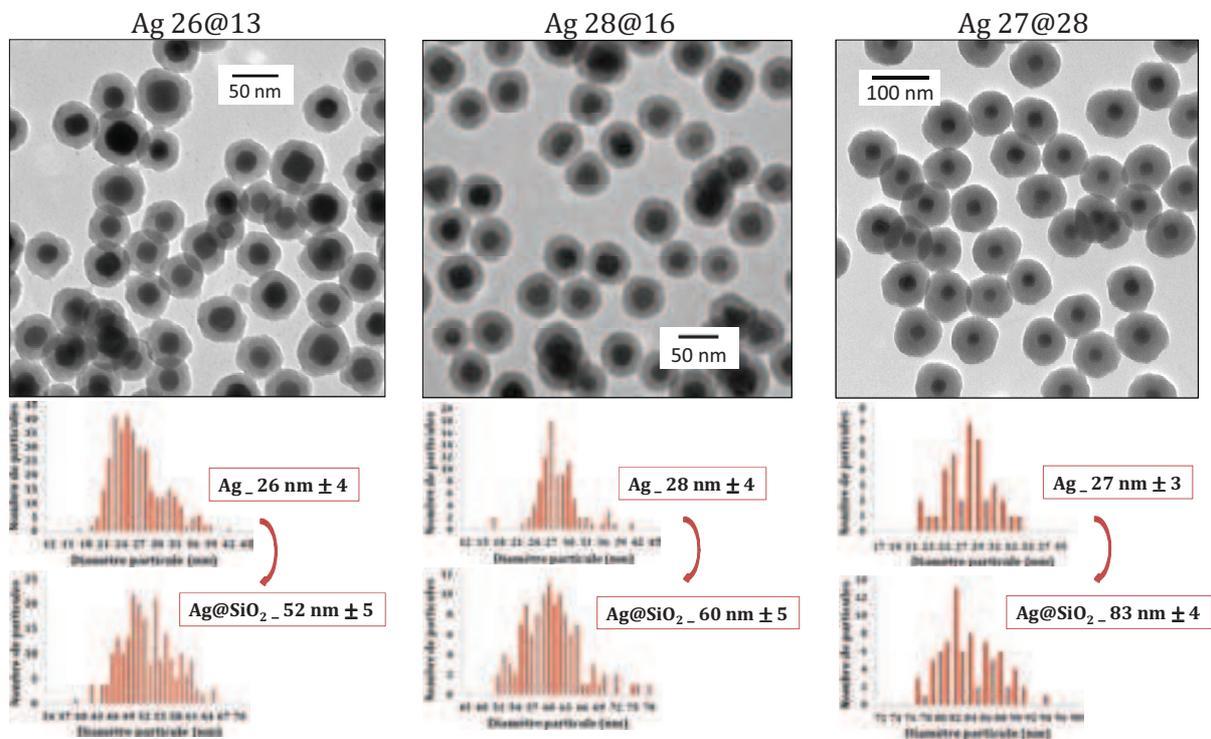


Figure 27 : Particules Ag@SiO<sub>2</sub> obtenues par Pascal Massé.

### 3.3.2 ENSEMENCEMENT : ECORCE EPAISSE

Pour obtenir une épaisseur de silice plus importante, un procédé d'ensemencement a été utilisé. Ce procédé se décompose en deux étapes : la première étape consiste à synthétiser des particules cœur-écorce comme précédemment (avec une écorce de 17nm). Puis ces particules seront utilisées comme germes pour la croissance de silice lors d'ajout progressif (à l'aide d'un pousse seringue) du TEOS.

Le Tableau 2 regroupe les conditions expérimentales utilisées pour la synthèse suivante :

o Etape1

- Disperser les particules d'argent (germes) dans 12 mL d'éthanol.
- Sous agitation, ajouter de l'ammoniaque à 27-30% wt et le TEOS. Les quantités dépendent de la taille de l'écorce visée ainsi que de la quantité des nanoparticules germes.
- L'ensemble est laissé sous agitation durant 12h.

o Etape 2

Le TEOS, dilué dans de l'éthanol, est ajouté à l'aide d'un pousse seringue pour épaissir la coque de silice

ETAPE 1	diamètre des germes (nm)	diamètre des objets de fin (nm)	nombre de germes	volume NH <sub>4</sub> OH (mL)	volume H <sub>2</sub> O (mL)	volume TEOS (mL)
	15	50	1,8108 . 10 <sup>14</sup>	1	4,25	0,106
ETAPE 2	diamètre des germes (nm)	diamètre des objets de fin (nm)	nombre de germes	volume EtOH (mL)	volume TEOS (mL)	vitesse d'addition (mL/H)
	50	120	1,8108 . 10 <sup>14</sup>	0,25	1,37	0,4

Tableau 2 : Conditions de synthèses pour les particules possédant une large écorce : Ag@SiO<sub>2</sub> - 15@52

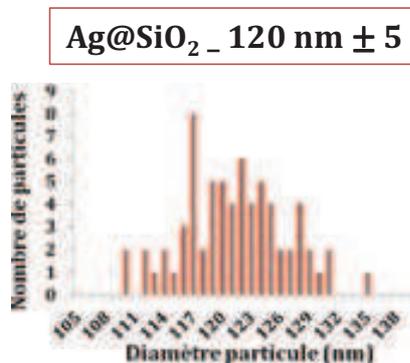
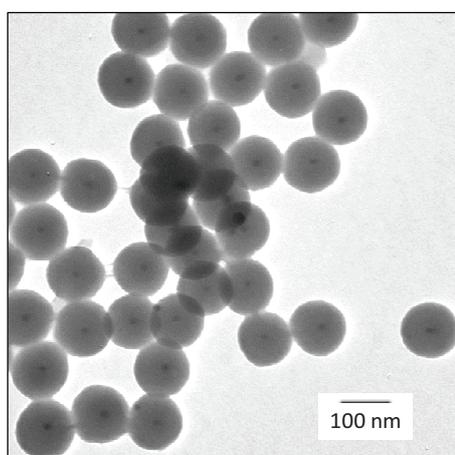


Figure 28 : Particules Ag@SiO<sub>2</sub> obtenues par ensemencement.

P. Massé a ainsi obtenu des particules cœur-écorce 15@52nm monodisperses et sphériques.

## 4 CARACTERISATION OPTIQUE DES PARTICULES EN SUSPENSION

### 4.1 CARACTERISATION DES PARTICULES D'OR

#### 4.1.1 PARTICULES D'OR VOIE CTAB

Les particules d'or voie CTAB ont l'avantage d'être monodisperses en taille et en forme. Nous avons simulé les spectres d'extinction de ces particules en utilisant les données expérimentales de Johnson & Christy<sup>32</sup> pour décrire la permittivité de l'or au sein de la particule. Comme nous l'avons vu dans le chapitre I-2, la permittivité effective (qui définit le comportement optique de nos particules) peut être définie en fonction de la polarisabilité des particules. Pour des petites particules, la polarisabilité s'écrit :

$$\alpha = 3 V \varepsilon_h \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_h}{\varepsilon_p + 2\varepsilon_h}$$

*Équation 5 : Polarisabilité  $\alpha$  d'une particule sphérique*

- $V$  = volume de la particule
- $\varepsilon_p$  = permittivité électrique de la particule
- $\varepsilon_h$  = permittivité électrique du milieu hôte

En revanche, au-delà d'un diamètre d'une trentaine nanomètres il est impossible de se limiter au coefficient dipolaire de Mie pour déterminer la polarisabilité d'une particule. Myroshnychenko et al<sup>33</sup>. ont proposé une expression approchée permettant de prendre en compte l'effet de la taille pour des particules d'or de diamètre inférieur à 150nm :

$$\alpha = 4\pi r^3 \varepsilon_h \frac{1 - 0,1(\varepsilon_p + \varepsilon_h)\theta^2/4}{\frac{\varepsilon_p + 2\varepsilon_h}{\varepsilon_p - \varepsilon_h} - \frac{(0,1\varepsilon_p + \varepsilon_h)\theta^2}{4} - i\left(\frac{2}{3}\right)\varepsilon_h^{3/2} \theta^3}$$

*Équation 6 : Polarisabilité  $\alpha$  d'une particule prenant en compte les effets de taille<sup>33</sup>*

- $r$  = rayon de la particule
- $\varepsilon_p$  = permittivité électrique de la particule
- $\varepsilon_h$  = permittivité électrique du milieu hôte
- $\theta = \frac{2\pi r}{\lambda}$  où  $\lambda$  est la longueur d'onde incidente

La Figure 29 compare le spectre d'extinction expérimental et les spectres simulés avec (Équation 6) et sans (Équation 5) la correction de taille. Les données de Johnson & Christy sont utilisées pour décrire la permittivité de l'or. Les particules sont issue d'une croissance 2, le diamètre est de  $78 \pm 5$ nm (mesure statistique sur clichés MET).

Nous pouvons voir que la correction de polarisabilité de Myroshnychenko est indispensable pour simuler correctement la position et la largeur de la résonance plasmon. Néanmoins nous constatons que pour une meilleure reproduction du spectre d'absorbance expérimental, le diamètre des particules doit être légèrement surestimé. Ceci peut venir d'une purification incomplète (qui est toujours le cas) ce qui signifie qu'il reste quelques palettes et bâtonnets d'or venant modifier la réponse plasmon moyenne. Comme les plus grosses particules possèdent une résonance plasmon plus intense, leurs contributions à la réponse optique globale sont donc plus

importantes. Cela explique pourquoi le polydispersité des particules entraîne un déplacement de la bande plasmon vers le rouge.

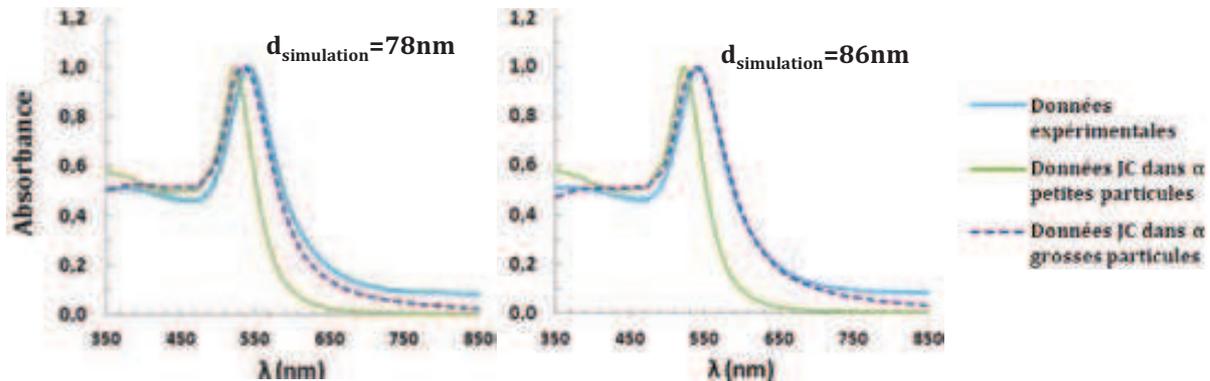


Figure 29 : Spectres d'extinction expérimental et simulés de particules d'or de 78nm.

#### 4.1.2 PARTICULES D'OR VOIE CITRATE

Le même raisonnement a été appliqué aux particules d'or obtenues par voie citrate de diamètre  $80 \pm 14$  nm. Les spectres obtenus sont présentés à la Figure 30. Pour une meilleure reproduction des courbes expérimentales, le diamètre moyen des particules doit être surestimé. Comme précédemment, ce décalage de la bande plasmon vers les grandes longueurs d'onde est dû à la polydispersité des particules. La polydispersité en forme et en taille étant plus importante par cette voie de synthèse, la surestimation optimale est bien plus importante que pour les particules voie CTAB. De plus nous constatons que l'absorbance dans le domaine des transitions interbandes est mal modélisée.

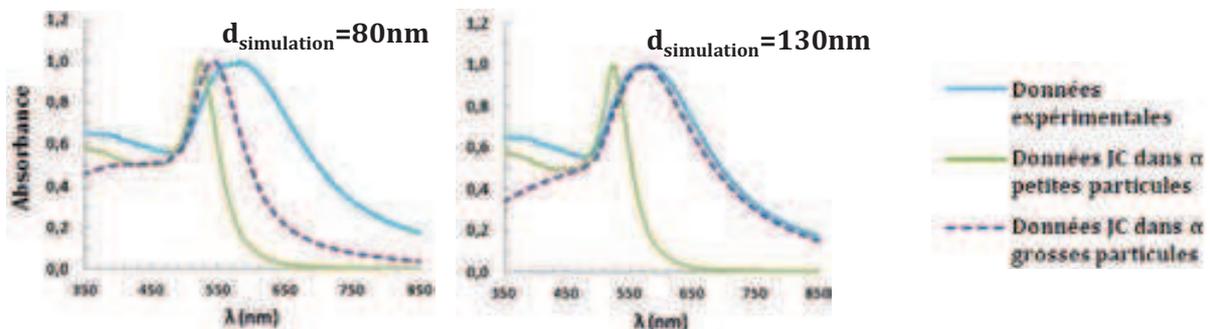


Figure 30 : Spectres d'extinction expérimental et simulés de particules d'or

## 4.2 CARACTERISATION DES PARTICULES D'ARGENT

### 4.2.1 SIMULATIONS AVEC LES DONNEES DE JOHNSON & CHRISTY ET PALIK

Nous avons commencé par simuler les spectres d'absorbance des particules d'argent (sans enrobage) en utilisant les données de Johnson & Christy<sup>32</sup> et de Palik<sup>34</sup> (issues des travaux Winsemius<sup>35</sup>). Pour cela nous définissons une fonction basée sur le modèle de Drude et nous avons ajusté les différents paramètres du modèle sur les données de Johnson & Christy et de Palik. Les paramètres obtenus sont présentés à Équation 7. Rappelons que le modèle de Drude

décrit la permittivité d'un métal en ne considérant que les transitions intrabandes (Chapitre I). Nous n'avons pas donc pas pu l'appliquer à l'or qui possède des transitions interbandes trop proches de la résonance plasmon.

$$\varepsilon_{\text{métal}}(f) = \varepsilon_l - \frac{f_p^2}{f(f + i\gamma_0)}$$

Johnson & Christy :  $f_p = 2215 \text{ THz}$   
 $\gamma_0 = 4,87 \text{ THz}$   
 $\varepsilon_l = 3,7559$  .

Palik :  $f_p = 2121 \text{ THz}$   
 $\gamma_0 = 15,15 \text{ THz}$   
 $\varepsilon_l = 4,08 + i0,5$

Équation 7 : Permittivité électrique de la particule métallique suivant le modèle de Drude où :

- $f$  = fréquence de l'onde électromagnétique incidente
- $\gamma_0$  = Amortissements
- $f_p$  = fréquence Plasma
- $\varepsilon_l$  = Constant.

L'indice du milieu effectif (particules + solvant) est ensuite défini grâce à la loi des mélanges de Maxwell-Garnett et cela nous permet de tracer l'absorbance des particules en suspension en fonction de la longueur d'onde. La Figure 31 illustre les différentes simulations superposées avec les spectres expérimentaux.

Nous constatons que, quelle que soit la taille des particules d'argent, les données de Jonhson & Christy ne reproduisent pas du tout nos données: la longueur d'onde de résonance est trop décalée vers les courtes longueurs d'ondes et la largeur à mi-hauteur est beaucoup trop fine.

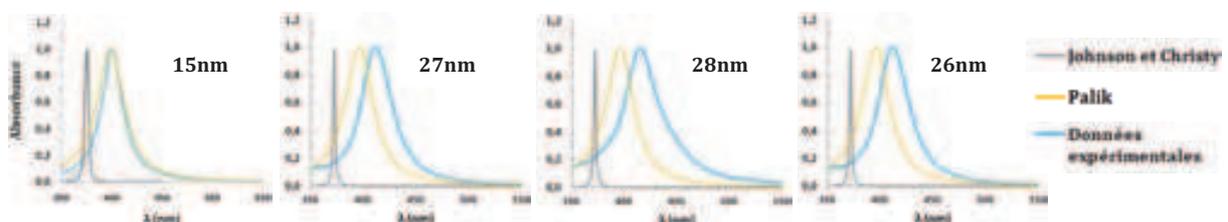


Figure 31 : Spectres d'absorption des différentes particules d'argent (dans EtOH) ainsi que les simulations obtenues avec les données de Johnson & Christy et Palik

La courbe d'absorbance obtenue avec les données de Palik est bien plus proche de nos données expérimentales, notamment pour les particules de 15nm. Pour les autres particules, la largeur à mi-hauteur est réaliste mais la position de la résonance, malgré une amélioration, est trop décalée vers les courtes longueurs d'onde. La résonance étant correctement positionnée pour les particules de 15nm, nous pouvons supposer que le déplacement vers les grandes longueurs est directement lié à l'augmentation de la taille ou à la forme légèrement cubique des particules. Pour vérifier l'hypothèse de la taille nous avons appliqué la modification de polarisabilité (prenant en compte la taille des particules) proposé par Myroshnychenko et al.<sup>33</sup> (Équation 6).

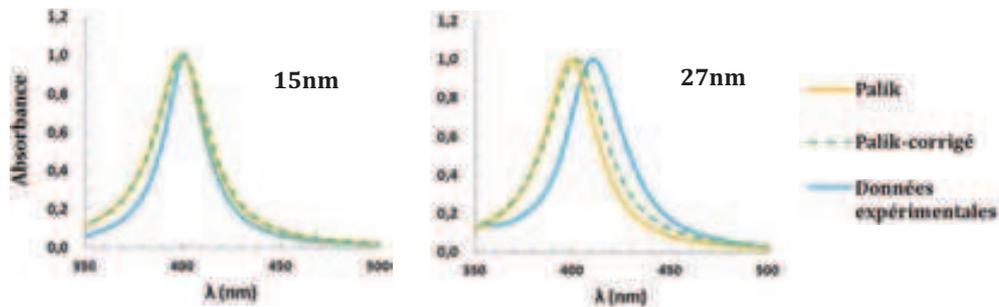


Figure 32 : Absorbance expérimentales des particules d'argent de 15nm et 27nm et leurs simulations avec les données de Palik et les données Palik avec la polarisabilité modifiée.

Nous pouvons voir que la correction de la polarisabilité ne modifie pas de le spectre d'absorbance des particules de 15nm. En revanche elle engendre un léger décalage de la position de la résonance pour les particules de 27nm, ce qui va dans le sens de notre hypothèse. Néanmoins la modification utilisée à été développé pour les particules d'or et il se peut qu'elle ne soit pas adaptée à l'argent. Il serait donc intéressant de simuler les courbes d'extinction avec les calculs exacts basée sur la théorie de Mie (Chapitre I) pour savoir si l'élargissement de la bande plasmon est dû à la taille des particules ou à leurs formes (rappelons qu'elle tendent à être facettées).

#### 4.2.2 MODELE DE DRUDE AJUSTE SUR LES PARTICULES D'ARGENT

Comme nous venons de le montrer, les modèles de Drude reproduisant les données de Johnson & Christy et de Palik ne permettent pas de décrire nos systèmes. Afin de modéliser les spectres d'absorbance de nos particules, nous avons donc utilisé un modèle de Drude (Équation 7) dans lequel les valeurs de  $f_p$  et  $\gamma_0$  sont ajustés sur les courbes expérimentales par minimisation de l'erreur quadratique moyenne (avec Maple).  $\epsilon_1$  est fixée identique à celle des données de Johnson & Christy: 3,7559. Les données obtenues par l'ajustement sur les particules d'argents sans enrobage sont ensuite insérées dans la permittivité d'un cœur-écorce définie par la formule de Bohren-Huffman pour simuler le spectre d'absorbance des particules Ag@SiO<sub>2</sub>. Ceci nous permet de vérifier si le déplacement de la bande plasmon vers le rouge est cohérent avec l'encapsulation des particules par de la silice (dont nous connaissons l'épaisseur). La Figure 33 regroupe les spectres expérimentaux, les spectres ajustés sur les particules d'argent ainsi que les spectres simulés (à partir des données ajustées) des particules cœur-écorce Ag@SiO<sub>2</sub>.

Le modèle de Drude ajusté sur les courbes expérimentales nous permet de reproduire correctement la bande plasmon des particules d'argent en suspension. Nous pouvons noter que ce modèle ne nous permet pas de reproduire le petit épaulement aux alentours de 350nm. Etant absent pour les particules sphériques (particules de 15nm), nous pouvons supposer que cet épaulement est dû à la forme légèrement cubique des particules. Nous pouvons également mentionner que les particules d'argent de 28nm possèdent la bande plasmon la plus large qui est essentiellement dû à leur polydispersité.

Les simulations des spectres d'extinction des particules Ag@SiO<sub>2</sub>, prenant compte de l'épaisseur de l'écorce de silice, permettent de montrer que le déplacement vers les grandes longueurs

d'onde de la résonance plasmon est bien dû à l'écorce la silice. Néanmoins, nous constatons qu'il y a un élargissement de la bande plasmon lors de l'encapsulation. Plus l'écorce est épaisse, plus il est important. En effet cet élargissement est dû à la présence de diffusion qui intervient lorsque la taille de particules devient importante. La simulation des spectres de particules Ag@SiO<sub>2</sub> par un modèle de Drude ajusté sur les particules d'argent (sans écorce) en suspension nous donne donc des informations sur la qualité de l'encapsulation : les particules sont individuellement enrobées par la silice. En effet s'il y avait formation de multimères de façon significative, la position de la bande plasmon de pourrait pas être correctement reproduite en prenant simplement en compte la présence de l'écorce de silice : les cœurs d'argent encapsulés dans la même écorce génèrent couplage plasmonique.

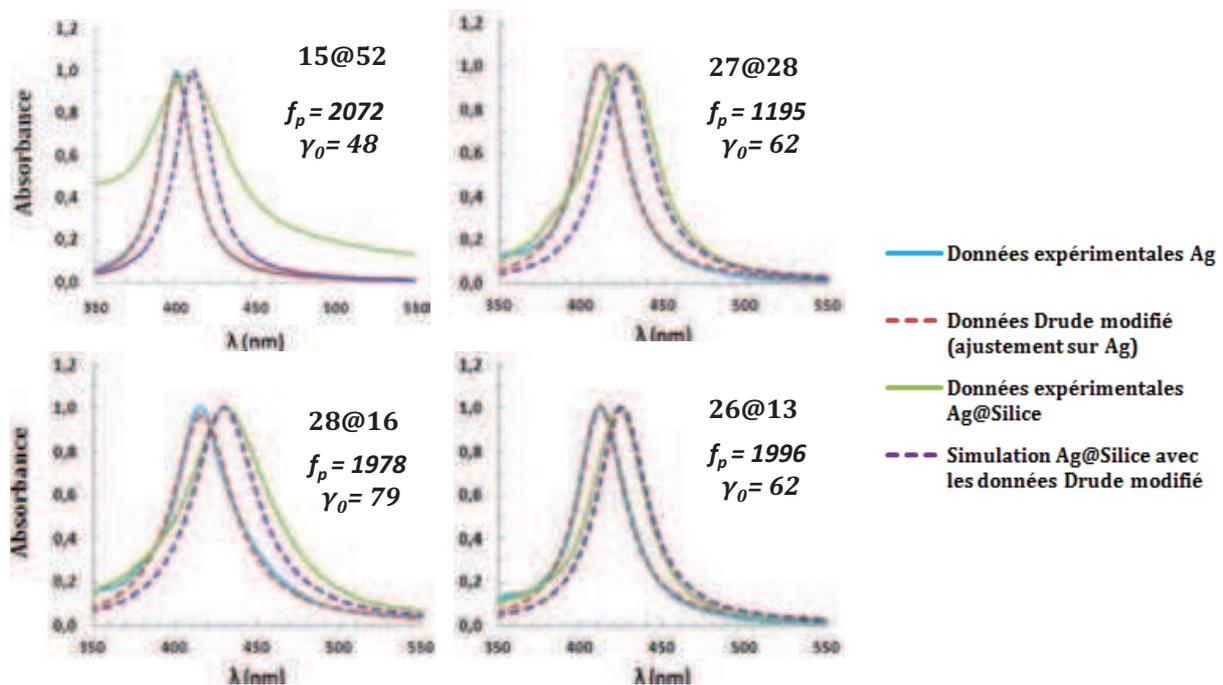


Figure 33 : Spectres d'absorption des différentes particules Ag et Ag@SiO<sub>2</sub>(dans EtOH) ainsi que les spectres correspondant au modèle de Drude modifié (ajustement sur les particules d'Ag)

## 5 CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons présenté les différentes synthèses de particules destinées à être assemblées par la technique de Langmuir-Blodgett (Chapitre III). Nous avons commencé par exposer rapidement la synthèse de particules de silice par voie sol-gel. Ces billes nous serviront de particules modèles lors des études préliminaires d'élaboration des films de particules. Nous décrivons ensuite les synthèses de particules métalliques puis leur encapsulation par de la silice (voie sol-gel à nouveau). Ces particules sont destinées à la fabrication de matériaux composites métal/diélectrique dont les propriétés optiques seront étudiées dans le chapitre IV.

La caractérisation optique des particules d'or montre qu'il est nécessaire d'appliquer une correction prenant en compte la taille des particules. L'utilisation de l'expression de la polarisabilité corrigée<sup>33</sup> dans la loi de mélange de Maxwell-Garnett est relativement efficace pour les particules Au@SiO<sub>2</sub> voie CTAB/PEG-SH. En effet cette méthode de croissance de particules d'or nous permet d'obtenir des particules sphériques calibrées en taille et en forme. Nous avons montré qu'il était possible d'augmenter cinquante fois la quantité de particules cœur-écorce Au@SiO<sub>2</sub> synthétisées par cette voie.

Pour les particules d'argent, les données de Palik sont plus réalistes que celles de Johnson & Christy. Insérées dans la loi de Maxwell-Garnett (avec et sans correction de taille), elles permettent de simuler le spectre d'extinction des particules d'argent de 15nm. En revanche, elles reproduisent mal les données expérimentales pour les plus grosses particules. Nous avons donc utilisé un modèle de Drude ajusté sur les spectres d'absorption expérimentaux des particules d'argent. Les données issues de l'ajustement nous ont permis de simuler l'absorbance des particules Ag@SiO<sub>2</sub> en prenant en compte l'écorce de la silice grâce à la loi de mélange de Bohren-Huffman. Les simulations nous ont permis de mettre en évidence l'enrobage individuel des particules. Il serait intéressant d'introduire la diffusion dans la simulation des spectres de particules Ag@SiO<sub>2</sub> afin de mieux définir leurs comportements optiques. Néanmoins les lois de mélange classiques n'étant pas applicables à nos systèmes (à cause des interactions plasmonique) l'absence de ces données n'a pas été problématique lors de l'étude des propriétés optiques des matériaux finaux.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Brinker, C. J. & Scherer, G. W. *Sol-Gel Science*. (Academic Press, 1990).
2. Stöber, W., Fink, A. & Bohn, E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of Colloid and Interface Science* **26**, 62–69 (1968).
3. Van Helden, A. K., Jansen, J. W. & Vrij, A. Preparation and characterization of spherical monodisperse silica dispersions in nonaqueous solvents. *Journal of Colloid and Interface Science* **81**, 354–368 (1981).
4. Tan, C. G., Bowen, B. D. & Epstein, N. Production of monodisperse colloidal silica spheres: Effect of temperature. *Journal of Colloid and Interface Science* **118**, 290–293 (1987).
5. Reculosa, S. *Synthèse de matériaux d'architecture contrôlée à base de silice colloïdale*. (Thèse, Université de Bordeaux1, 2004).
6. Faraday, M. The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **147**, 145–181 (1857).
7. Turkevich, J., Stevenson, P. C. & Hillier, J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discussions of the Faraday Society* **11**, 55 (1951).
8. Frens, G. Controlled nucleation for regulation of particle size in monodisperse gold solution. *Nature - Phys. Sci* **20**, 241 (1973).
9. Grabar, K. C., Freeman, R. G., Hommer, M. B. & Natan, M. J. Preparation and Characterization of Au Colloid Monolayers. *Anal. Chem.* **67**, 735–743 (1995).
10. Ji, X. *et al.* Size Control of Gold Nanocrystals in Citrate Reduction: The Third Role of Citrate. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 13939–13948 (2007).
11. Brust, M., Walker, M., Bethell, D., Schiffrin, D. J. & Whyman, R. Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase Liquid/Liquid system. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* 801 (1994).
12. Sugano, K., Yamada, H., Ichihashi, O., Tsuchiya, T. & Tabata, O. Fabrication of Gold Nanoparticle Using Pulsed Mixing Method with Valveless Micropumps. in *Micro Electro Mechanical Systems, 2006. MEMS 2006 Istanbul. 19th IEEE International Conference* 546 –549 (2006).
13. Brown, K. R., Walter, D. G. & Natan, M. J. Seeding of Colloidal Au Nanoparticle Solutions. 2. Improved Control of Particle Size and Shape. *Chem. Mater.* **12**, 306–313 (2000).
14. Ferrié, M. *Design de particules plasmoniques pour le contrôle de l'absorption et de l'émission de lumière*. (Thèse, Université de Bordeaux1, 2011).
15. Jana, N. R., Gearheart, L. & Murphy, C. J. Seeding Growth for Size Control of 5–40 nm Diameter Gold Nanoparticles. *Langmuir* **17**, 6782–6786 (2001).
16. Rodríguez-Fernández, J., Pérez-Juste, J., García de Abajo, F. J. & Liz-Marzán, L. M. Seeded Growth of Submicron Au Colloids with Quadrupole Plasmon Resonance Modes. *Langmuir* **22**, 7007–7010 (2006).
17. Jana, N. R. Nanorod shape separation using surfactant assisted self-assembly. *Chem. Commun.* 1950 (2003).
18. Lee, P. C. & Meisel, D. Adsorption and surface-enhanced Raman of dyes on silver and gold sols. *J. Phys. Chem.* **86**, 3391–3395 (1982).

19. Creighton, J. A., Blatchford, C. G. & Albrecht, M. G. Plasma resonance enhancement of Raman scattering by pyridine adsorbed on silver or gold sol particles of size comparable to the excitation wavelength. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2* **75**, 790 (1979).
20. Yin, Y. *et al.* Synthesis and characterization of stable aqueous dispersions of silver nanoparticles through the Tollens process. *Journal of Materials Chemistry* **12**, 522–527 (2002).
21. Krutyakov, Y. A., Kudrinskiy, A. A., Olenin, A. Y. & Lisichkin, G. V. Synthesis and properties of silver nanoparticles: advances and prospects. *Russian Chemical Reviews* **77**, 233–257 (2008).
22. Silvert, P.-Y., Herrera-Urbina, R., Duvauchelle, N., Vijayakrishnan, V. & Elhsissen, K. T. Preparation of colloidal silver dispersions by the polyol process. Part 1: Synthesis and characterization. *Journal of Materials Chemistry* **6**, 573 (1996).
23. Wiley, B., Sun, Y., Mayers, B. & Xia, Y. Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanostructures: The Case of Silver. *Chemistry – A European Journal* **11**, 454–463 (2005).
24. Fievet, F., Lagier, J. P., Blin, B., Beaudoin, B. & Figlarz, M. Homogeneous and heterogeneous nucleations in the polyol process for the preparation of micron and submicron size metal particles. *Solid State Ionics* **32–33, Part 1**, 198–205 (1989).
25. Skrabalak, S. E., Wiley, B. J., Kim, M., Formo, E. V. & Xia, Y. On the Polyol Synthesis of Silver Nanostructures: Glycolaldehyde as a Reducing Agent. *Nano Lett.* **8**, 2077–2081 (2008).
26. Rycenga, M. *et al.* Controlling the Synthesis and Assembly of Silver Nanostructures for Plasmonic Applications. *Chem. Rev.* **111**, 3669–3712 (2011).
27. Zhang, Q. *et al.* Production of Ag Nanocubes on a Scale of 0.1 g per Batch by Protecting the NaHS-Mediated Polyol Synthesis with Argon. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **1**, 2044–2048 (2009).
28. Ohmori, M. & Matijević, E. Preparation and Properties of Uniform Coated Inorganic Colloidal Particles: 8. Silica on Iron. *Journal of Colloid and Interface Science* **160**, 288–292 (1993).
29. Liz-Marzán, L. M., Giersig, M. & Mulvaney, P. Synthesis of Nanosized Gold–Silica Core–Shell Particles. *Langmuir* **12**, 4329–4335 (1996).
30. Graf, C., Vossen, D. L. J., Imhof, A. & Van Blaaderen, A. A General Method To Coat Colloidal Particles with Silica. *Langmuir* **19**, 6693–6700 (2003).
31. Fernández-López, C. *et al.* Highly Controlled Silica Coating of PEG-Capped Metal Nanoparticles and Preparation of SERS-Encoded Particles. *Langmuir* **25**, 13894–13899 (2009).
32. Johnson, P. B. & Christy, R. W. Optical Constants of the Noble Metals. *Phys. Rev. B* **6**, 4370–4379 (1972).
33. Myroshnychenko, V. *et al.* Modelling the optical response of gold nanoparticles. *Chemical Society Reviews* **37**, 1792 (2008).
34. Palik, E. D. *Handbook of Optical Constants of Solids*. (Academic Press, 1985).
35. Winsemius, P., Kampen, F. F. van, Lengkeek, H. P. & Went, C. G. van Temperature dependence of the optical properties of Au, Ag and Cu. *Journal of Physics F: Metal Physics* **6**, 1583–1606 (1976).



## Chapitre III :

# Elaboration des composites métal/diélectrique

---

## SOMMAIRE

<b>1 Mise au point du procédé .....</b>	<b>93</b>
1.1 Problématique .....	93
1.1.1 Taille des particules.....	93
1.1.2 Paramètres fixes et paramètres ajustables.....	94
1.1.3 Caractérisation : MEB et MEB environnemental.....	97
1.2 Diminution progressive de la taille des particules .....	98
1.2.1 Monocouches.....	99
1.2.2 Multicouches.....	102
1.3 Mode de transfert : abaissement de surface.....	104
1.3.1 Choix du mode de transfert.....	104
1.3.2 Les substrats utilisés.....	106
1.3.3 Choix de la pression de surface de transfert .....	107
1.4 Multicouches .....	109
1.4.1 Fabrication de matériaux multicouches .....	109
1.4.2 Observation de matériaux multicouches.....	110
<b>2 Assemblage des particules d'argent.....</b>	<b>113</b>
2.1 Monocouches.....	113
2.1.1 Isothermes de compression .....	113
2.1.2 Monocouches obtenues.....	115
2.2 Multicouches .....	117
2.2.1 Isothermes de compression .....	117
2.2.2 Echantillons multicouches obtenus.....	118
<b>3 Assemblage des particules d'or.....</b>	<b>121</b>
3.1 Particules Au@SiO <sub>2</sub> – Voie citrate/PVP.....	121
3.1.1 Monocouche.....	121
3.1.2 Multicouches.....	123
3.2 Particules Au@SiO <sub>2</sub> – Voie CTAB/PEG.....	124
3.2.1 Compression des particules .....	124
3.2.2 Monocouche obtenue .....	125
3.3 Particules Au@PEG.....	125
3.3.1 Compressions des particules .....	126
3.3.2 Utilisation d'un dépôt de PEI .....	127
3.3.3 Influence de la quantité de PEG et de la couche de PEI.....	128
<b>4 Conclusion.....</b>	<b>131</b>



# 1 MISE AU POINT DU PROCEDE

## 1.1 PROBLEMATIQUE

### 1.1.1 TAILLE DES PARTICULES

La formation de films de Langmuir de particules est décrite dans un grand nombre de publications. Ce nombre a été en constante augmentation (Figure 1 – Nombre total de publications : 5800). Il existe des études sur une grande diversité de particules : de natures, de formes ou encore de tailles différentes.

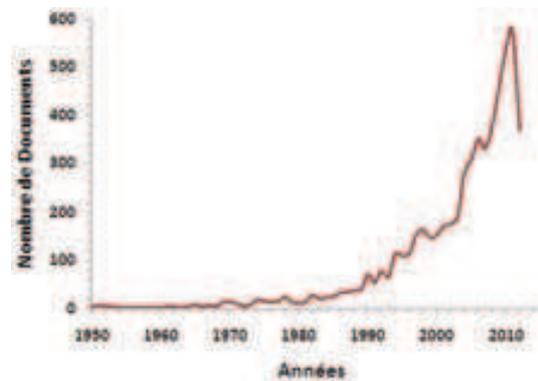


Figure 1 : Nombre de publications contenant "Langmuir" et "particules" comme mots clés en fonction de l'année (données obtenues par le site de recherche d'articles Scopus)

La fabrication des cristaux colloïdaux, qui nous intéresse plus particulièrement, est majoritairement obtenue par la technique de Langmuir-Blodgett avec des particules de silice ou de polystyrène de tailles relativement importantes (>200nm).

L'élaboration de matériaux 3D composés de particules de petites tailles (<200nm) est moins répandue. Il existe de nombreuses publications sur la formation de monocouches dont les protocoles d'assemblage sont beaucoup plus variés que pour les grosses particules. De plus, les monocouches sont généralement déposées sur des petites surfaces (grille MET par exemple) ce qui explique le manque de matériaux volumiques dans la littérature. Tout ceci incite à penser qu'il est certainement plus difficile d'obtenir de belles couches de Langmuir avec de petites particules.

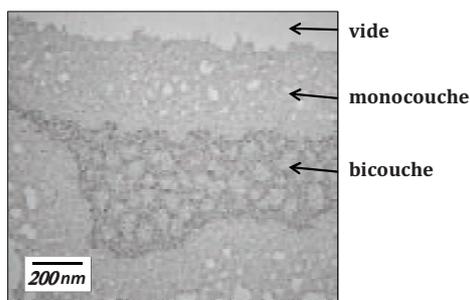


Figure 2 : Cliché MET d'un film de particules d'or de 4nm.

Nos premières expériences ont été faites sur des particules d'or de 4nm de diamètre (Synthèses de Brust – Cf. Chapitre II). Les images de microscopie électronique à transmission montrent que le film déposé n'est pas homogène sur toute la surface mais possède des multicouches. La Figure 2 suggère que la formation de ces multicouches se fait par enchevêtrement de plusieurs monocouches lors de la compression.

La production de domaines multicouches lors de la formation de films de Langmuir de petites particules a été observée par Huang et al.<sup>1,2</sup> (Image MET - Figure 3). Ils expliquent que les interactions entre les particules sont trop importantes et empêchent la réorganisation de cristallites lors de la compression (Schéma - Figure 3). Selon eux, les interactions sont attractives et sont dues à la présence d'une chaîne hydrophobe à la surface des particules, mais ils ne mentionnent pas d'effet éventuel de la taille.

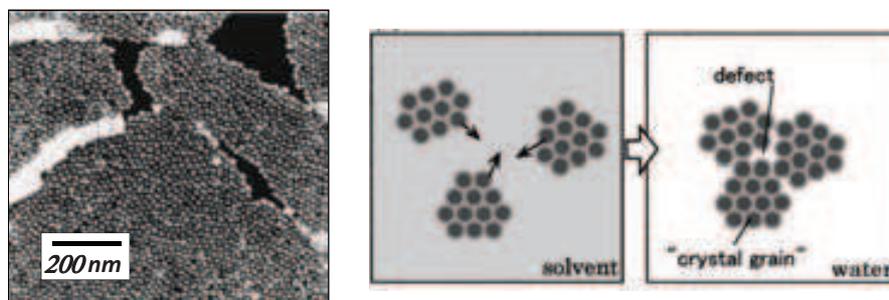


Figure 3 : Imagerie MET et schéma illustrant la non-réorganisation de particules d'or de 20nm<sup>1,2</sup>

Cependant, les différentes interactions qui existent entre particules à la surface de l'eau (Cf. Chapitre I) sont toutes dépendantes de la taille et ce paramètre ne peut pas être négligé. Aussi pour mettre en évidence l'effet de la taille des particules, nous avons mené une étude basée sur la formation de films de Langmuir de particules de même nature mais de tailles différentes.

### 1.1.2 PARAMETRES FIXES ET PARAMETRES AJUSTABLES

Nous avons vu dans le Chapitre I qu'il existait de nombreux paramètres influençant la qualité du film de particules. Dans ce paragraphe nous allons décrire précisément ces paramètres. Toutes nos expériences de Langmuir sont menées sur une cuve KSV Minithrough .

- SOLUTION DE PARTICULES
- Modification de surface

La chimie de surface permet de modifier les différentes interactions entre particules ainsi qu'entre sous-phase et particules. Les particules que nous utiliserons par la suite sont soit des billes de silice soit des particules cœur-écorce où l'écorce est en silice. Nous avons donc décidé d'utiliser l'aminopropyltriéthoxysilane (APTES), comme agent de surface tout au long de nos travaux. Lors de sa thèse, Stéphane Réculusa<sup>3</sup> montra que cette fonctionnalisation permettait un bon assemblage de particules de silice par la technique de Langmuir-Blodgett.

Le greffage de l'aminopropyltriéthoxysilane se fait en suivant le protocole proposé par S. Wescott<sup>4</sup>. La modification de surface est réalisée dans le milieu de synthèse des particules de silice (ou de l'écorce), c'est-à-dire dans de l'éthanol contenant de l'eau et de l'ammoniaque. En considérant qu'une molécule d'agent de surface recouvre 0,6nm<sup>2</sup> de la particule<sup>5</sup>, la quantité d'APTES est déterminée en calculant la surface totale à recouvrir. L'APTES est ajouté en excès dans le mélange réactionnel : l'ensemble est laissé une nuit sous agitation ce qui permet l'adsorption de l'APTES à la surface des particules. L'adsorption se visualise par le passage d'une suspension stable à une suspension légèrement cotonneuse et facilement dispersable sous

agitation. Un reflux de 2h est ensuite effectué afin de permettre la condensation du silane sur la silice des particules.

Les particules sont ensuite passées dans l'éthanol absolu par centrifugation afin de retirer l'eau, l'ammoniaque et l'APTES libre.

- Solvant d'épandage

Le solvant doit être à la fois, un bon dispersant pour les particules, non miscible avec la sous-phase (dans notre cas de l'eau) et relativement volatil. Nous nous sommes appuyés sur les résultats de S. Reculosa<sup>3</sup> et nous avons utilisé un mélange éthanol/chloroforme comme solvant d'épandage. Même après modification de surface, l'éthanol est un bon dispersant pour les particules de silice et permet d'éviter la formation d'agrégats avant l'épandage sur l'eau. Toutefois, l'éthanol étant miscible à l'eau (notre sous-phase), il est indispensable de le combiner à un solvant apolaire tel que le chloroforme.

Avant l'épandage, la quantité de particules nécessaire pour l'expérience est lavée par plusieurs cycles de centrifugation/dispersion dans l'éthanol afin d'éliminer au maximum :

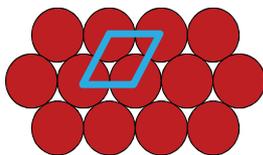
- L'eau résiduelle qui, n'étant pas miscible au chloroforme, serait un frein à la dispersion des particules dans le mélange éthanol/chloroforme
- L'APTES libre et tout autre réactif résiduel pour éviter tout dépôt autre que des particules lors de la formation du film.

La suspension ainsi lavée, les particules sont dispersées dans de l'éthanol absolu puis le chloroforme est ajouté pour obtenir un mélange éthanol/chloroforme 20/80 (volumique).

- Concentration et quantité de particules utilisées

Horvölgyi<sup>6</sup> montra qu'il était préférable d'utiliser une faible quantité de particules. Dans ce cas, les différents évènements apparaissant lors de la compression sont tous à proximité de la zone de mesure et la valeur de pression de surface mesurée peut être considérée comme effective. Notre cuve ayant une surface allant de 243cm<sup>2</sup> à 50cm<sup>2</sup> nous avons utilisé une quantité de particules permettant de recouvrir 60cm<sup>2</sup>.

L'aire théorique occupée par les particules se détermine en considérant qu'elles forment un réseau hexagonal compact à fort taux de compression.



La maille est un losange dont l'aire est:

$$Aire_{maille} = 2r^2\sqrt{3}$$

Chaque maille contenant une particule, l'aire par particule :

$$Aire_{par\ particule} = Aire_{maille} = 2r^2\sqrt{3}$$

*Équation 1 : Aire par particule théorique où r est le rayon des particules*

En ce qui concerne la concentration à utiliser, rappelons que Huang et al.<sup>1</sup> ont observé qu'une solution diluée était plus favorable à la formation d'un film organisé. Nous avons décidé d'utiliser un volume d'épandage fixe : 2,5mL (éthanol/chloroforme 20/80). La concentration

variera donc de  $9.10^9$  à  $10^{12}$  nanoparticules/mL suivant leurs tailles. L'utilisation d'un volume plus important pour abaisser la concentration aurait pour conséquence l'augmentation du temps d'épandage mais aussi le risque de modifier la sous-phase. Ce volume nous a permis d'avoir un bon compromis entre une concentration relativement faible et une quantité de solvant épandu raisonnable.

- FORMATION DU FILM DE LANGMUIR
- Sous-phase et épandage

La sous-phase que nous utiliserons dans toutes nos expériences est de l'eau milliQ de résistivité  $18,6\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ . Au voisinage de pH 5, les groupements  $\text{NH}_2$  sont susceptibles d'être protonés. Cette création de charges positive va permettre d'éviter la formation d'agrégats à la surface de l'eau par répulsion électrostatique. Ces forces sont néanmoins suffisamment faibles pour permettre l'organisation des particules par compression<sup>3</sup>.

Suite aux observations de Peng et Barnes<sup>7</sup> sur l'étude de formations de films de Langmuir de macromolécules (Cf. Chapitre I-3), nous avons choisi d'épandre la suspension de particules de façon aléatoire sur toute la surface de la cuve.

- La compression

Constituée de deux barrières mobiles la cuve KSV Minithrough impose un mode de compression symétrique. La mesure de la pression de surface se fait à l'aide d'une balance de Wilhelmy en papier située au centre de la cuve, c'est-à-dire proche de la zone de transfert pour avoir une mesure la plus représentative possible de nos dépôts.

La compression se fera par paliers et la vitesse de compression sera un paramètre variable lors de nos études. La vitesse de compression sera associée à la vitesse de déplacement des barrières tout au long de ce chapitre. Chaque palier permet de laisser le temps aux particules de se déplacer à la surface de l'eau (déplacement lent) et de se réorganiser<sup>7</sup>. Le temps d'attente à chaque palier dépend de la capacité de la pression de surface à se stabiliser : une pression non stable signifie que l'organisation du film est en train d'évoluer. Le temps d'attente est relativement long aux premiers paliers puis il diminue avec l'augmentation de pression.

- TRANSFERT

Dans un premier temps, nous utiliserons le mode de transfert vertical proposé par K. Blodgett<sup>8</sup>. Les vitesses d'immersion et d'émersion du substrat ainsi que la vitesse des barrières lors du transfert, seront des paramètres variables lors de nos expériences.

Malgré une amélioration du transfert par la modification de ces paramètres, nous verrons qu'il est intéressant d'utiliser d'autres méthodes, mises au point pour contourner des difficultés de transfert. Ainsi, nous nous sommes concentrés sur la déposition par abaissement de surface<sup>9</sup>.

### 1.1.3 CARACTERISATION : MEB ET MEB ENVIRONNEMENTAL

Le microscope électronique à balayage (MEB) est une technique d'imagerie basée sur les interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons primaires balaye la surface de l'échantillon point par point.

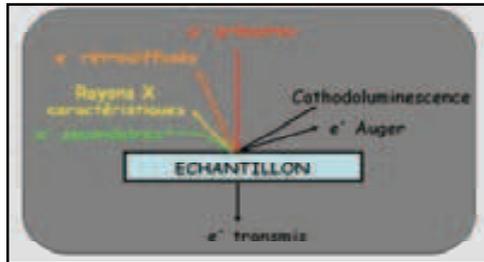


Figure 4 : Différents signaux produits par interaction entre un faisceau d'électrons primaires et un échantillon.

Lorsque les électrons primaires atteignent la surface de l'échantillon, plusieurs phénomènes sont possibles (Figure 4). Ces différentes interactions électrons/matière apportent de multiples informations sur la matière dont est constitué l'échantillon. Les émissions générées sont donc récoltées avec le détecteur associé à l'information requise.

Nous nous intéresserons uniquement aux interactions donnant naissance aux électrons secondaires et aux électrons rétrodiffusés.

Les électrons secondaires sont émis lorsque le faisceau primaire perd une partie de son énergie en excitant l'échantillon. Ils ont une énergie faible (50eV) et sont essentiellement utilisés pour produire des images topographiques.

Les électrons rétrodiffusés sont des électrons du faisceau primaire qui ont réagi de façon quasi élastique sur l'échantillon. Ils possèdent une énergie équivalente à celle du faisceau primaire et sont utilisés pour faire de l'imagerie de composition. En effet, le taux d'émission des électrons rétrodiffusés est une fonction croissante du numéro atomique (Z). Dans le cas d'un matériau multiphasé, les phases dont les numéros atomiques seront les plus élevés apparaîtront les plus claires.

La connaissance de la nature de l'échantillon est importante en microscopie électronique à balayage. Si celui-ci est conducteur, les charges électriques sont écoulées par l'intermédiaire du porte objet. En revanche lorsque l'échantillon est isolant les électrons s'accumulent sous le faisceau et induisent des phénomènes de charges rendant l'imagerie difficile voire impossible.

Le MEB environnemental (MEBE) est un microscope électronique à balayage avec lequel il est possible de travailler en vide partiel, c'est-à-dire avec des pressions beaucoup plus importantes qu'avec un MEB classique : le mode environnemental permet d'avoir des pressions de travail comprises entre 20Pa et 500Pa au lieu de  $10^{-3}$  -  $10^{-4}$  Pascal. Cela va donc permettre, entre autres, d'étudier des échantillons isolants sans métallisation. Le gaz à la surface de l'échantillon va être ionisé par le faisceau primaire (formation de charges positives) ce qui permet d'évacuer les électrons et d'éviter le phénomène de charge.

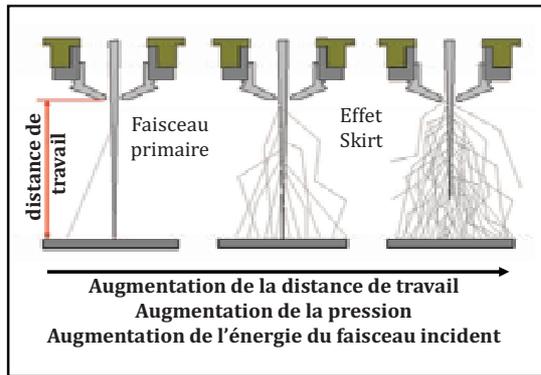


Figure 5 : Illustration de l'effet skirt

Cependant la présence de gaz induit une interaction entre le faisceau primaire et l'atmosphère : c'est l'effet skirt. Ceci se traduit par l'élargissement du faisceau incident. L'analyse n'est alors plus ponctuelle et donne des résultats moins précis qu'en haut vide, notamment en quantitatif. Pour minimiser ce phénomène, il est possible de jouer sur l'énergie du faisceau incident, la distance de travail, la nature ou encore la pression des gaz dans la chambre.

Nos caractérisations MEB et MEBE ont été effectuées au sein du Laboratoire des Composites Thermostructuraux de Pessac (LCTS) avec le microscope électronique à balayage environnemental FEI Quanta 400FEG associé à un système permettant de contrôler les débits des différents gaz envoyés ( $O_2$ ,  $H_2O$ , He et  $N_2$ ) dans la chambre ce qui permet la création de l'atmosphère désirée. Nous précisons sur chaque cliché présenté les conditions expérimentales utilisées pour l'imagerie de la façon suivante :

Mode \_ tension d'observation \_ électrons détectés

- Le mode sera nommé HV pour une observation en MEB classique (Haut Vide) et pour une observation en mode environnemental la pression et le gaz utilisés seront indiqués.
- La tension d'observation (en kV) est un des paramètres les plus importants pour contrôler la résolution de l'image : plus elle est élevée, meilleure est la résolution. Il faut néanmoins rester prudent car une trop forte tension peut générer des effets de charges, dégrader un matériau ou encore intensifier l'effet skirt (qui a pour conséquence une perte de résolution).
- Nous précisons enfin si le détecteur utilisé permet une imagerie des électrons secondaires (ES) ou une imagerie des électrons rétrodiffusés (ER).

## 1.2 DIMINUTION PROGRESSIVE DE LA TAILLE DES PARTICULES

L'étude de l'effet de la taille des particules sur la formation d'un film de Langmuir a été faite avec des particules de silice de 250, 175, 140 et 98nm fonctionnalisées avec de l'aminopropyltriéthoxysilane<sup>3</sup> (APTES). Nous utilisons une compression par paliers et le transfert des films obtenus se fait selon la méthode proposée par K. Blodgett<sup>8</sup> (transfert vertical) sur une lamelle de verre et/ou sur un wafer de silicium lavé au préalable avec du chloroforme puis irradié 15min aux UV sous ozone afin d'éliminer un maximum de corps gras de la surface des substrats et de conserver la couche d'oxyde présente à la surface du silicium.

### 1.2.1 MONOCOUCHE

La vitesse de compression a été le premier paramètre modifié lors de cette étude. La formation de films de Langmuir se fait avec une compression passant de  $3\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$  pour les particules de  $240\text{nm}$  à  $1\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$  pour celles de  $175\text{nm}$ . Cette nécessité de diminuer la vitesse suggère que l'organisation sur l'eau des particules de  $175\text{nm}$  est plus lente. Ceci peut être dû à l'augmentation des interactions entre particules qui tendent à les maintenir au contact et à ralentir la réorganisation à la surface de l'eau. Avec des substrats hydrophiles, le transfert se fait lors de la remontée de l'échantillon. La vitesse d'immersion du substrat est donc de  $100\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$  et celle d'émersion de  $1\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ . Les films obtenus sont de bonne qualité : ils sont denses en particules et constitués de nombreux cristallites séparés par des joints de grain. Sur chacun des clichés MEB nous présentons les transformés de Fourier de nos images. Nous n'obtenons pas l'hexagone signe d'une organisation en réseau hexagonal compact mais la présence de cercle nous permettant de mettre en évidence la répartition régulière des particules sur la surface. La distance moyenne entre particule  $D$  est de l'ordre de la taille des particules ce qui nous montre qu'elles sont quasiment en contact. Nous pouvons préciser que sa valeur légèrement trop petite est vient à l'erreur de mesure.

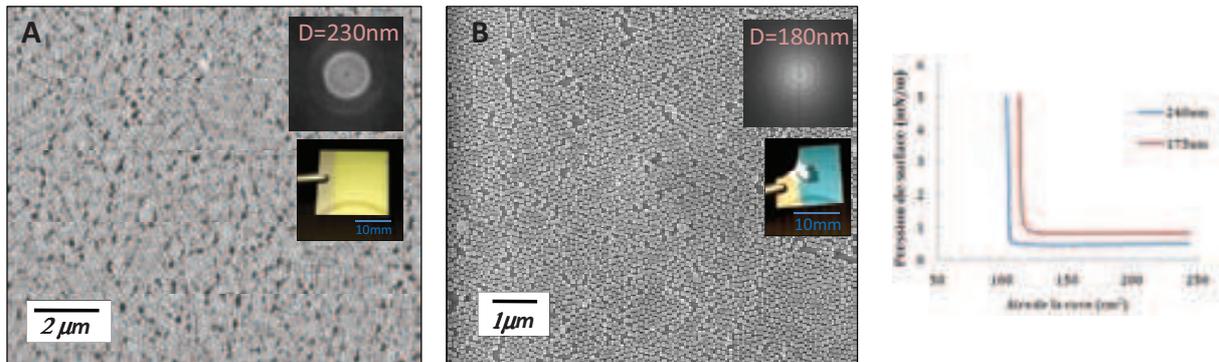


Figure 6 : Isothermes + clichés MEB de monocouches de différentes particules de silice où  $D$ = distance entre particules déterminée par la transformée de Fourier (avec Image J)

A)  $240\text{nm}$

B)  $175\text{nm}$ ( $50\text{Pa H}_2\text{O}$  \_  $20\text{kV}$  \_  $\text{ES}$ )

Pour des billes de silice de  $140\text{nm}$ , la vitesse de compression est maintenue à  $1\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$  et les vitesses d'immersion et d'émersion du substrat sont conservées respectivement à  $100\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$  et  $1\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ . Pour cela nous avons dû diminuer la vitesse des barrières servant à maintenir la pression lors du transfert. Le mouvement des barrières à  $1\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$  était trop rapide et brutal et avait tendance à briser le film et à empêcher son transfert. En diminuant la vitesse des barrières à  $0,5\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ , le maintien de la pression est plus doux et permet de préserver la qualité du film lors de la déposition :

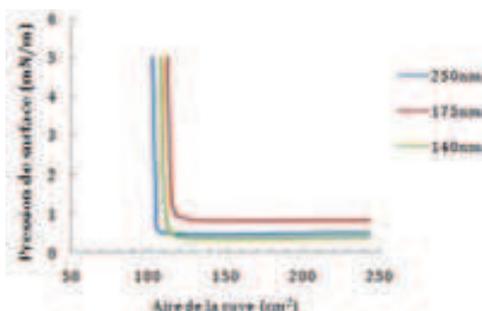
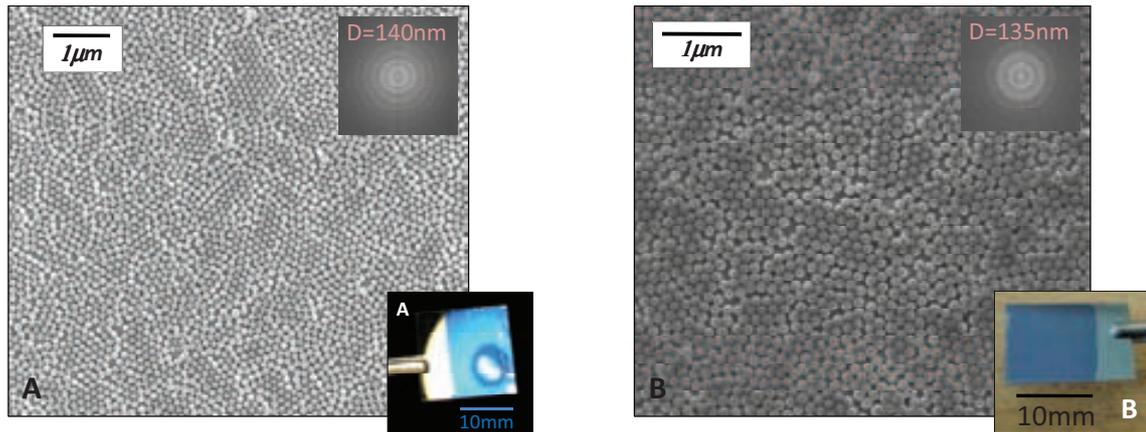


Figure 7 :

isothermes + clichés MEB et photographies des dépôts de billes de silice de  $140\text{nm}$  où  $D$ = distance entre particules déterminée par la transformée de Fourier (avec Image J)

A) sur lamelle de verre ( $50\text{Pa H}_2\text{O}$  \_  $30\text{kV}$  \_  $\text{ES}$ )

B) sur wafer de silicium ( $50\text{Pa H}_2\text{O}$  \_  $30\text{kV}$  \_  $\text{ES}$ )



Ce changement de comportement lors du transfert peut être attribué à une diminution de l'élasticité du film avec la diminution en taille des particules. Le film supporte alors mal les déformations et se brise. Cette hypothèse est appuyée par la dégradation du transfert au cours du temps.

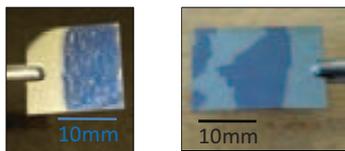


Figure 8 : photographies de 2<sup>ème</sup> monocouche de particules de 140nm

Lorsqu'un même film de Langmuir est utilisé pour effectuer plusieurs transferts, il est fréquent d'obtenir de mauvais dépôts pour les deuxièmes ou troisièmes transferts. En effet l'immersion d'un substrat à travers le film à la surface de l'eau a tendance à dégrader celui-ci. Il est donc nécessaire de ralentir la vitesse d'immersion ( $80\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ ) et d'attendre que le film se reforme (pression stable) avant de commencer la déposition pour conserver la qualité du film.

Pour les particules de 100nm, de nombreux paramètres ont dû être modifiés afin d'obtenir des monocouches denses en particules sur de larges surfaces. La vitesse de compression est maintenue à  $1\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$  jusqu'au premier palier mais au-delà, le film est comprimé à  $0,5\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$  afin d'avoir une isotherme semblable à celles des plus grosses particules. Comme nous l'avons suggéré précédemment, les petites particules étant plus attractives, il leur faut plus de temps pour se réorganiser à la surface de l'eau.

Pour le transfert, même en diminuant les vitesses d'immersion et d'émersion, nous obtenons des films fracturés composés de différentes plaques ("patches") denses en particules :

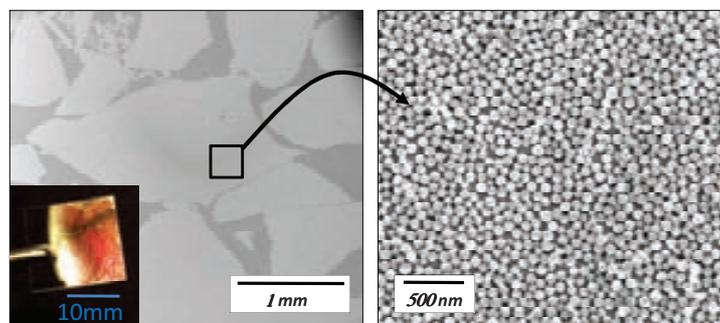


Figure 9 : Photographie et clichés MEBE d'un dépôt de particules de 100nm (100Pa H<sub>2</sub>O \_ 30kV\_ES)

Pour palier ce problème deux modifications ont été effectuées :

- Le substrat est immergé dans la sous-phase avant l'épandage des particules pour éviter de fissurer le film. En effet, l'immersion du substrat à travers un film fragile a tendance à le fissurer et ce phénomène semble irréversible pour des particules de cette taille.
- La pression de transfert est fortement augmentée pour forcer le rapprochement des patches de particules. Il apparait qu'à des pressions de surface équivalentes, la densité en particules est différente suivant leurs tailles. Ceci suggère que les interactions entre particules sont plus importantes et entraînent une plus forte augmentation de la pression de surface.

Ces deux changements confortent l'hypothèse d'une rigidification et d'une fragilisation du film avec la diminution de la taille des particules.

La formation de couches de particules de 100nm se fait donc de la façon suivante : le substrat est immergé avant l'épandage des particules. La compression par paliers se fait à  $1\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$  jusqu'au premier palier puis à  $0,5\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ . Une fois la pression de surface atteinte ( $15\text{mN/m}$ ), le substrat est remonté à une vitesse de  $0,5\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$  et la pression est maintenue avec une vitesse de barrière de  $0,5\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ .

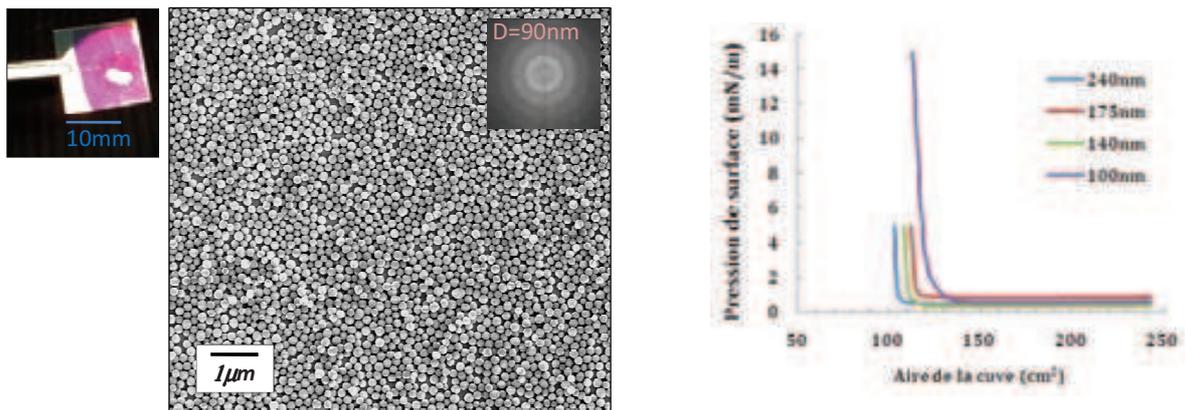


Figure 10 : Isothermes + clichés MEB et photographies des dépôts de billes de silice de 100nm (100Pa H<sub>2</sub>O - 30kV - ES) où D= distance entre particules déterminée par la transformée de Fourier (avec Image J)

L'organisation est moins bonne que celle des dépôts obtenus avec les autres particules. Ceci peut être attribué à une polydispersité plus élevée (9% d'écart à la moyenne comparé à 5% pour les particules de 140nm) ou encore un taux de compression trop élevé qui se traduit par la présence de quelques particules surélevées. Ce taux est néanmoins nécessaire pour l'obtention d'un film homogène sur une large surface, et non des patches.

Il est important de noter que, comme pour les particules de 140nm, il est fréquent d'obtenir de mauvais dépôts lorsque le film de particules est transféré plusieurs fois. L'immersion d'un substrat ayant un effet dévastateur lorsqu'il traverse un film de particules aussi rigide, la fréquence d'obtention de dépôts dégradés est bien plus importante que pour les particules de 140nm.

A la suite de ces premières observations nous pouvons faire une analogie entre la résistance mécanique des matériaux, définie par les courbes de déformations/contraintes (Figure 11), et le comportement d'un film à la surface de l'eau. Pour cela nous assimilons la contrainte à la pression de surface et la déformation à la densité en particules (individuelles ou en patches).

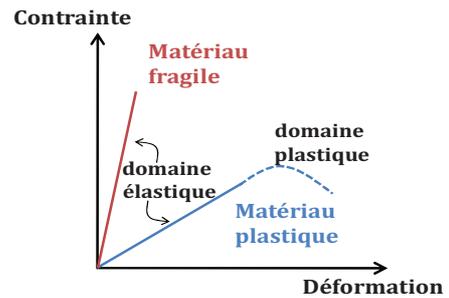


Figure 11 : Courbes de déformation/contrainte

Un matériau plastique (et souple) est soumis à de fortes déformations sous de faibles contraintes. Il en est de même pour les films composés de larges particules : une faible pression de surface suffit à la densification des particules à la surface de l'eau. Pour des contraintes plus importantes, un matériau plastique possède un domaine de déformation plastique. Les déformations occasionnées sont irréversibles et peuvent être causées, par exemple, par des glissements au niveau des dislocations en ce qui concerne les cristaux ou bien des chaînes de polymère non greffées pour les matières plastiques. Ceci peut être comparé à la fluidité des films de grosses particules qui supporte alors les déformations imposées par le transfert.

En revanche un matériau fragile (ou rigide) subit de faibles déformations malgré des contraintes importantes. De la même manière, les films composés de petites particules nécessitent l'application de fortes pressions de surface pour obtenir une couche dense en particules. Les matériaux fragiles ne possèdent pas de domaine de déformation plastique et se brisent au-delà d'une déformation (ou contrainte) seuil. De même les déformations imposées par le transfert de films de petites particules sont trop importantes et engendrent la fracture des films.

Nous pouvons conclure que plus les particules sont petites, plus les interactions entre elles sont importantes ce qui augmente la rigidité et la fragilité du film rendant le transfert délicat. Cette conclusion est en accord avec les travaux de Haidara et al.<sup>10</sup> qui montrèrent par une approche phénoménologique que la cohésion des particules est proportionnelle à  $r^{-2}$ , c'est-à-dire que plus les particules étaient petites plus elles étaient cohésives. Ils mirent aussi en évidence que la friction d'un réseau de particule est proportionnelle à  $r^{-3}$ . Ainsi la résistance à l'écoulement augmente plus rapidement que la cohésion d'un film avec la diminution en taille des particules. Tout ceci explique pourquoi les films de petites particules tendent à se fracturer au lieu de se réorganiser lorsqu'ils sont soumis à des déformations.

### 1.2.2 MULTICOUCHES

Dans cette partie nous parlerons uniquement des multicouches obtenues à partir des particules de silice de 140nm et 100nm. Lors de l'étude de la formation de monocouche nous avons observé que les dépôts successives de monocouches avaient tendance à dégrader la qualité du film ce qui est gênant pour la fabrication d'échantillons multicouches.

Nous avons constaté qu'il était possible de limiter la dégradation des films en réduisant la vitesse d'immersion du substrat et en augmentant le temps d'attente avant sa remontée pour

que le film se reforme. Pour obtenir des matériaux multicouches, nous avons légèrement augmenté la pression de transfert (6mN/m) ce qui nous a permis de modérer l'effritement du film. Nous avons ainsi obtenu des échantillons composés de trois couches de particules (Figure 12) homogènes sur plusieurs mm<sup>2</sup>. Nous pouvons voir sur les clichés MEBE que la troisième couche de particules a une densité et une organisation similaire à une monocouche.

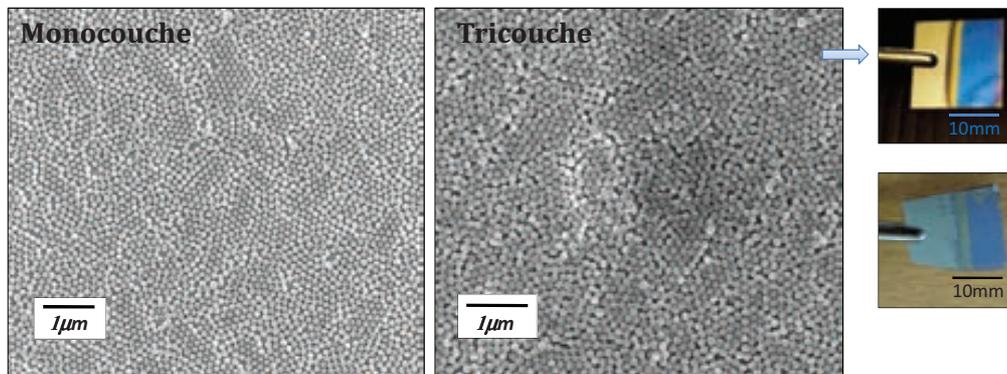


Figure 12 : Photographies et clichés MEBE de monocouche et de tricouche de particules de 140nm (50Pa H<sub>2</sub>O \_ 30kV \_ ES).

Pour les particules de 100nm, il nous est impossible d'augmenter la pression de surface pour améliorer les dépositions successives. En effet, comme nous l'avons vu à la Figure 10, le taux de compression est déjà très élevé. Nous avons donc conservé les conditions expérimentales utilisées pour la formation de monocouches et obtenu un échantillon composé de trois couches de particules de 100nm (Figure 13). La déposition des couches supérieures est moins bonne que celle de la monocouche car elles se font sur des surfaces de plus en plus petites.

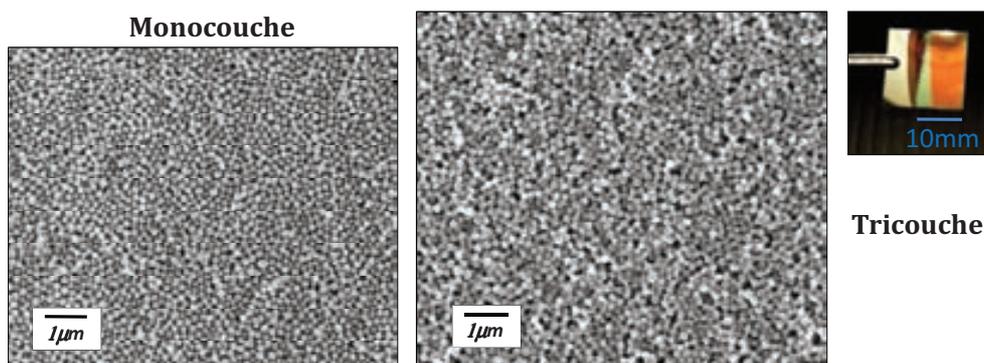


Figure 13 : Photographie et clichés MEBE d'un échantillon constitué de 3 couches de particules de 100nm (100Pa H<sub>2</sub>O \_ 30kV \_ ES)

Il est important de préciser que l'obtention de matériaux multicouches est difficilement reproductible aussi bien pour les particules de 100nm que pour celles de 140nm. Les films de particules étant de plus en plus rigides avec la diminution en taille des particules, il est fréquent de briser ce film lors du transfert. Il est donc intéressant d'étudier d'autres modes de transfert pour augmenter la reproductibilité de fabrication de tels films.

### 1.3 MODE DE TRANSFERT : ABAISSEMENT DE SURFACE

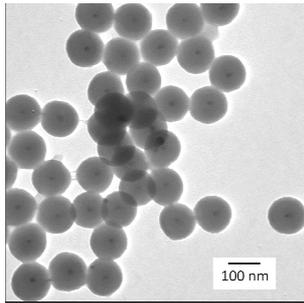


Figure 14 : Cliché MET des particules Ag@SiO<sub>2</sub> 15@52

Nous venons de voir que plus les particules étaient petites, moins le transfert était efficace. Nous avons donc comparé deux modes de transfert (transfert "Blodgett" et transfert par abaissement de la surface) avec les particules Ag@SiO<sub>2</sub> 15@52 synthétisées par Pascal Massé (Chapitre II). Elles ont un diamètre suffisamment petit (120nm) pour voir l'effet de la taille et ont l'avantage d'être bien sphériques et monodisperses (4% d'écart à la moyenne).

#### 1.3.1 CHOIX DU MODE DE TRANSFERT

- DEPOT VERTICAL

L'utilisation de particules monodisperses garantit une meilleure qualité de l'organisation à la surface de l'eau et nous permet d'observer uniquement l'effet du transfert sur la qualité du film déposé. Dans un premier temps, nous avons réalisé des dépôts verticaux de façon identique à ceux obtenus avec les particules de silice.

Comme l'illustre la Figure 15, nous avons obtenu des films craquelés sur l'ensemble de la surface de substrat. Les images de microscope électronique à balayage suggèrent que le craquelage du film s'est effectué durant le transfert : Les différents fragments peuvent être assimilés aux pièces d'un puzzle mises les unes à coté des autres. Cela est systématique dès le premier dépôt, et quelle que soit la pression de surface de transfert (contrairement à la fragmentation des films de petites billes de silice dont la fréquence augmente avec le nombre de dépôts).

Il est néanmoins important de noter que chaque patch forme une monocouche dense en particules, constituées de nombreux cristallites séparés par des joints de grain.

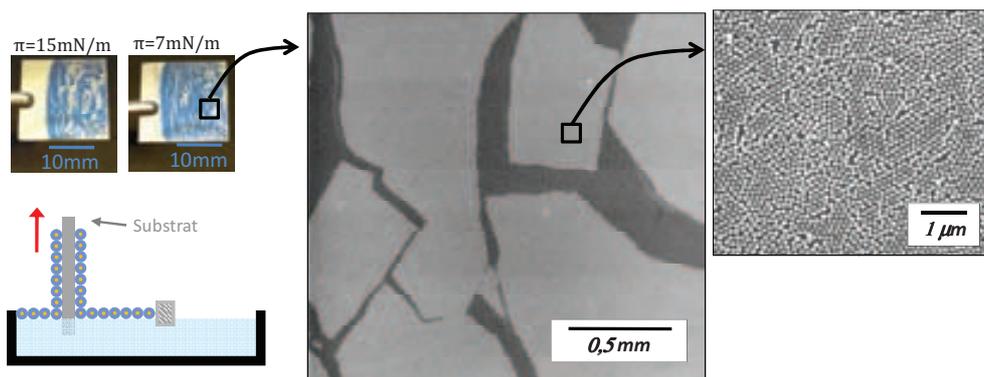


Figure 15 : dépôt obtenu par déposition verticale (Ag@SiO<sub>2</sub> \_ 15@52) -(100Pa H<sub>2</sub>O \_ 30kV \_ES)

Nous pouvons mieux comprendre pourquoi le film est susceptible de se briser lorsque l'on prend en compte la formation d'un ménisque au niveau de la zone de transfert. Dans sa thèse, Stéphane Réculusa<sup>3</sup> montra qu'un substrat hydrophile favorisait le dépôt des particules. Comme nous appliquons la même fonctionnalisation de surface que celle utilisée dans ses travaux, les

substrats sont hydrophiles (verre ou silicium oxydé). La présence d'un ménisque le long du substrat est alors inévitable et génère la présence d'une déformation locale de la surface dans la zone de transfert. Lorsque le film est suffisamment souple, il supporte la courbure imposée par le ménisque. En revanche, s'il est rigide, le film ne résistera pas à la déformation locale.

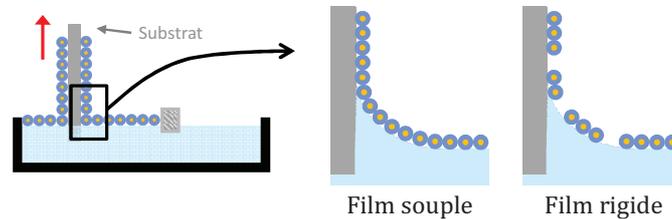


Figure 16 : Schéma du comportement d'un film de particules au niveau du ménisque.

La présence de craquelures semble donc indiquer qu'un film est trop rigide pour supporter la moindre déformation. Cette rigidité est directement liée aux interactions entre particules. Plus celles-ci sont attractives, plus il devient difficile de séparer les particules en contact et cela augmente la rigidité du film.

En comparant ces résultats à ceux obtenus avec les billes de silice de 100nm (films qui ne se craquèlent pas systématiquement), nous pouvons supposer que la polydispersité (de taille ou de forme) génère une certaine plasticité au sein du film car elle empêche la formation de cristallites et diminue ainsi la cohésion du film.

- ABAISSEMENT DE SURFACE (OU SCHAEFER INVERSE)

La déformation lors du transfert vertical étant problématique, il est nécessaire d'utiliser un transfert horizontal pour éviter la fissuration du film. Après avoir testé les différents modes de transfert présentés dans le chapitre I, le transfert par abaissement<sup>11,9</sup> de surface semble être la méthode la plus adaptée pour déposer des films rigides.

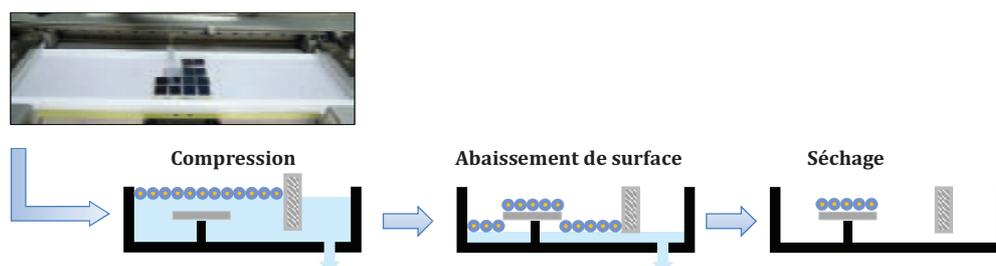


Figure 17 : Schéma de mode de transfert utilisé : abaissement de surface.

Pour cela les substrats sont placés dans la sous-phase avant l'épandage des particules. Dans nos expériences, douze substrats de 1cm<sup>2</sup> sont immergés (Photo - Figure 17) mais il est tout à fait possible d'utiliser des substrats de tailles plus importantes. Une fois la compression des particules terminée, la sous-phase est lentement aspirée à l'extérieur des barrières, abaissant la surface jusqu'au substrat afin d'y déposer les particules.

La Figure 18 montre que les dépôts obtenus sont homogènes et denses en particules avec de nombreux cristallites. Nous obtenons ainsi des monocouches homogènes sur tous les échantillons.

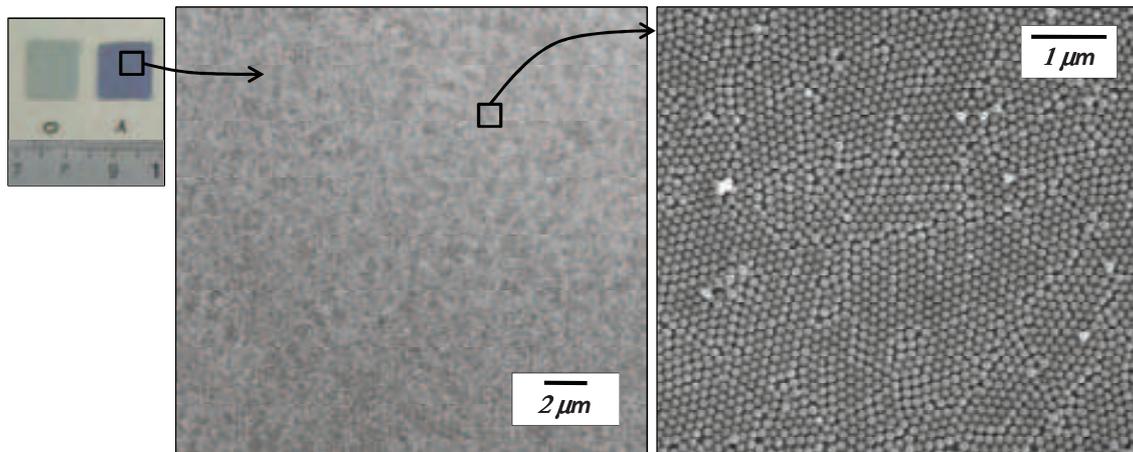


Figure 18 : Dépôts obtenus par abaissement de surface (100Pa H<sub>2</sub>O \_ 30kV \_ ES)

La déposition par abaissement de surface améliore considérablement la qualité des dépôts de films rigides en éliminant la fissuration de la couche sous l'effet d'une déformation.

### 1.3.2 LES SUBSTRATS UTILISES

La déposition par abaissement de surface requiert l'utilisation de substrats hydrophiles. En effet, lors de l'abaissement de la surface, il reste une pellicule d'eau entre le film de particules et le substrat. Si ce dernier est trop hydrophobe, cette pellicule va se contracter pour former une goutte et déformer le film de Langmuir.

Les substrats que nous avons utilisés sont de nature hydrophile ou rendus hydrophiles par un traitement de surface : lame (ou lamelle) de verre et wafer de silicium (oxydé par passage à l'UV-ozone). L'utilisation d'un substrat transparent et d'un substrat réfléchissant permettra d'obtenir des informations complémentaires lors de l'analyse de la réponse optique des dépôts.

Il est nécessaire de vérifier que l'organisation du dépôt est identique sur ces deux substrats pour considérer que les mesures effectuées en transmission et en réflexion (sur des substrats différents) sont complémentaires. Les échantillons sont donc tous préparés de la même façon : lavés au chloroforme puis passés 30min à l'UV-ozone avant de les immerger dans la sous-phase (eau milliQ fraîche).

La Figure 19 montre que la qualité des dépôts est équivalente sur les lames de verre et sur les wafer de silicium. De plus nous montrons que nous obtenons des dépôts homogènes même lorsque la surface de déposition est doublée. Nous pourrions donc considérer que les échantillons déposés sur le verre et le wafer sont identiques lors des analyses en transmission et en réflexion.

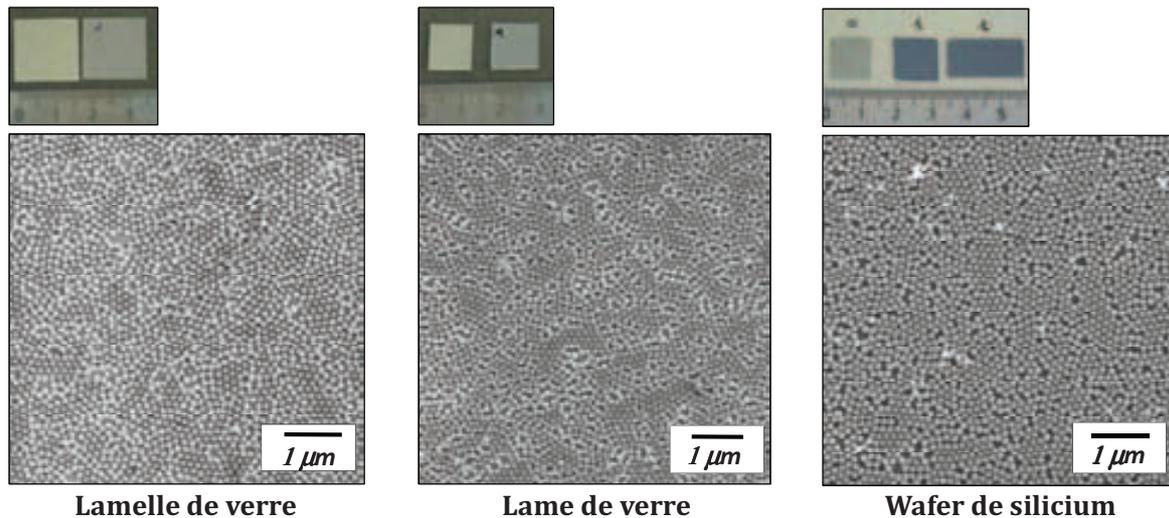


Figure 19 : Dépôts obtenus sur une lamelle de verre, une lame de verre et un wafer de silicium. (100Pa H<sub>2</sub>O \_ 30kV \_ ES)

### 1.3.3 CHOIX DE LA PRESSION DE SURFACE DE TRANSFERT

Comme nous l'avons présenté dans le chapitre I, la pression de surface reflète l'organisation du film à la surface de l'eau. L'isotherme complète des particules Ag@SiO<sub>2</sub> - 15@52 est présentée dans la Figure 21. Elle est semblable à celles observées dans la littérature (Chapitre I-). Pour les faibles taux de compression, la pression de surface est quasiment nulle indiquant l'absence d'interaction entre les particules. Puis, la pression de surface augmente brusquement marquant la formation d'un film continu de particules entre les barrières. Au-delà d'une pression de 20mN/m, la mesure de la pression de surface est peu reproductible avant d'atteindre le collapse.

Nous avons observé l'influence de la pression de surface pour des pressions comprises entre 5 et 20mN/m. Les clichés MEBE sont présentés à la Figure 21. Pour une pression de surface de 5mN/m, le film est continu mais il n'est pas suffisamment dense. Pour les pressions supérieures, il est difficile de déterminer quel film est le plus dense par simple observation MEBE.

Pour comparer ces différents dépôts de façon quantitative, nous avons mesurés les taux d'occupation des particules. Le comptage des particules se fait à l'aide du logiciel image J par binéarisation des clichés MEBE (Principe Figure 22)

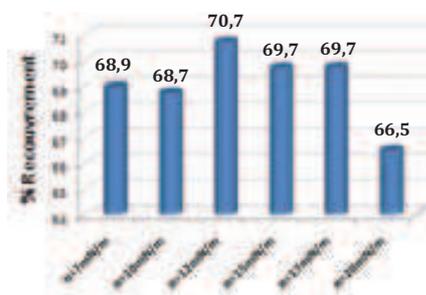


Figure 20 : Evolution du pourcentage d'occupation des particules en fonction de la pression de surface.

Nous pouvons voir sur le graphique représentant le pourcentage d'occupation des particules en fonction de la pression de transfert (Figure 20) que pour des valeurs inférieures à 20mN/m, la pression utilisée lors du transfert a peu d'influence. Il est important de préciser que les taux de recouvrement sont inférieurs aux taux de recouvrement maximal ( $\approx 90\%$ ) correspondant à un réseau hexagonal compact. Nous avons choisi de fixer la pression de transfert à 12mN/m pour le reste de nos études.

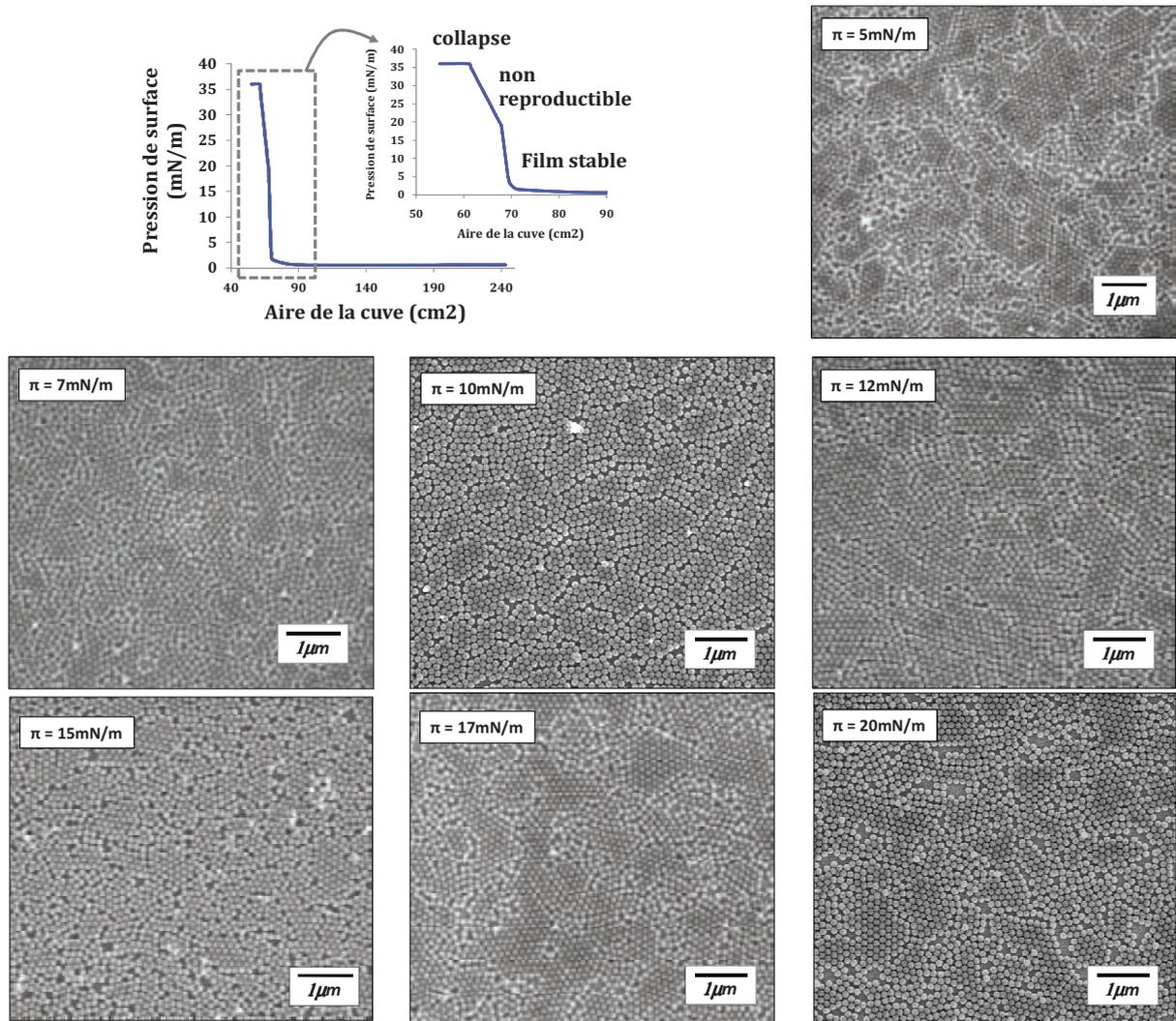


Figure 21 : Isotherme complète + clichés MEBE des dépôts obtenus à différentes pressions de surface. (100Pa H<sub>2</sub>O \_ 30kV \_ ES)

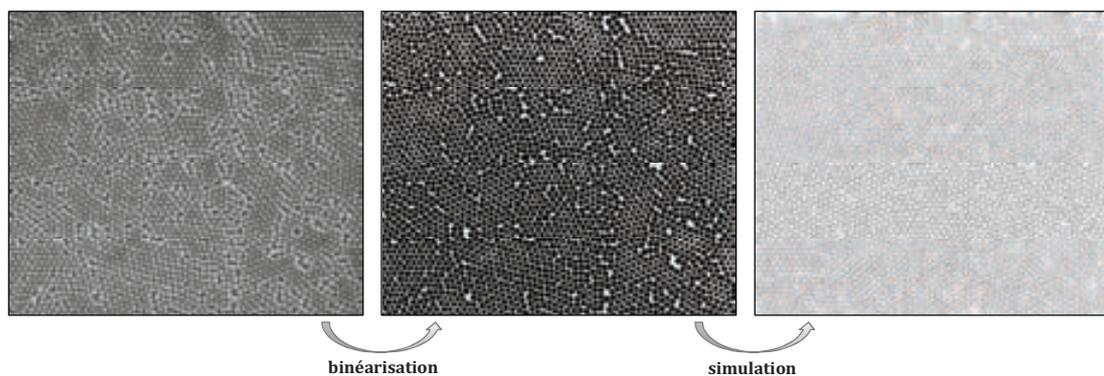


Figure 22 : Comptage des particules par image J. De gauche à droite : cliché initial ( $\pi=12\text{mN/m}$ ), binéarisation, simulation.

## 1.4 MULTICOUCHES

### 1.4.1 FABRICATION DE MATERIAUX MULTICOUCHES

La déposition par abaissement de surface possède de nombreux avantages : elle permet d'éliminer la fissuration due à la rigidité des films, la déposition peut se faire sur différents substrats (rendus hydrophiles) et un grand nombre d'échantillons (ou de grande taille) peuvent être préparés en une seule expérience. Néanmoins, la fabrication de multicouches ne peut pas se faire en une compression comme cela est possible avec le transfert vertical (immersions successives du substrat avec une même couche de Langmuir). Pour obtenir des matériaux multicouches par abaissement de surface il est nécessaire de répéter plusieurs fois l'expérience dans son ensemble.

Dans un premier temps, nous avons vérifié que l'immersion d'échantillons monocouches dans l'eau, plusieurs heures, ne dispersait pas les particules dans la sous-phase. La Figure 23 montre qu'après être resté immergé une nuit, le dépôt de particules est toujours sur le substrat. Nous pouvons donc envisager de faire plusieurs couches, ce qui équivaut à faire plusieurs cycles: compression/déposition.

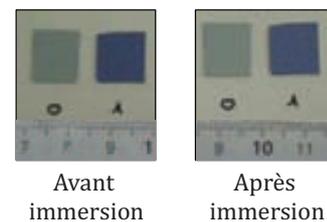


Figure 23 : effet de l'immersion sur le dépôt

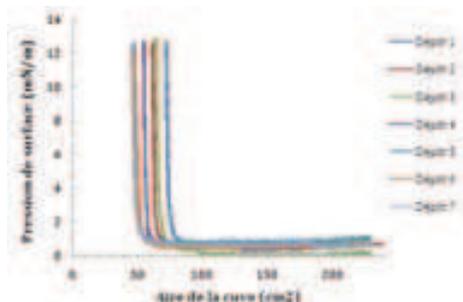


Figure 24 : isothermes des différentes couches successives

La fabrication des échantillons multicouches se fait donc par dépositions successives de différentes couches de Langmuir. Ceci est possible grâce à la non redispersion des particules lors de l'immersion des échantillons dans la sous-phase, mais aussi à la reproductibilité des expériences de Langmuir. La Figure 24 représentant les isothermes de compression des différentes couches successives, met en évidence la reproductibilité de la formation d'un film de Langmuir de nos particules Ag@SiO<sub>2</sub> 15@52 à la surface de l'eau.

Pour appuyer cette analyse, lors de chaque expérience, un wafer de silicium nu est toujours immergé (en plus des différents échantillons) et est observé au microscope électronique à balayage pour vérifier l'organisation microscopique de chaque couche déposée.

Ainsi en répétant plusieurs fois le processus (Figure 17), nous avons obtenu des échantillons composés d'un nombre parfaitement contrôlé de couches de particules :

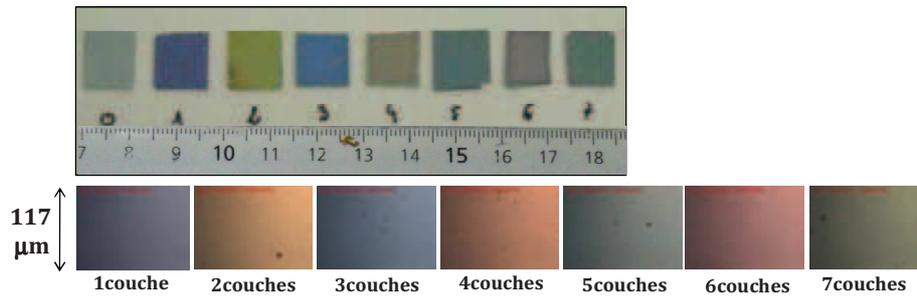


Figure 25 : Photographies et clichés de microscope optique des échantillons multicouches (0 à 7 couches)

Les couleurs des échantillons sont directement liées à l'épaisseur des dépôts, c'est à dire au nombre de couches de particules. Elles ont pour origine l'interférence entre la lumière réfléchiée par l'ensemble de l'échantillon et celle réfléchiée par le substrat. Cette coloration porte donc le nom de couleur interférentielle et dépend de l'épaisseur du dépôt, de son indice de réfraction et de l'angle d'incidence de la lumière. Le chapitre 4 présentera les mesures et analyses de réflectance normale de la lumière visible.

Les clichés de microscopie optique permettent de voir qu'il y a peu d'accumulation de gros défauts (poussières, agrégats...) malgré l'augmentation du nombre de manipulations nécessaires à l'obtention des matériaux multicouches. De plus, la couleur est homogène sur l'ensemble des échantillons ce qui laisse à supposer que l'épaisseur est constante pour chaque échantillon.

#### 1.4.2 OBSERVATION DE MATERIAUX MULTICOUCHES

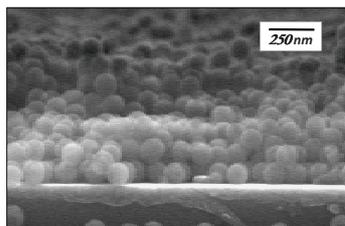


Figure 26 : Cliché de MEBE d'un multicouches (3 couches) clivé.

L'imagerie en tranche des échantillons multicouches renseigne sur l'organisation en volume. Cette caractérisation nécessite habituellement de cliver les substrats. Cette cassure brutale de l'échantillon entraîne souvent une désorganisation des particules au niveau de la coupure (Figure 26) et rend difficile (voire faussée dans certains cas) l'observation de l'arrangement des couches sur la tranche.

Nous avons donc emprisonné nos dépôts à l'aide d'une résine thermodurcissable pour éviter cette désorganisation. Le protocole de préparation (illustré Figure 27) est le suivant :

- Une goutte de résine époxy+réticulant à 90/10 massique est déposée au centre de l'échantillon. La résine Epoxy G1 de Gatan® est adaptée à la préparation d'échantillons destinés à une observation en tranche par microscopie électronique.
- L'infiltration se fait en pressant la résine avec une fine lame de verre parallèlement au substrat ce qui permet d'étaler la résine sur toute la surface de l'échantillon. La pénétration au sein des couches se fait alors de façon homogène, sans que les forces de

capillarité (présentes aux bords d'une goutte déposée sur un substrat) ne viennent désorganiser la multicouche.

- La résine est alors réticulée en plaçant l'ensemble 30min à 100°C.
- L'échantillon est découpé à la scie à fil. Il est ensuite poli sous argon à l'aide d'un faisceau d'ions (JEOL Cross Section Polisher - SM 09010).

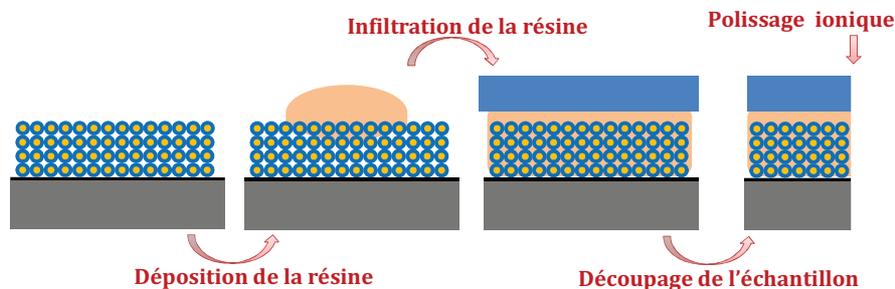


Figure 27 : Schéma de la préparation pour l'observation des échantillons en tranche

Nous obtenons ainsi un échantillon dont les particules sont piégées au sein d'une résine comprise entre le substrat et une lame de verre (Figure 28) La tranche est polie sur un peu moins d'un millimètre de long. Le polissage permet une meilleure qualité d'imagerie MEB.

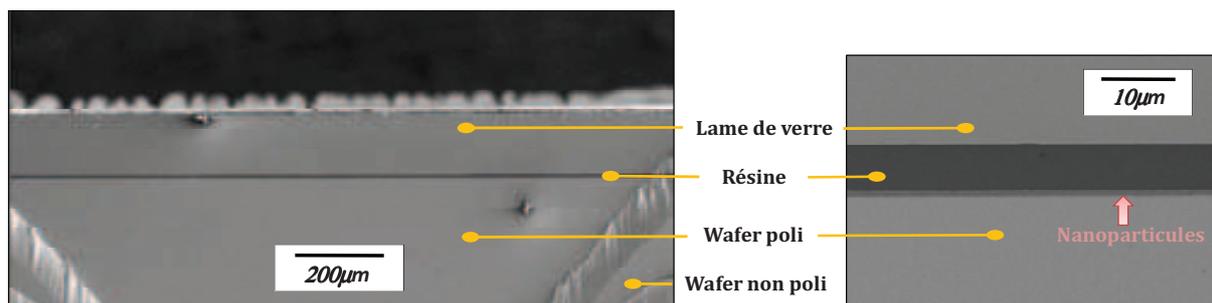


Figure 28 : Cliché MEB des échantillons obtenus après préparation pour l'observation en tranche (Métallisé \_ HV \_ 5kV \_ ES)

Nous pouvons alors examiner l'organisation de l'empilement des couches de particules. Les clichés MEB d'un échantillon composé de 6 couches de particules Ag@SiO<sub>2</sub> 15@52 sont présentés à la Figure 29. Le cliché du haut montre que l'empilement est homogène sur une grande distance. Sur celui du bas, nous pouvons distinguer les six couches de particules mais il est difficile de définir un ordre. L'ensemble nous permet de voir que l'empilement des particules est régulier et relativement bien maîtrisé sur plusieurs mm<sup>2</sup> voire plusieurs cm<sup>2</sup>. Bardosova et al. justifient cette absence d'ordre dans la troisième dimension (celle de l'empilement) : lors d'une expérience de Langmuir-Blodgett, l'auto-organisation des particules se fait à la surface de l'eau mais il n'y a pas de contrôle particulier lors de la déposition d'une couche sur une autre. Nous pouvons voir que la déposition par abaissement de surface donne des résultats similaires.

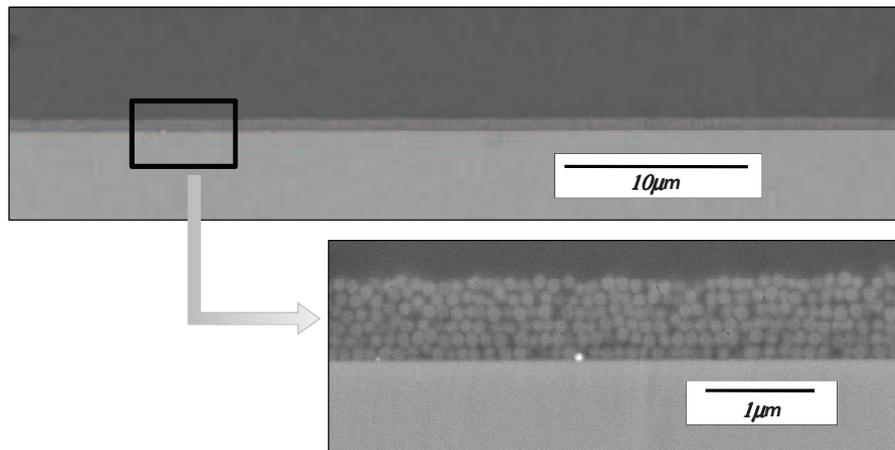


Figure 29 : Clichés MEB en tranche d'un échantillon de 6 couches de nanoparticules Ag@SiO<sub>2</sub> 15@52 (Métallisé \_ HV \_ 5kV \_ ES)

L'étude de l'organisation des multicouches par réflectance de la lumière visible sera présentée dans le chapitre IV et viendra confirmer les observations faites par analyse des clichés de microscopie électronique à balayage.

## 2 ASSEMBLAGE DES PARTICULES D'ARGENT

Dans cette partie nous allons présenter les matériaux structurés à partir des particules Ag@SiO<sub>2</sub> synthétisées par Pascal Massé (Chapitre II). La synthèse de particules d'argent sphériques, monodisperses et de tailles contrôlées étant délicate, le nombre d'expériences de Langmuir-Blodgett a donc été limité par la quantité de particules disponibles. Nous nous sommes appuyés sur les conclusions faites sur les expériences précédentes, notamment avec les particules Ag@SiO<sub>2</sub> 15@52, pour définir les protocoles à suivre.

Les couches de Langmuir sont réalisées en effectuant une compression par paliers à 0,7mm.min<sup>-1</sup>. Dans toutes les expériences, l'aire de transfert cible est 60cm<sup>2</sup>. La pression de transfert va dépendre de la taille des particules : plus elles sont petites, plus la pression de transfert sera importante. Nous nous baserons essentiellement sur la surface recouverte par les particules lors de la formation des films de Langmuir pour déterminer la pression de transfert. Les couches ainsi obtenues sont déposées par abaissement de la surface. Les matériaux multicouches sont élaborés en répétant plusieurs fois cette expérience au complet (formation de la couche de Langmuir et déposition).

### 2.1 MONOCOUCHE

#### 2.1.1 ISOTHERMES DE COMPRESSION

- Ag@SiO<sub>2</sub> 27@28 (d=83±4nm)

Les particules Ag@SiO<sub>2</sub> 27@28 sont les plus grosses particules de cette série d'expériences avec un diamètre de 83nm et possèdent une monodispersité comparable à celle des particules Ag@SiO<sub>2</sub> 15@52 avec un écart à la moyenne de 4,8%. L'isotherme de compression de ces particules a une allure très proche de celle des particules Ag@SiO<sub>2</sub> 15@52 (Figure 30) : Un long plateau sans évolution de pression en début de compression suivi d'une augmentation brutale de la pression lorsque les particules forment un film dense à la surface de l'eau.

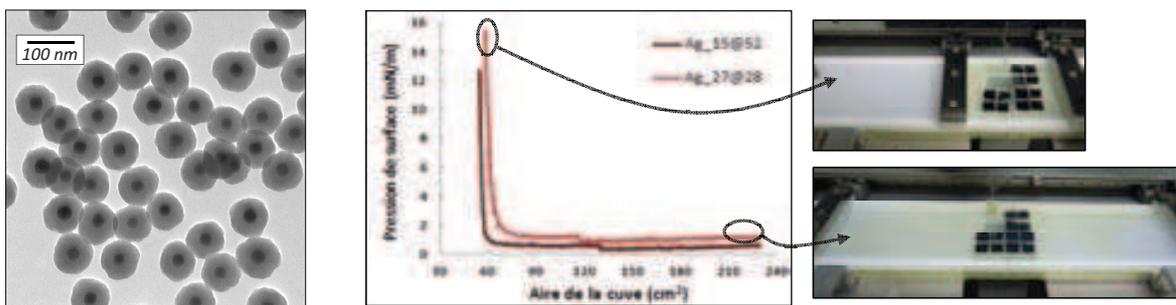


Figure 30 : - Cliché MET des particules Ag@SiO<sub>2</sub> 27@28 (à gauche)  
 - Isothermes de compression des particules Ag@SiO<sub>2</sub> 27@28 et Ag@SiO<sub>2</sub> 15@52 +  
 photographies de l'expérience (à droite)

Pour atteindre une surface de transfert proche de 60cm, la pression de surface est de 15mN/m. L'utilisation d'une pression de transfert supérieure à celle utilisée pour les particules Ag@SiO<sub>2</sub> 15@52 est en accord avec les observations faites antérieurement.

- $\text{Ag@SiO}_2$  28@16 ( $d=60\pm 5\text{ nm}$ )

Les particules  $\text{Ag@SiO}_2$  28@16 ont un diamètre de 60nm et sont moins monodisperses que les particules présentées précédemment avec un écart à la moyenne de 8,3%. L'allure de l'isotherme de compression s'éloigne de celles obtenues jusqu'à présent (Figure 31): le plateau sans évolution de pression en début de compression est plus court. Il est suivi d'une augmentation plus douce de la pression. Ce changement de pente peut être attribué soit à la polydispersité, soit à la taille plus petite des particules. Dans les deux cas, l'augmentation de la pression se fait lorsque l'on a un film continu entre les deux barrières mais il n'est pas encore dense.

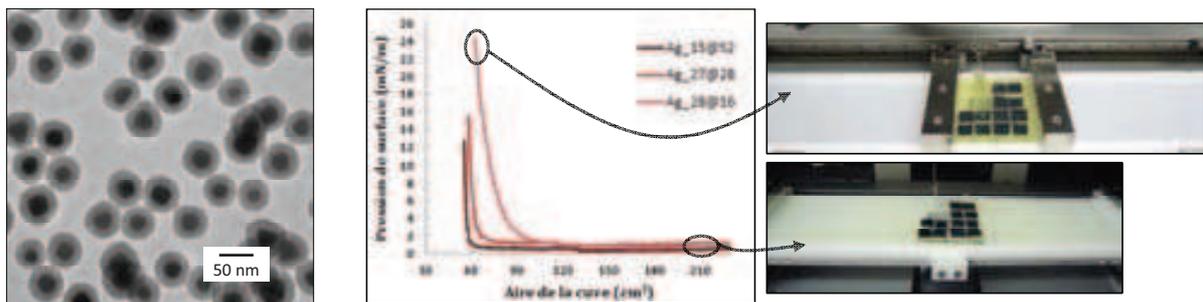


Figure 31 : - Cliché MET des particules  $\text{Ag@SiO}_2$  28@16 (à gauche)  
 - Isothermes de compression des particules  $\text{Ag@SiO}_2$  28@16,  $\text{Ag@SiO}_2$  27@28 et  $\text{Ag@SiO}_2$  15@52 + photographies de l'expérience (à droite)

Pour atteindre une surface de transfert proche de  $60\text{ cm}^2$ , il est nécessaire de comprimer jusqu'à des pressions de  $25\text{ mN/m}$  afin de forcer la formation de films denses en particules.

- $\text{Ag@SiO}_2$  26@13 ( $d=52\pm 5\text{ nm}$ )

Les particules  $\text{Ag@SiO}_2$  26@13 sont les plus petites particules de cette série avec un diamètre de 52nm. La polydispersité est la plus importante avec un écart à la moyenne de 9%. L'isotherme de compression est semblable à celles des particules  $\text{Ag@SiO}_2$  28@16 (Figure 31): Le plateau sans évolution de pression en début de compression est suivi d'une augmentation de la pression de surface relativement douce indiquant que le film de particules n'est pas dense dès les faibles pressions.

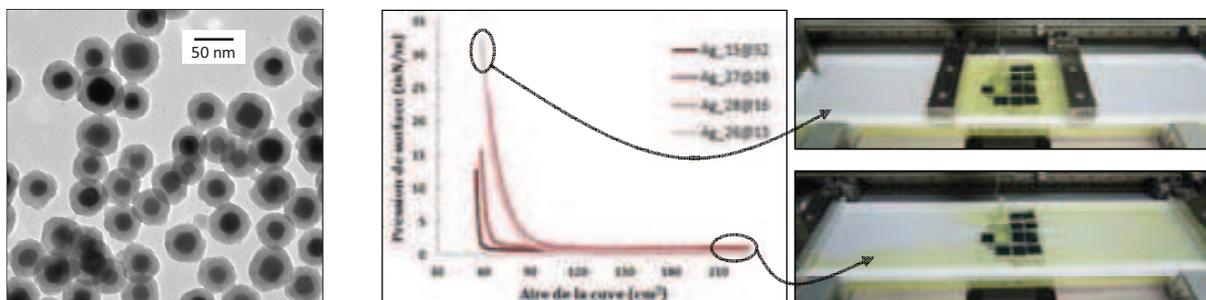


Figure 32: - Cliché MET des particules  $\text{Ag@SiO}_2$  26@13 (à gauche)  
 - Isothermes de compression des particules  $\text{Ag@SiO}_2$  26@13,  $\text{Ag@SiO}_2$  28@16,  $\text{Ag@SiO}_2$  27@28 et  $\text{Ag@SiO}_2$  15@52 + photographies de l'expérience (à droite)

Pour atteindre une surface de transfert proche de  $60\text{cm}^2$ , nous avons comprimé le film jusqu'à des pressions de  $32\text{mN/m}$ . Cette augmentation de pression n'était pas possible avec les particules  $\text{Ag@SiO}_2$  28@16 dont le film avait tendance à s'effondrer si la pression devenait trop importante.

### 2.1.2 MONOCOUCHEs OBTENUES

L'analyse par microscope électronique à balayage a été faite sur les monocouches de chaque lot de particules. Les conditions expérimentales d'observation dépendent de l'épaisseur de la couche de silice : plus elle est fine, plus les matériaux tendent à être conducteurs. Pour les particules  $\text{Ag@SiO}_2$  28@26, le mode environnemental est nécessaire pour éviter le phénomène de charge. Pour les deux autres lots, le mode en haut vide est suffisant. Nous sommes obligés de diminuer la tension d'observation pour les particules  $\text{Ag@SiO}_2$  26@13. En effet la fine couche de silice a tendance à fondre sous l'effet du faisceau d'électrons ce qui entraîne une coalescence des particules rendant l'observation du film difficile.

Les clichés présentés à la Figure 34 révèlent l'obtention de monocouches denses en particules et homogènes sur de larges surfaces. Notons qu'il est possible de distinguer le cœur métallique. L'écorce de silice étant plus fine qu'avec les particules  $\text{Ag@SiO}_2$  15@52, les électrons pénètrent suffisamment au sein de la particule pour dévoiler la présence du cœur d'argent.

Pour étudier de façon quantitative ces dépôts, nous avons mesuré les taux de recouvrement des particules en passant par la binarisation des clichés MEB (Image J -Figure 22).



Figure 33 : Pourcentage de recouvrement des particules pour chaque lot.

Pour les particules  $\text{Ag@SiO}_2$  27@28, le pourcentage de recouvrement est quasiment identique à celui des particules  $\text{Ag@SiO}_2$  15@52 qui était de 70,7% pour un transfert à  $12\text{mN/m}$  (deux lots de particules dont le comportement sur l'eau est similaire). Le taux de couverture des particules  $\text{Ag@SiO}_2$  26@13 est légèrement plus faible mais reste convenable. En revanche, celui des particules  $\text{Ag@SiO}_2$  28@16 suggère que nous n'avons pas suffisamment comprimé la monocouche à la surface de l'eau. Cependant, comme nous l'avons évoqué, il est difficile d'augmenter la pression de surface des particules  $\text{Ag@SiO}_2$  28@16 sans atteindre le collapse.

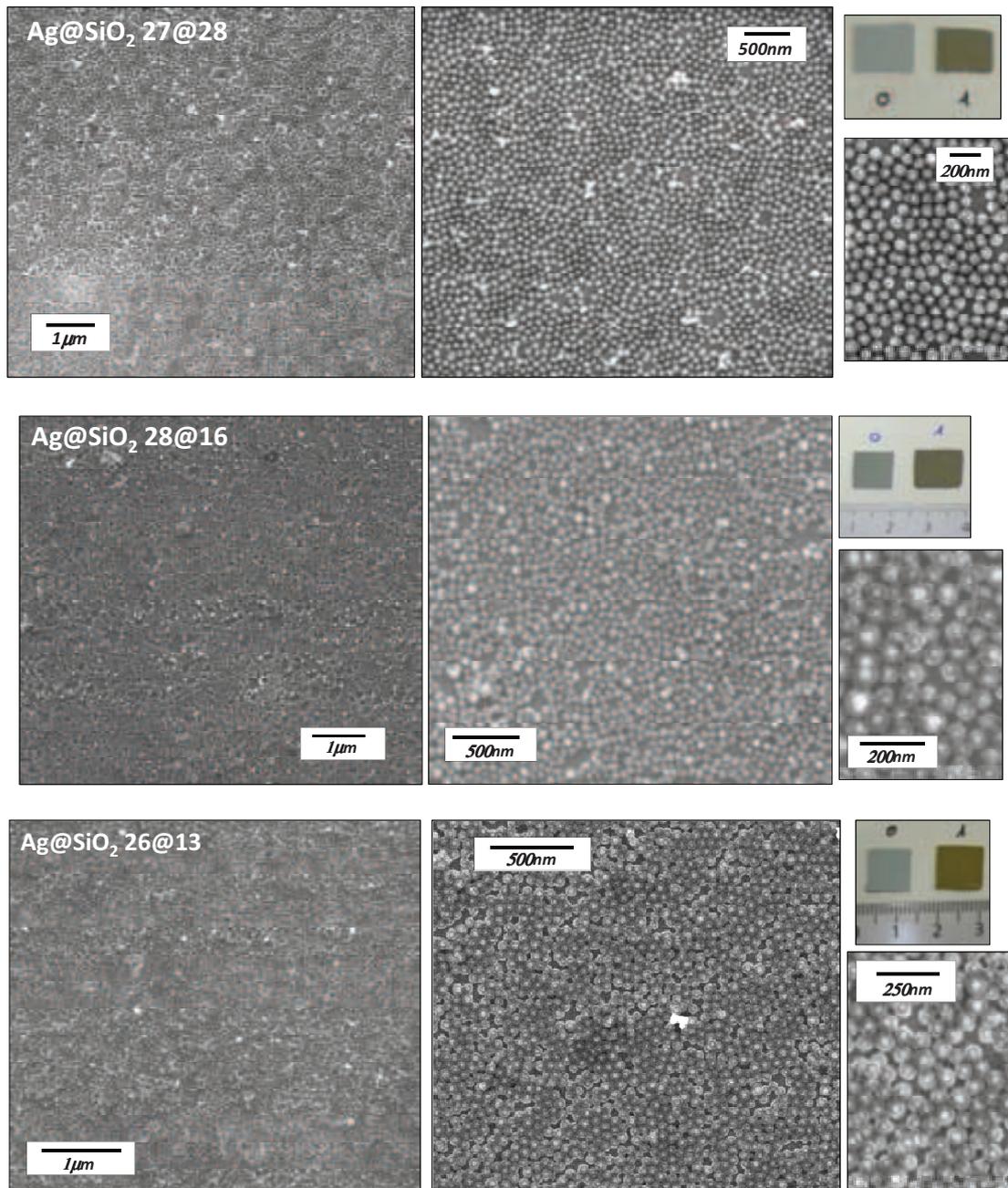


Figure 34 : Clichés de microscopie électronique à balayage des monocouches de chaque lot de particules

- Ag@SiO<sub>2</sub> 27@28: 100Pa H<sub>2</sub>O\_ 30kV\_ES

- Ag@SiO<sub>2</sub> 28@16: HV\_ 15kV\_ ES

- Ag@SiO<sub>2</sub> 26@13: HV\_ 10kV- ES

## 2.2 MULTICOUCHES

### 2.2.1 ISOTHERMES DE COMPRESSION

Les échantillons multicouches sont obtenus en déposant successivement différentes couches de particules. La Figure 35 illustre les isothermes de compression des dépôts successifs pour chacun des lots de particules étudiés.

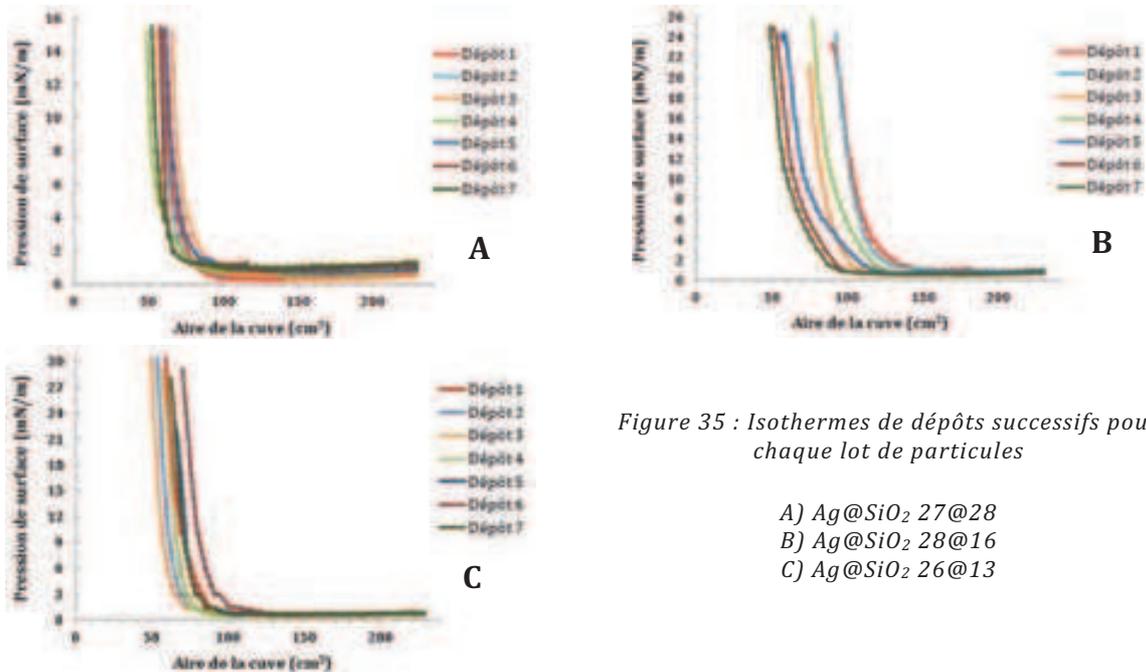


Figure 35 : Isothermes de dépôts successifs pour chaque lot de particules

- A)  $Ag@SiO_2$  27@28
- B)  $Ag@SiO_2$  28@16
- C)  $Ag@SiO_2$  26@13

Pour les particules  $Ag@SiO_2$  27@28 et  $Ag@SiO_2$  26@13, la constance des isothermes de compression à chaque expérience met en évidence la reproductibilité de la formation des films de Langmuir à la surface de l'eau.

En revanche, les isothermes des dépôts successifs de particules  $Ag@SiO_2$  28@16 diffèrent en plusieurs points. La surface atteinte par les particules à la pression de transfert choisie n'est jamais la même, ce qui indique une non reproductibilité lors de la préparation des particules. Elle pourrait être attribuée à une non homogénéité de la suspension de particules (malgré un passage aux ultrasons et au vortex avant chaque prélèvement). Ceci est appuyé par une modification de l'allure de l'isotherme avec le temps. En effet, les dépôts 5, 6 et 7 possèdent des isothermes légèrement différentes des autres. Il est possible de distinguer trois domaines : le plateau sans évolution de pression au départ de la compression, une augmentation de la pression de surface moins marquée que précédemment puis un changement de la pente qui s'approche alors de celle des isothermes des premiers dépôts. Ce changement de comportement peut être attribué à une évolution de la suspension de particules.

Lors de chaque déposition, une monocouche servant de référence est formée puis observée au microscope électronique à balayage pour renforcer les observations faites à partir des isothermes. En ce qui concerne les particules  $Ag@SiO_2$  27@28, il y a une légère augmentation du nombre de petits agrégats de particules présents sur le dépôt. Pour les particules  $Ag@SiO_2$

26@13, il y a peu de différence entre chaque dépôt. Par contre, le suivi par microscopie électronique à balayage de déposition des particules Ag@SiO<sub>2</sub> 28@16, montre que l'évolution du comportement sur l'eau se manifeste par une augmentation de la quantité d'agrégats de particules déposés. Ceci est en accord avec l'hypothèse reliant la modification de l'isotherme à l'évolution de la suspension de particules.

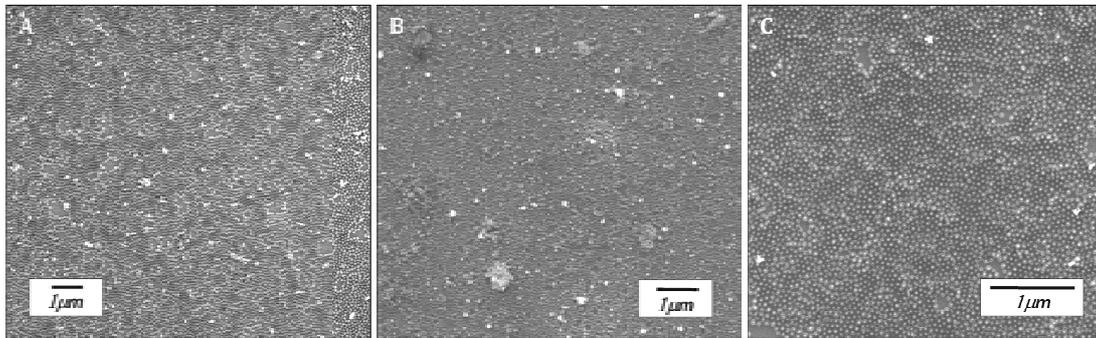


Figure 36 : Clichés MEB de la monocouche référence de la 5<sup>ème</sup> couche pour :  
A) Ag@SiO<sub>2</sub> 27@28: 100Pa H2O \_ 30kV\_ES  
B) Ag@SiO<sub>2</sub> 28@16: HV \_ 15kV\_ES  
C) Ag@SiO<sub>2</sub> 26@13: HV \_ 10kV\_ES

## 2.2.2 ECHANTILLONS MULTICOUCHES OBTENUS

- OBSERVATION MACROSCOPIQUE

En répétant la déposition de monocouches, nous avons obtenu des échantillons constitués de une à sept couches de particules pour chacun des lots étudiés. La couleur des échantillons est le premier indicateur de l'évolution du nombre de couches (couleurs interférentielles). Nous pouvons voir ces colorations différentes sur les photographies de la Figure 37, signe de la variation de l'épaisseur. De plus cette couleur est homogène sur tout l'échantillon ce qui suggère une épaisseur régulière sur l'ensemble du matériau.

Grâce aux clichés de microscopie optique, nous pouvons observer que la quantité de défauts (points noirs sur les images de MO) a tendance à augmenter avec le nombre de couches. En effet, l'empilement de différentes couches de particules engendre l'accumulation des défauts (agrégats de particules, poussières...).

Ce cumul est particulièrement marqué pour les particules Ag@SiO<sub>2</sub> 28@16, ce qui est cohérent avec les observations faites lors de l'étude des isothermes et des monocouches de références. La dégradation de la suspension de particules entraîne une déposition de plus en plus d'agrégats et donc une accumulation de défauts importante.

L'accroissement du nombre de défauts est moindre mais notable pour les particules Ag@SiO<sub>2</sub> 27@28. Il faut signaler que pour nos dernières expériences, en raison d'une trop faible quantité de particules, nous avons utilisé les fonds de la suspension de particules qui peuvent contenir plus d'agrégats.

En ce qui concerne les particules  $\text{Ag@SiO}_2$  26@13, l'accumulation de défauts est beaucoup moins marquée que pour les deux autres lots. Ceci est en accord avec l'étude de microscopie électronique à balayage des monocouches références.

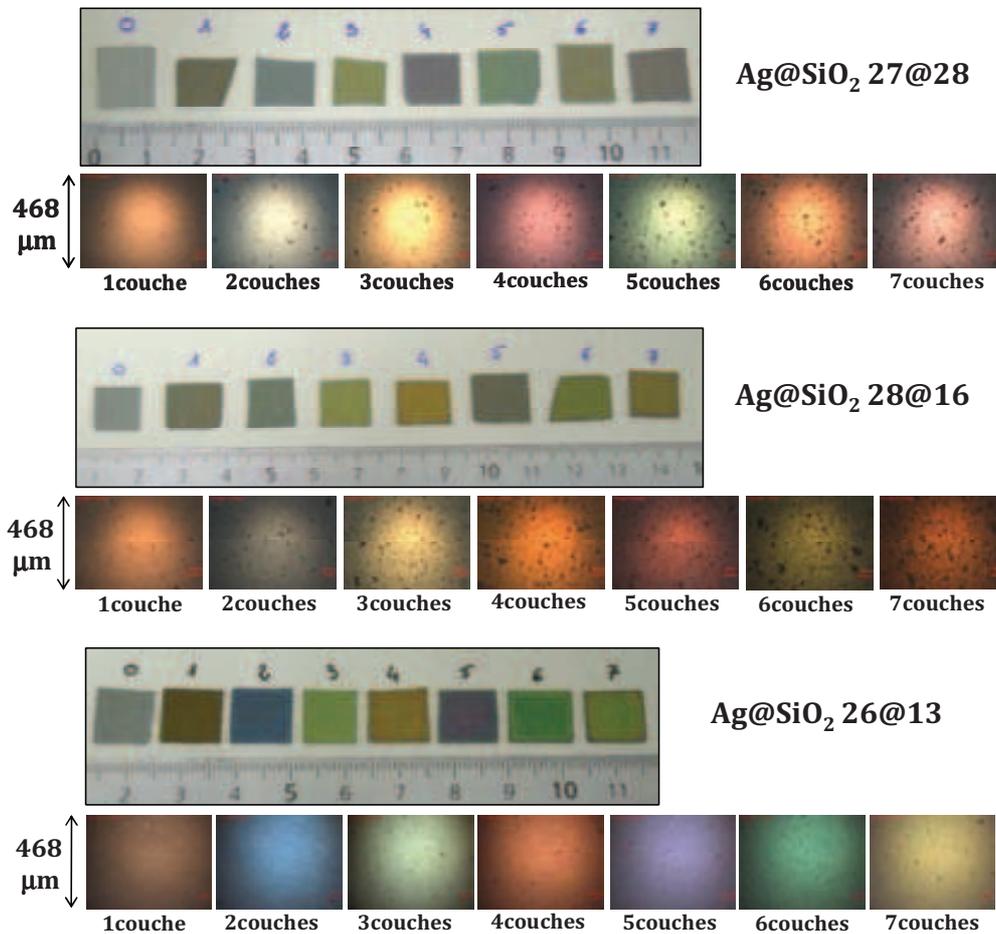


Figure 37 : Photographies et clichés de microscope optique des échantillons multicouches (0 à 7 couches) pour les différents lots de particules  $\text{Ag@SiO}_2$  27@28,  $\text{Ag@SiO}_2$  28@16 et  $\text{Ag@SiO}_2$  26@13

- OBSERVATION MICROSCOPIQUE

L'observation par microscopie électronique à balayage en tranche va nous permettre d'étudier l'organisation de l'empilement des couches. Pour cela les échantillons sont enrobés dans une résine, puis la tranche est polie par faisceau d'ions (Protocole paragraphe 1.4.2 + Figure 27). La Figure 38 expose des clichés obtenus à partir d'échantillons possédant six couches de particules.

Malgré l'observation de défauts au microscope optique sur les dépôts des particules  $\text{Ag@SiO}_2$  27@28, les clichés MEB montrent que l'empilement est homogène et régulier sur plusieurs micromètres. Les différentes couches de particules sont distinctes et relativement bien structurées.

Sur les clichés de MEB de l'échantillon composé des particules  $\text{Ag@SiO}_2$  28@16 nous retrouvons les agrégats observés en microscopie optique. Même dans des régions plus homogènes, le

désordre au sein de la couche rend difficile la distinction des différentes strates de particules. Néanmoins, à grande échelle, l'épaisseur du dépôt est relativement régulière.

Conformément aux images de microscopie optique, les clichés de microscopie électronique montrent que les dépôts formés de particules  $\text{Ag@SiO}_2$  26@13 sont homogènes sur plusieurs micromètres et présentent une très faible rugosité.

Comme pour les particules  $\text{Ag@SiO}_2$ \_15@52 (Figure 29), il est difficile de définir un ordre car la déposition par abaissement de surface ne permet pas de contrôler l'ordre lors de l'empilement des couches. Le chapitre 4 présentera les mesures et analyses de réflectance de la lumière visible et permettra de déterminer une épaisseur moyenne de chaque multicouche ce qui nous donnera plus d'informations sur l'organisation.

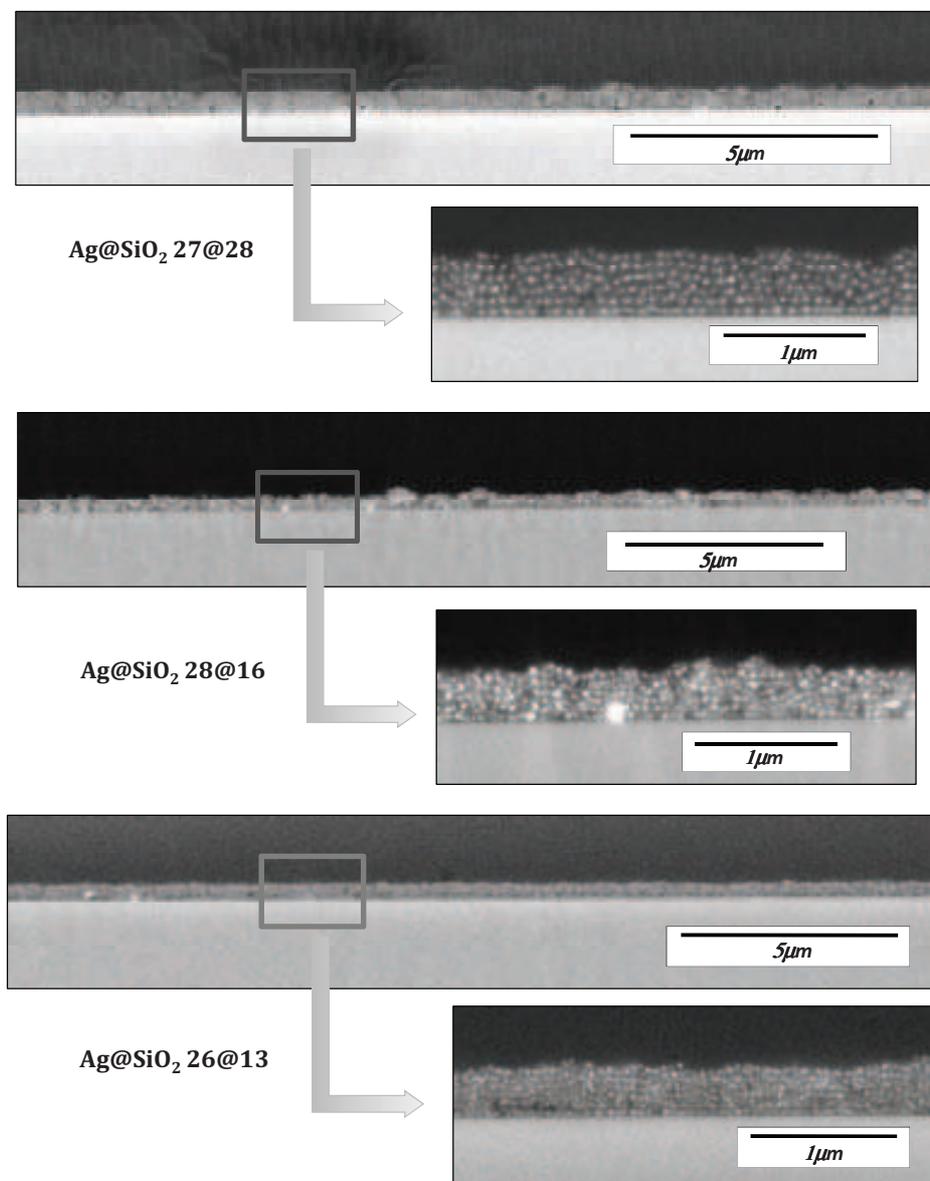


Figure 38 : Clichés MEB en tranche d'échantillons composés de 6 couches de particules :  
-  $\text{Ag@SiO}_2$  27@28 et  $\text{Ag@SiO}_2$  28@16 métallisés \_ HV \_ 10kV\_ER  
-  $\text{Ag@SiO}_2$  26@13 HV \_ 5kV \_ ES

### 3 ASSEMBLAGE DES PARTICULES D'OR

Dans ce paragraphe nous allons présenter les résultats et conclusions des études préliminaires faites sur différentes particules d'or. Nous n'avons pas pu réaliser d'études complètes sur la fabrication de films et/ou d'échantillons multicouches par manque de temps car la synthèse de particules cœur-écorce Au@SiO<sub>2</sub> en grande quantité a été longue.

#### 3.1 PARTICULES AU@SiO<sub>2</sub> – VOIE CITRATE/PVP

Les particules Au@SiO<sub>2</sub> voie citrate/PVP utilisées dans ce paragraphe ont été synthétisées par Mélanie Ferrié<sup>12</sup> lors de sa thèse. Elles ont un diamètre de 95nm avec un écart à la moyenne de 15%. Cette polydispersité n'est pas seulement due à la taille des particules mais aussi à leurs formes. Le cliché MET de la Figure 39 montre que les particules ne sont pas sphériques.

##### 3.1.1 MONOCOUCHE

- ISOTHERME DE COMPRESSION

L'isotherme de compression (compression par paliers à 0,7mm.min<sup>-1</sup>) est composée de trois domaines : un plateau sans évolution de pression en début de compression et deux changements de pente. Lors des différentes expériences menées sur la fabrication de couches de Langmuir de particules, nous avons observé que l'existence d'un segment intermédiaire (première augmentation de pression) est souvent liée à la présence d'impuretés. La deuxième augmentation de pression a une pente similaire à celle des petites particules d'argent étudiées et indique la formation d'un film dense en particules.

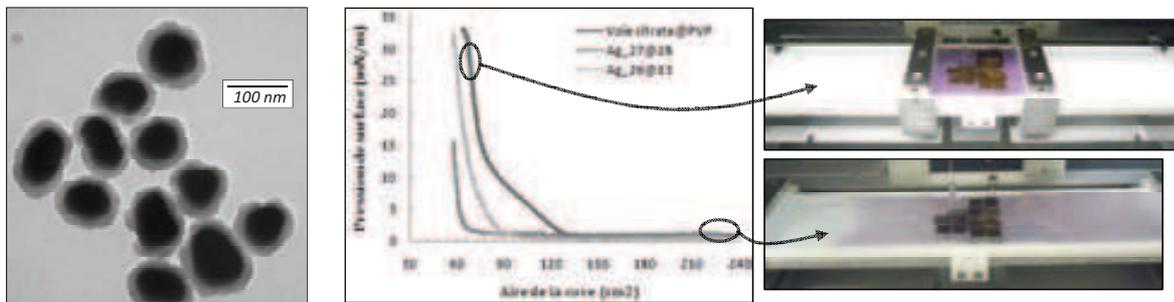


Figure 39 : - Cliché MET des particules Au@SiO<sub>2</sub> voie citrate/PVP (à gauche)  
 - Isothermes de compression des particules Au@SiO<sub>2</sub> voie citrate/PVP, Ag@SiO<sub>2</sub> 27@28 et Ag@SiO<sub>2</sub> 26@13 + photographies de l'expérience (à droite)

Pour atteindre la surface de transfert cible (60cm<sup>2</sup>), la pression de surface est de 30mN/m. L'utilisation d'une pression de transfert relativement élevée se justifie par la petite taille des particules.

- MONOCOUCHE OBTENUE

Les couches de Langmuir sont réalisées en effectuant une compression par paliers à  $0,7\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ . Les films ainsi obtenus sont déposés par abaissement de la surface lorsque la pression atteint une valeur de  $30\text{mN/m}$ .

L'analyse par microscope électronique à balayage a été faite sur les monocouches obtenues. L'écorce de silice étant extrêmement fine comparée à la taille de la particule métallique, le mode en haut vide avec une faible tension ( $10\text{kV}$ ) est suffisant pour obtenir une imagerie de bonne qualité.

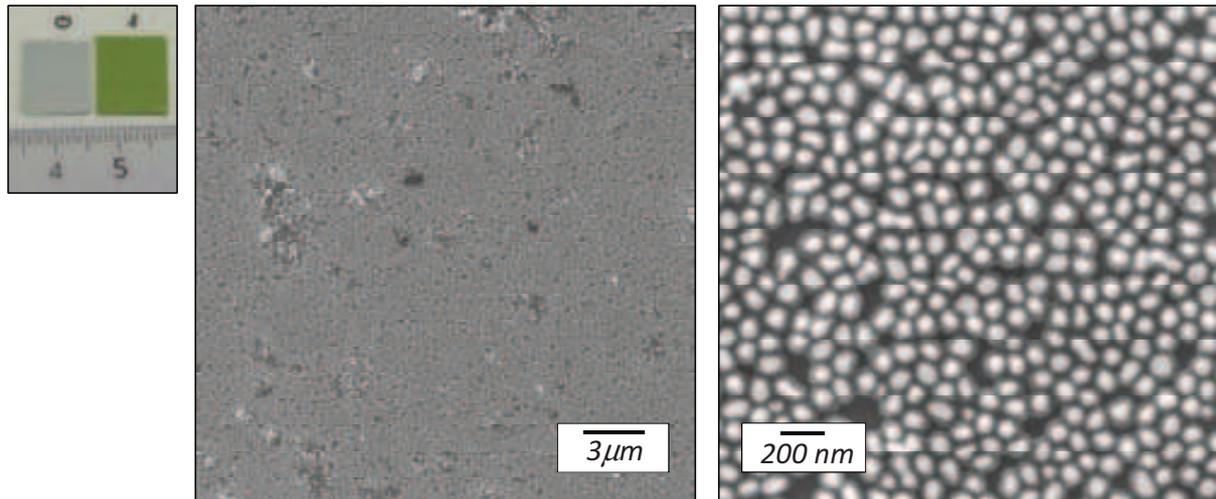


Figure 40 : Photographie et clichés MEB d'une couche de particules  $\text{Au@SiO}_2$  voie citrate/PVP  
HV\_ 10kV\_ES

Nous obtenons des films homogènes et denses en particules sur plusieurs  $\text{cm}^2$ . Le cliché MEB à fort grossissement nous permet de voir que la faible organisation des particules est essentiellement due à leur dispersité en formes et en tailles. A plus faible grossissement, nous pouvons voir que le dépôt contient de nombreuses impuretés ce qui est cohérent avec la présence de trois domaines sur l'isotherme de compression (Figure 39).

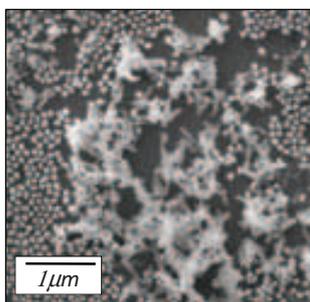


Figure 41 : Cliché de MEB (HV-10kV) des défauts de la couche de  $\text{Au@SiO}_2$  voie citrate/PVP

Le cliché MEB de la Figure 41 permet de visualiser les impuretés : ce sont des fils de silice qui n'ont pas été éliminés lors des différentes centrifugations faites pendant la préparation des particules. En effet, une fois l'APTES greffée, la stabilité des suspensions dans l'éthanol est fortement diminuée. Il devient alors très difficile de séparer les particules  $\text{Au@SiO}_2$  de n'importe quel colloïde de silice. Pour éliminer ces fils de silice, il aurait été nécessaire de le faire avant la modification de surface.

Néanmoins, ces défauts n'étant pas des agrégats à caractère plasmonique, nous avons décidé de fabriquer des matériaux multicouches malgré la présence de pelotes de fils de silice.

### 3.1.2 MULTICOUCHES

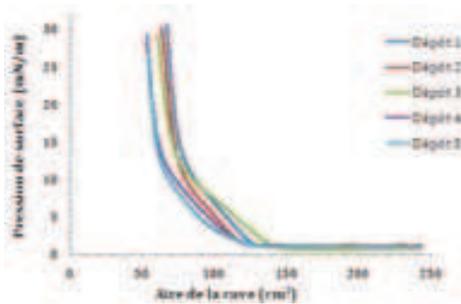


Figure 42 : Isothermes des dépôts successifs des particules Au@SiO<sub>2</sub> voie citrate/PVP

Les échantillons multicouches sont obtenus en déposant successivement différentes monocouches de particules Au@SiO<sub>2</sub> voie citrate/PVP. La Figure 42 illustre les isothermes de compression des dépôts successifs et montre que la formation des films de Langmuir à la surface de l'eau est relativement reproductible.

En répétant la déposition de monocouches, nous avons obtenu des échantillons constitués de une à cinq couches de particules. La couleur des échantillons est le premier indicateur de l'évolution du nombre de couches (couleurs interférentielles). Nous pouvons voir sur les photographies de la Figure 43 que les échantillons de une à trois couches possèdent une coloration différente, signe de la variation de l'épaisseur. De plus cette couleur est homogène sur tout l'échantillon ce qui suggère une épaisseur régulière sur l'ensemble du matériau. Au-delà de trois couches, la couleur évolue peu car le matériau devient trop absorbant.

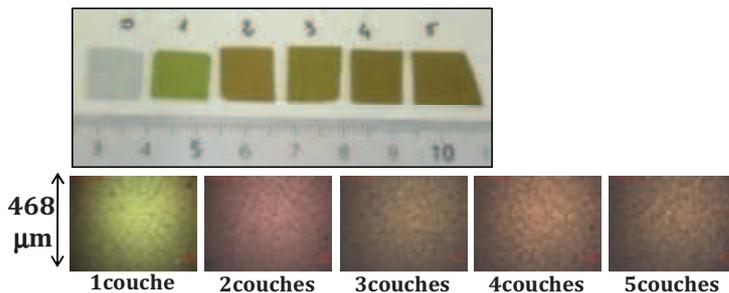


Figure 43 :

Photographie et clichés de microscope optique des échantillons multicouches (0 à 5 couches) de particules Au@SiO<sub>2</sub> voie citrate/PVP

Les clichés de microscopie optique nous permettent d'observer la quantité de défauts (points noirs sur les images de MO) sur chaque dépôt. Comme pour les dépôts étudiés précédemment, l'empilement de différentes couches de particules engendre l'accumulation des défauts (agrégats de particules, poussières...). Il est important de préciser que la quantité de défauts est importante dès la première couche de particules. Ceci est cohérent avec les observations faites sur les clichés MEB de la monocouche.

Les clichés MEB de l'échantillon composé de six couches de particules sont en accord avec les images obtenues en microscopie optique. Le dépôt présente de nombreux défauts essentiellement dus aux pelotes de fils de silice (déjà observées sur une monocouche - Figure 41) distinguable sous les particules sur le cliché présenté à la Figure 44.

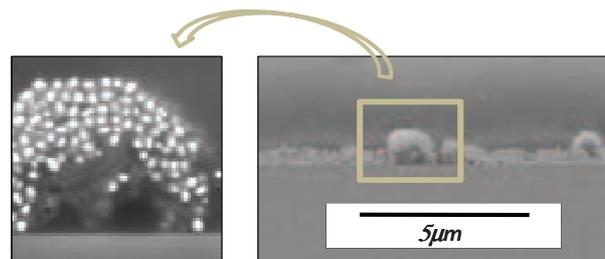


Figure 44 : Clichés MEB en tranche d'échantillons composés de 6 couches de particules : HV\_5kV\_ES

Il existe néanmoins de nombreux domaines où l'organisation n'est pas trop endommagée par la présence de ces fils et où il est possible d'identifier les différentes couches de particules :

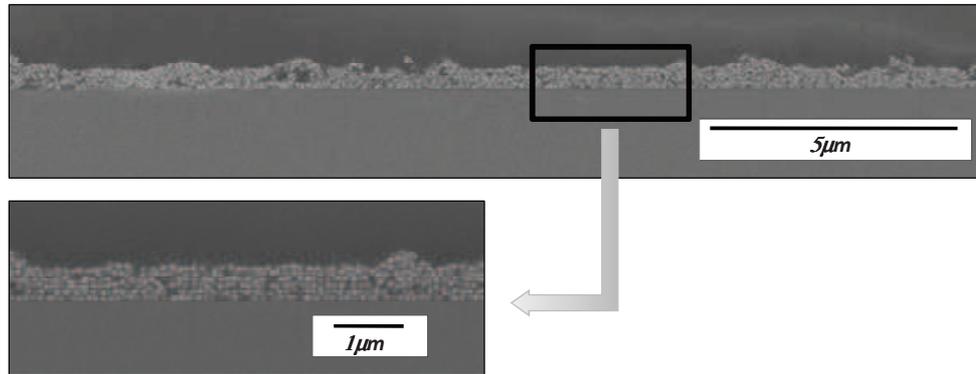


Figure 45 : Clichés MEB en tranche d'échantillons composés de 6 couches de particules : HV\_ 5kV\_ ES

Le chapitre IV présentera les mesures et analyses de réflectance de la lumière visible et permettra de déterminer une épaisseur moyenne de chaque échantillon multicouche et nous donnera plus d'informations sur l'organisation.

### 3.2 PARTICULES Au@SiO<sub>2</sub> – VOIE CTAB/PEG

Nous avons vu que les défauts d'organisation des monocouches de particules Au@SiO<sub>2</sub> voie citrate/PVP étaient essentiellement dus à la polydispersité de tailles et de formes des particules. Dans le chapitre II nous avons présenté une autre voie de synthèse permettant d'élaborer des particules d'or plus sphériques et de tailles calibrées: la voie CTAB/PEG. Nous présenterons ici uniquement les premiers résultats concernant la formation de monocouche.

#### 3.2.1 COMPRESSION DES PARTICULES

Les particules Au@SiO<sub>2</sub> voie CTAB/PEG utilisées possèdent un cœur de 73nm et une écorce de 17nm. La taille totale est donc de 107nm avec un écart à la moyenne de 3,7%. Malgré la taille relativement importante et la monodispersité des particules, l'isotherme de compression est semblable à celles des plus petites particules présentées dans cette thèse (Ag@SiO<sub>2</sub> 26@13): Le plateau sans évolution de pression en début de compression est suivi d'une augmentation de la pression de surface relativement douce indiquant que le film de particules n'est pas dense dès les faibles pressions.

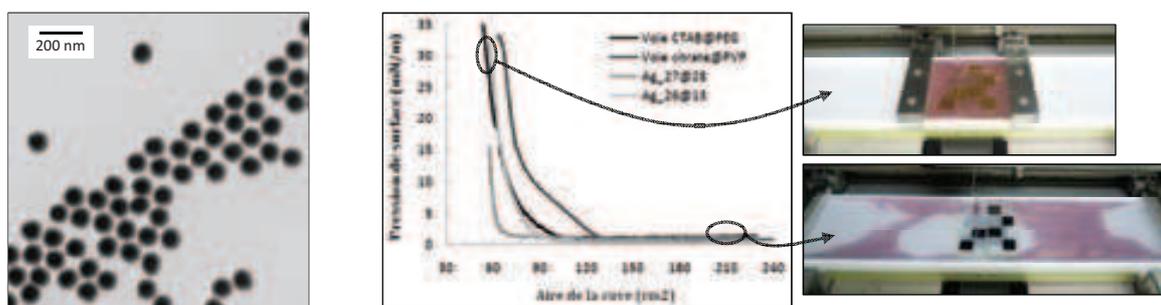


Figure 46 : - Cliché MET des particules Au@SiO<sub>2</sub> voie citrate/PVP (à gauche)  
 - Isothermes de compression des particules Au@SiO<sub>2</sub> voie CTAB/PEG, Au@SiO<sub>2</sub> voie citrate/PVP, Ag@SiO<sub>2</sub> 27@28 et Ag@SiO<sub>2</sub> 26@13 + photographies de l'expérience (à droite)

Pour combler tous les trous visibles à l'œil, il est nécessaire d'utiliser une aire de transfert inférieure à 60cm<sup>2</sup>. Les films sont déposés par abaissement de la surface lorsque la pression atteint une valeur de 35mN/m.

Il est important de préciser que lors de l'épandage des particules, il est possible de distinguer la formation de grains à la surface de l'eau. Ces derniers peuvent être signe de formation d'agrégats (3D) ou d'îlots d'auto organisation spontanée à l'interface air/eau. Dans les deux cas, la présence des grains à la surface met en avant le comportement différent de ces particules. Néanmoins, le fait d'obtenir une aire de transfert inférieure à 60cm<sup>2</sup> renforce l'hypothèse de la formation d'agrégats, synonyme de perte de particules à la surface de l'eau.

### 3.2.2 MONOCOUCHE OBTENUE

L'analyse par microscope électronique à balayage a été faite sur les monocouches obtenues. Comme pour les particules Au@SiO<sub>2</sub> voie citrate/PVP, la quantité d'or étant importante au sein du film le mode en haut vide avec une faible tension (5kV) est suffisant pour obtenir une imagerie de bonne qualité.

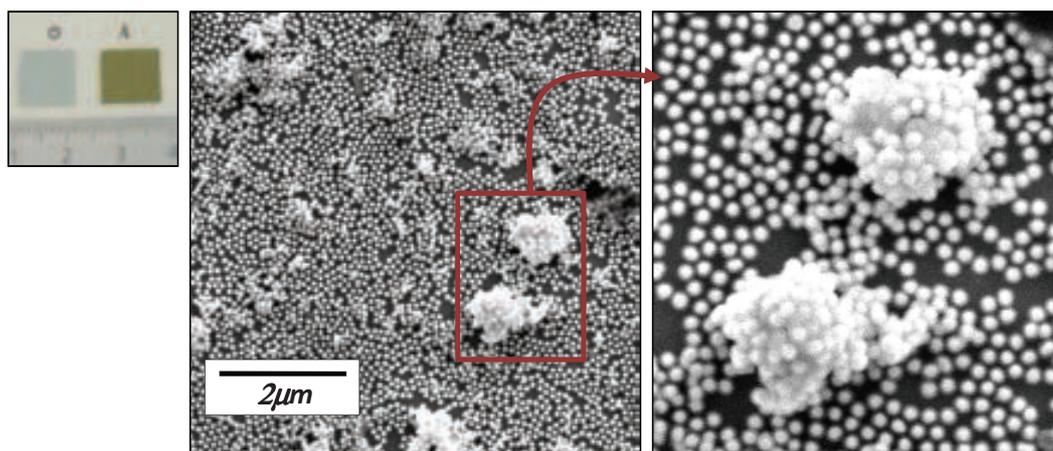


Figure 47 : Photographie et clichés MEB d'une monocouche de particules Au@SiO<sub>2</sub> voie CTAB/PEG : HV\_ 5kV\_ ES

Les clichés MEB obtenus confirment l'hypothèse de formation d'agrégats de particules à la surface de l'eau. Pour obtenir des monocouches de particules, il est primordial de déterminer à quelle étape a lieu cette formation d'aggrégats: centrifugation, concentration, passage dans le chloroforme, déposition sur l'eau, compression....

## 3.3 PARTICULES AU@PEG

La formation d'une fine écorce de silice est une étape délicate qui nécessite beaucoup de temps<sup>13</sup>. Nous avons utilisé des particules d'or enrobées d'une écorce de polyéthylène glycol (PEG) pour obtenir de très courtes distances entre les cœurs d'or au sein des couches de Langmuir obtenues. L'encapsulation par le PEG se fait la veille de la formation du film de Langmuir en utilisant le mode opératoire présenté dans le chapitre II. Nous avons fait les

premières expériences présentées ici sur des particules d'or sphériques d'un diamètre de 73nm avec un écart à la moyenne de 3,5%.

L'enrobage des particules d'or par le PEG se fait par adsorption de la fonction thiolée à la surface de la particule. Il y a donc un équilibre entre la quantité de PEG-SH libres et de PEG-SH adsorbés. Il est intéressant d'observer l'influence de la quantité de PEG-SH introduite lors de l'enrobage sur la formation du film de Langmuir. Nous comparons ici l'organisation de particules dont l'enrobage s'est fait en ajoutant une quantité dite stœchiométrique ( $\text{Au@PEG}_{\text{stœchiométrique}}$ ), c'est-à-dire correspondant à la quantité théorique<sup>14</sup> (4 molécules de PEG-SH recouvrent  $1\text{nm}^2$ ) et l'organisation de particules dont l'enrobage s'est fait avec un excès de PEG-SH correspondant à deux fois la valeur théorique ( $\text{Au@PEG}_{\text{excès}}$ ).

### 3.3.1 COMPRESSIONS DES PARTICULES

Quelle que soit la quantité de PEG-SH introduite lors de l'encapsulation, la suspension de particules est soumise à cinq cycles de centrifugation/redispersion dans l'éthanol afin d'éliminer au mieux le PEG-SH libre si cela est possible avant d'être transférées dans un mélange éthanol/chloroforme 20/80. Nous avons essayé de purifier la suspension par dialyse, mais cela a toujours conduit à une aggrégation des particules.

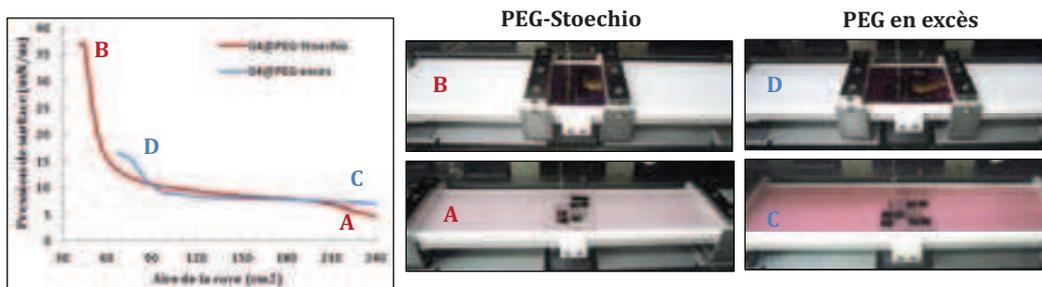


Figure 48 : Isothermes de compression des particules  $\text{Au@PEG}_{\text{stœchiométrique}}$  et  $\text{Au@PEG}_{\text{excès}}$  + photographies des expériences

La Figure 48 expose les isothermes obtenues pour chacune des conditions d'encapsulation. Le comportement des particules  $\text{Au@PEG}$  est différent de ceux observés pour les particules possédant une écorce de silice. A la fin de l'épandage les particules forment un film homogène à la surface de l'eau alors que pour les autres particules nous pouvions observer la présence de patches (Figure 46). La pression de départ est non nulle ce qui signifie qu'il y a de fortes interactions entre les particules, même à longues distances. Lors de la compression, nous pouvons observer un long domaine de faible augmentation de pression.

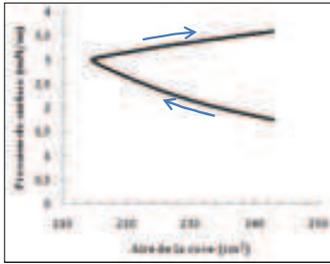


Figure 49 : Evolution de l'aire du film pour une pression de consigne de 3mN/m

Contrairement aux films de particules comportant une écorce de silice, les films de Langmuir de Au@PEG ne sont pas stables et présentent une certaine élasticité. Au départ de la compression, le maintien d'une pression de surface constante est impossible. La Figure 49 illustre l'évolution de l'aire du film lorsque la consigne donnée est le maintien de la pression à 3mN/m. Nous pouvons voir que la pression continue à augmenter et force la réouverture complète des barrières.

Ce comportement a déjà été observé au sein du laboratoire lors de l'étude de formation de films de Langmuir de macromolécules et de polymères. Le mécanisme donnant naissance à l'élasticité du film est complexe et n'est pas encore correctement établi. Elle peut être attribuée à différents événements : la réorganisation des chaînes de polymère à la surface de l'eau, le déplacement de l'équilibre entre les polymères présents à la surface de l'eau et ceux présents dans la sous-phase (d'autant plus vrai lorsque le polymère est hydrophile) ou encore un déplacement extrêmement lent des macromolécules sur l'eau.

L'obtention d'un film élastique est observée quelle que soit la quantité de PEG introduite lors de l'enrobage. Il est néanmoins plus marqué pour les solutions contenant initialement un excès de PEG. Le caractère élastique de nos films semble donc lié à la présence de polymère. Deux schémas sont alors envisageables : les interactions reflétées par l'instabilité de la pression de surface sont celles qu'il y a entre le PEG adsorbé à la surface des particules (il y en a plus pour la suspension en excès de PEG) ou entre le PEG adsorbé et le PEG libre non éliminé lors des centrifugations.

Les films deviennent plus stables lorsque la pression de surface augmente fortement. Ce changement de pente, visible dans les deux cas, est signe de la formation d'un film continu de particules entre les barrières. Pour une même quantité de particules, le collapse apparaît à des pressions plus faibles et des aires plus importantes pour les particules issues de l'enrobage par un excès de PEG. Ceci suggère la présence de PEG libre à la surface de l'eau dont la quantité augmente avec la quantité introduite lors de la préparation des particules malgré une purification par centrifugations.

A la suite de ces observations, nous pouvons conclure que l'instabilité des films de Langmuir de particules Au@PEG, à faible pression ou lors du collapse, est due à la présence du polyéthylène glycol libre et adsorbé à la surface de la particule d'or.

### 3.3.2 UTILISATION D'UN DEPOT DE PEI

Les premiers dépôts ont été faits sur des wafers de silicium lavés au chloroforme puis irradiés 30min à l'UV-ozone avant de les immerger dans la sous-phase. Nous avons observé que cette préparation ne suffisait pas si le but est d'obtenir des échantillons multicouches : Les particules Au@PEG se détachent du substrat lorsque ces derniers sont immergés dans l'eau.

Nous avons donc utilisé le principe de déposition de "layer by layer" proposés par Gero Decher<sup>15</sup>. Elle est basée sur la déposition successive de polyélectrolytes de charges opposées. Ainsi une couche de poly(éthylène imine) (PEI) est déposée sur le wafer de silicium avant que ce dernier soit immergé dans la sous phase. Grâce aux interactions présentes entre le PEI et le PEG, les particules restent déposées lors de l'immersion de l'échantillon.

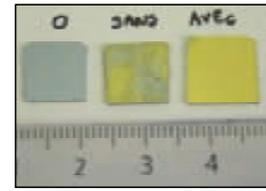


Figure 50 : Photographie d'échantillons sans et avec dépôt de PEI après immersion 10min dans l'eau.

### 3.3.3 INFLUENCE DE LA QUANTITE DE PEG ET DE LA COUCHE DE PEI

Pour chacune des expériences présentées ici, nous avons immergé un substrat avec une couche de PEI et un substrat de silicium oxydé. Ceci nous permet de comparer à la fois l'influence de la quantité de PEG lors de l'encapsulation et l'influence de la couche de PEI sur la qualité du dépôt. La Figure 52 présente les clichés MEB des différents films obtenus. Dans tous les cas la compression est une compression par paliers avec un temps d'attente limité dans les domaines instables et une vitesse de 0,7mm.min<sup>-1</sup>. Le transfert se fait juste avant le collapse, c'est-à-dire à 13mN/m, pour les particules Au@PEG<sub>-excès</sub> et à 35mN/m pour les particules Au@PEG<sub>-stoechiométrique</sub>.

- INFLUENCE DE LA QUANTITE DE PEG

L'influence de la quantité de PEG est essentiellement visible pour les faibles grossissements. Rappelons que les isothermes suggèrent la présence de polymères libres, notamment lorsque celui-ci a été ajouté en excès dans le milieu de synthèse. Ceci se retrouve sur les clichés MEB où l'on observe la présence de trous au sein des films Au@PEG<sub>-excès</sub> (Figure 52\_A1) pouvant être attribués à une ségrégation de phase polymères/particules. L'absence de trous pour les particules Au@PEG<sub>-stoechiométrique</sub> (Figure 52\_C1) est en accord avec le comportement des particules sur l'eau qui semble être perturbée pour les hautes pressions. En accord avec l'étude faite des isothermes de compression, l'imagerie MEB nous permet de conclure que l'excès de PEG présent dans le milieu de synthèse n'est pas retiré lors des cycles de centrifugation/dispersion.

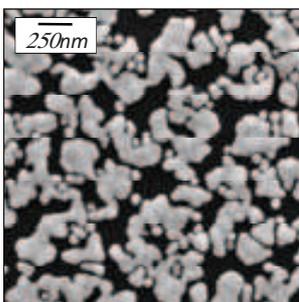


Figure 51 : Clichés MEB d'un dépôt de Au@PEG<sub>-stoechiométrique</sub> âgé de 2 semaines

Malgré la détérioration de la qualité du film, la présence d'un excès de PEG peut avoir un effet bénéfique sur ce dernier. En effet nous avons observé que les films Au@PEG<sub>-stoechiométrique</sub> évoluent au cours du temps. Comme le montre la Figure 51, laissées à l'air libre, les particules d'or coalescent relativement rapidement. Ce phénomène n'étant pas observé sur les dépôts de particules Au@PEG<sub>-excès</sub>, nous pouvons supposer que le polymère enrobe mieux les particules et permet d'éviter la coalescence de ces dernières.

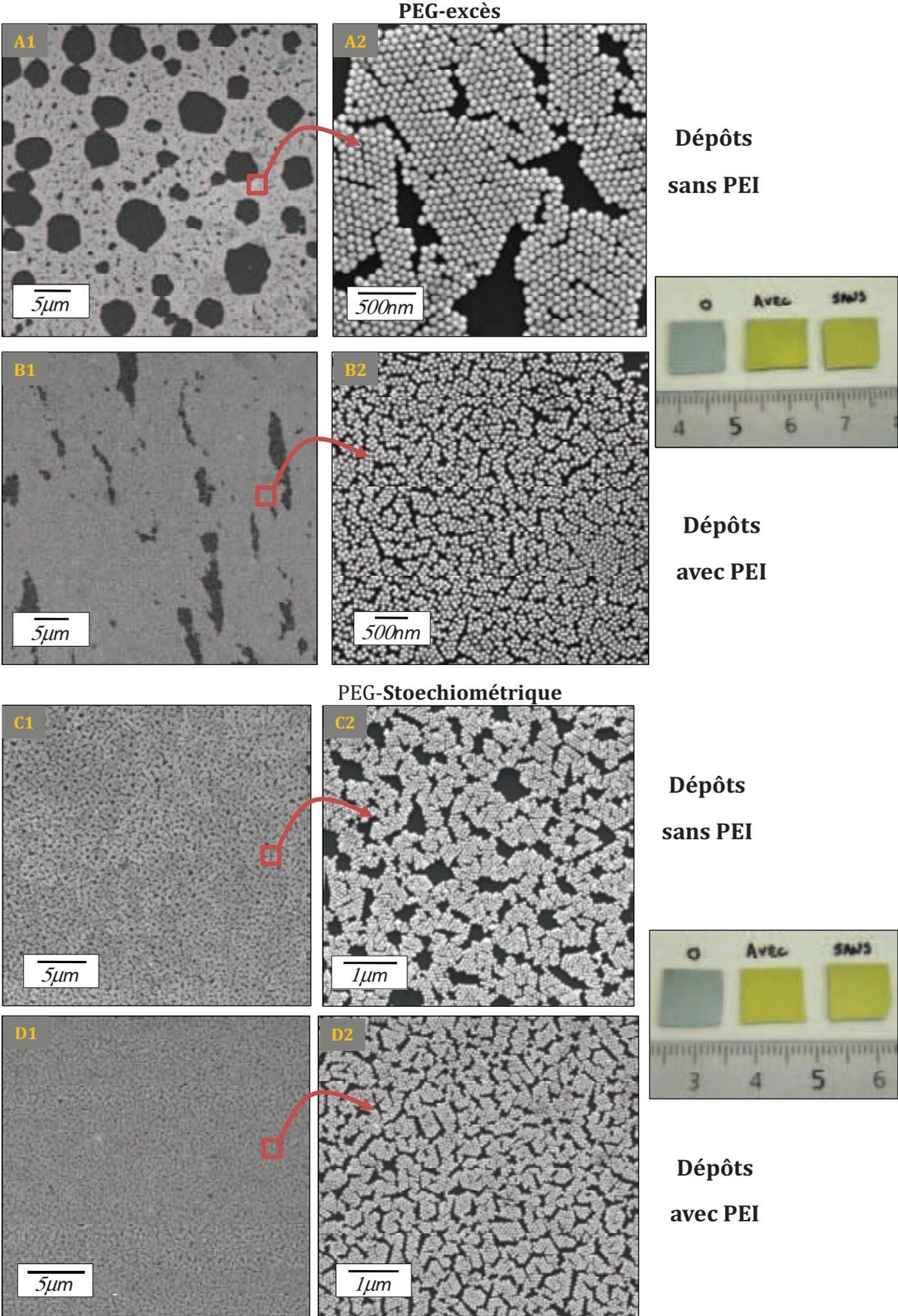


Figure 52 : Clichés MEB des différents dépôts de Au@PEG obtenus : HV\_5kV\_ES

- INFLUENCE DE LA COUCHE DE PEI

Pour les particules Au@PEG<sub>-excès</sub>, la présence de la couche de PEI sur le substrat diminue fortement la ségrégation de phases (Figure 52 \_ A1 et B1). A cela s'ajoute la diminution en taille de cristallites observées à forts grossissements (Figure 52 \_ A2 et B2). Pour les dépôts sur wafer de silicium, les cristallites peuvent atteindre le  $\mu\text{m}^2$  alors qu'ils ne sont composés que d'une dizaine de particules au maximum pour le substrat possédant une couche de PEI. Cette diminution de taille des cristallites avec la présence d'un dépôt de PEI est aussi observée pour les particules Au@PEG<sub>-stoechiométrique</sub> (Figure 52\_C2 et D2).

Les dépôts sur substrat nu et avec PEI étant obtenus à partir d'une même expérience, il est acceptable de penser que le changement d'organisation se fait lors de la déposition du film de Langmuir. En revanche il est délicat de dire si cette modification est due aux interactions présentes entre le PEI et le PEG ou à un changement du dépôt en lui-même. Le PEI tend à rendre les substrats hydrophiles ce qui pourrait modifier l'épaisseur de la pellicule d'eau présente entre les particules et le substrat, et donc le mécanisme de déposition.

Pour mieux comprendre la différence de déposition possible entre un substrat avec et sans couche de PEI, nous pourrions y déposer des particules avec peu d'interactions avec le PEI afin d'observer l'influence de l'évaporation de la sous-phase. Enfin pour savoir quelle organisation est la plus proche de celle à la surface de l'eau, une comparaison de l'organisation à l'interface air/eau et sur substrat solide pourrait être menée par réflectivité des rayons X.

## 4 CONCLUSION

La fabrication de réseaux colloïdaux par la technique de Langmuir-Blodgett est relativement bien maîtrisée pour des particules dont la taille est supérieure à 200nm de diamètre. Lors des différentes expérimentations présentées dans ce chapitre, nous avons conforté l'idée que la diminution en taille des particules entraîne une augmentation des interactions attractives rendant la formation et le transfert des films plus délicats. L'étude menée sur des billes de silice a permis une meilleure compréhension du comportement des particules à la surface de l'eau et nous a conduits à préférer les transferts par abaissement de surface. Ainsi nous avons réussi à déterminer les conditions de compression et de transfert permettant de réaliser des monocouches et des multicouches denses en particules et homogènes sur des grandes surfaces, pour des particules de diamètres inférieurs à 100nm.

Ces conclusions ont pu être appliquées aux particules métalliques. Nous avons obtenu des échantillons multicouches composés de particules cœur-écorce  $\text{Ag@SiO}_2$  dont l'écorce est d'épaisseurs différentes. Nous avons également présenté les premiers résultats concernant l'assemblage de particules  $\text{Au@SiO}_2$  et  $\text{Au@PEG}$ . La maîtrise de la synthèse par voie CTAB à grande échelle (présentée dans le chapitre II) permettra de poursuivre l'étude de la formation de films de particules  $\text{Au@SiO}_2$ .

L'amélioration de l'organisation des particules au sein des films passera avant tout par une amélioration de leur monodispersité. La variation du pH de la sous phase (pour contrôler le taux de groupes amines ionisés) ou encore l'ajout de tensioactif peuvent permettre de diminuer les interactions entre particules au même titre qu'un changement de l'agent de surface.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE :

1. Huang, S., Tsutsui, G., Sakaue, H., Shingubara, S. & Takahagi, T. Experimental conditions for a highly ordered monolayer of gold nanoparticles fabricated by the Langmuir–Blodgett method. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* **19**, 2045 (2001).
2. Huang, S., Tsutsui, G., Sakaue, H., Shingubara, S. & Takahagi, T. Formation of a large-scale Langmuir–Blodgett monolayer of alkanethiol-encapsulated gold particles. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* **19**, 115 (2001).
3. Reculosa, S. *Synthèse de matériaux d'architecture contrôlée à base de silice colloïdale*. (Thèse, Université de Bordeaux1: 2004).
4. Westcott, S. L., Oldenburg, S. J., Lee, T. R. & Halas, N. J. Formation and Adsorption of Clusters of Gold Nanoparticles onto Functionalized Silica Nanoparticle Surfaces. *Langmuir* **14**, 5396–5401 (1998).
5. Waddell, T. G., Leyden, D. E. & DeBello, M. T. The nature of organosilane to silica-surface bonding. *Journal of the American Chemical Society* **103**, 5303–5307 (1981).
6. Máté, M., Fendler, J. H., Ramsden, J. J., Szalma, J. & Hórvölgyi, Z. Eliminating surface pressure gradient effects in contact angle determination of nano- and microparticles using a film balance. *Langmuir* **14**, 6501–6504 (1998).
7. Peng, J. B. & Barnes, G. T. Surface pressure gradients formed during the compression of poly(vinyl stearate) monolayers. *Langmuir* **6**, 578–582 (1990).
8. Blodgett, K. B. Monomolecular films of fatty acids on glass. *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 495 (1934).
9. Vogel, N., de Viguerie, L., Jonas, U., Weiss, C. K. & Landfester, K. Wafer-Scale Fabrication of Ordered Binary Colloidal Monolayers with Adjustable Stoichiometries. *Advanced Functional Materials* **21**, 3064–3073 (2011).
10. Darwich, S., Mougin, K. & Haidara, H. Complex Aggregation Patterns in Drying Nanocolloidal Suspensions: Size Matters When It Comes to the Thermomechanical Stability of Nanoparticle-Based Structures. *Langmuir* **26**, 16928–16933 (2010).
11. Lee, K. Y. C. *et al.* Apparatus for the Continuous Monitoring of Surface Morphology via Fluorescence Microscopy during Monolayer Transfer to Substrates. *Langmuir* **14**, 2567–2572 (1998).
12. Ferrié, M. *Design de particules plasmoniques pour le contrôle de l'absorption et de l'émission de lumière*. (Thèse, Université de Bordeaux1: 2011).
13. Liz-Marzán, L. M., Giersig, M. & Mulvaney, P. Synthesis of Nanosized Gold–Silica Core–Shell Particles. *Langmuir* **12**, 4329–4335 (1996).
14. Fernández-López, C. *et al.* Highly Controlled Silica Coating of PEG-Capped Metal Nanoparticles and Preparation of SERS-Encoded Particles. *Langmuir* **25**, 13894–13899 (2009).
15. Decher, G. Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites. *Science* **277**, 1232–1237 (1997).

# Chapitre IV :

## Caractérisation optique des matériaux

---

### SOMMAIRE

<b>1</b>	<b>Principes : spectrophotométrie – ellipsométrie .....</b>	<b>135</b>
1.1	Réflectance et transmittance à une interface.....	135
1.1.1	<i>Comportement de la lumière à une interface.....</i>	<i>135</i>
1.1.2	<i>Les conditions de passage.....</i>	<i>135</i>
1.1.3	<i>Amplitudes des ondes réfléchies et transmises .....</i>	<i>136</i>
1.1.4	<i>Reflectance et transmittance .....</i>	<i>136</i>
1.2	Réflectance et transmittance d'un dépôt sur un substrat.....	137
1.2.1	<i>Phénomène d'interférences.....</i>	<i>137</i>
1.2.2	<i>Amplitudes des ondes réfléchies et transmises.....</i>	<i>138</i>
1.2.3	<i>Réflectance et transmittance .....</i>	<i>139</i>
1.3	Présentation des analyses effectuées.....	140
1.3.1	<i>Microspectrophotomètre.....</i>	<i>140</i>
1.3.2	<i>Ellipsomètre.....</i>	<i>141</i>
<b>2</b>	<b>Données expérimentales : spectrophotométrie .....</b>	<b>143</b>
2.1	Homogénéité des dépôts .....	143
2.2	Reproductibilité des dépôts .....	147
<b>3</b>	<b>Développement de la modélisation optique des matériaux.....</b>	<b>148</b>
3.1	Définition du système modèle et problématiques .....	148
3.2	Modélisation par la loi des mélanges .....	149
3.2.1	<i>Présentation du modèle : Bohren-Huffman.....</i>	<i>149</i>
3.2.2	<i>Comparaison modèle /données expérimentales.....</i>	<i>150</i>
3.2.3	<i>Mise en Evidence de l'oxydation des particules.....</i>	<i>152</i>
3.3	modèle phénoménologique.....	153
3.3.1	<i>Présentation du modèle phénoménologique.....</i>	<i>153</i>
3.3.2	<i>Comparaison modèle /données expérimentales.....</i>	<i>154</i>
3.3.3	<i>Extraction des propriétés structurales.....</i>	<i>156</i>
3.3.4	<i>Extraction des propriétés optiques.....</i>	<i>158</i>
3.3.5	<i>Discussion: Fraction volumique de silice .....</i>	<i>160</i>
3.3.6	<i>Comparaison avec les données ellipsométriques.....</i>	<i>164</i>
<b>4</b>	<b>Applications et limites du modèle phénoménologique.....</b>	<b>166</b>
4.1	Etude des particules Ag@SiO <sub>2</sub> 15@52.....	166
4.2	Etude des dépôts de particules Ag@SiO <sub>2</sub> 26@13.....	166
4.2.1	<i>Extraction des données structurales .....</i>	<i>167</i>
4.2.2	<i>Etude des propriétés optiques de la monocouche.....</i>	<i>168</i>
4.2.3	<i>Etude des propriétés optiques des échantillons multicouches.....</i>	<i>169</i>
4.3	Etude des dépôts de particules Ag@SiO <sub>2</sub> 28@16.....	171
4.4	Discussion des limites du modèle phénoménologique .....	174

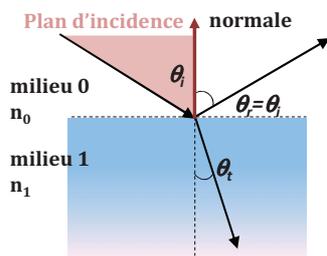
**5 Conclusion.....176**

# 1 PRINCIPES : SPECTROPHOTOMETRIE – ELLIPSOMETRIE

## 1.1 REFLECTANCE ET TRANSMITTANCE A UNE INTERFACE

### 1.1.1 COMPORTEMENT DE LA LUMIERE A UNE INTERFACE

Lorsqu'une onde électromagnétique, se propageant dans un milieu 0, rencontre une interface, une partie de son intensité est transmise au milieu 1 tandis que l'autre est réfléchie dans le milieu 0. Les lois de Snell-Descartes permettent de décrire les changements de direction du faisceau incident et montrent que ce comportement est lié aux indices de réfraction de chacun des milieux ainsi qu'à l'angle d'incidence du faisceau lumineux :



$$n_0 \sin \theta_i = n_1 \sin \theta_t$$

$$\theta_i = -\theta_r$$

Équation 1 : Lois de Snell-Descartes

$n_0$  et  $n_1$  = indices de réfraction des milieux 0 et 1

$\theta_i$  et  $\theta_t$  = angles formés par la normale et les faisceaux incident et transmis

### 1.1.2 LES CONDITIONS DE PASSAGE

Lors de l'étude de la réflexion ou de la transmission d'un faisceau à une incidence oblique, la polarisation de la lumière est définie suivant la direction de l'oscillation du champ électrique par rapport au plan d'incidence. Le plan d'incidence est le plan formé par la normale à l'interface et la direction de propagation de l'onde électromagnétique matérialisé par le vecteur d'onde  $\vec{k}$ . La polarisation dite p définit la composante du champ électrique contenue dans le plan d'incidence. La polarisation s correspond à la composante perpendiculaire. Les propriétés de ces deux composantes sont différentes lors du passage d'une onde électromagnétique sur une interface.

Les composantes parallèles du champ électrique  $\vec{E}$  et du champ magnétique  $\vec{B}$  étant continues à l'interface, la Figure 1 illustre les différences de comportement entre une lumière en polarisation p et une lumière en polarisation s.

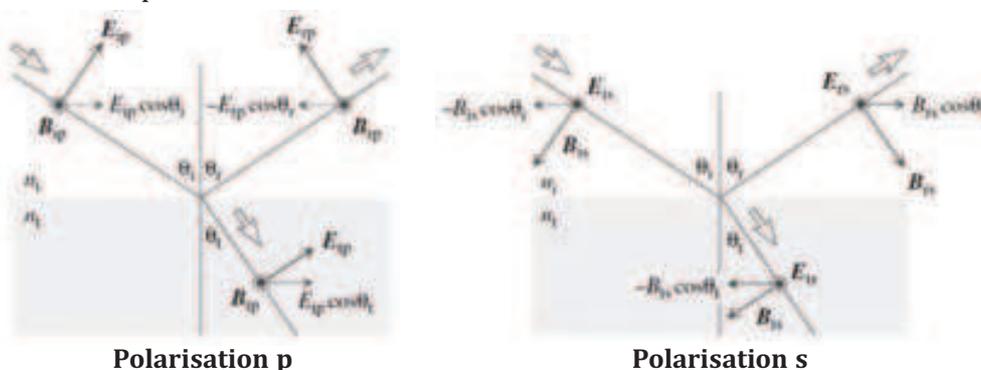


Figure 1 : Schéma illustrant les conditions de passage pour un champ électromagnétique polarisé p à gauche et polarisé s à droite<sup>1</sup>.

Les conditions de passage d'une onde électromagnétique sont donc:

<p><i>Polarisation p</i></p> $E_{ip} \cos \theta_i + E_{rp} \cos \theta_r = E_{tp} \cos \theta_t$ $B_{ip} + B_{rp} = B_{tp}$	<p><i>Polarisation s</i></p> $E_{is} + E_{rs} = E_{ts}$ $-B_{is} \cos \theta_i + B_{rs} \cos \theta_r = -B_{ts} \cos \theta_t$
--	--

Équations 2 : Conditions de passage à une interface d'une onde électromagnétique pour les 2 polarisations.

- $E$  et  $B$  = Champs électriques et champs magnétiques, les indices  $i$ ,  $r$  et  $t$  font référence aux champs incidents, réfléchis et transmis et les indices  $s$  et  $p$  à la polarisation du champ.
- $\theta_i$ ,  $\theta_r$  et  $\theta_t$  = angles formés par la normale et le faisceau incident, réfléchi et transmis

### 1.1.3 AMPLITUDES DES ONDES REFLECHIE ET TRANSMISE

Les relations entre les amplitudes des ondes réfléchi et transmise par rapport à l'amplitude de l'onde incidente ont été introduites par Augustin Jean Fresnel (1788-1827). Sachant que  $\theta_i = \theta_r$  et que  $E = (c/n)B$ , les coefficients, dits de Fresnel, s'écrivent de la façon suivante :

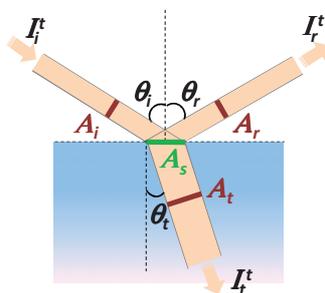
<p><i>Polarisation p</i></p> $r_p = \frac{E_{rp}}{E_{ip}} = \frac{n_t \cos \theta_i - n_i \cos \theta_t}{n_t \cos \theta_i + n_i \cos \theta_t}$ $t_p = \frac{E_{tp}}{E_{ip}} = \frac{2n_i \cos \theta_i}{n_t \cos \theta_i + n_i \cos \theta_t}$	<p><i>Polarisation s</i></p> $r_s = \frac{E_{rs}}{E_{is}} = \frac{n_i \cos \theta_i - n_t \cos \theta_t}{n_i \cos \theta_i + n_t \cos \theta_t}$ $t_p = \frac{E_{ts}}{E_{is}} = \frac{2n_i \cos \theta_i}{n_i \cos \theta_i + n_t \cos \theta_t}$
---	---

Équations 3 : Coefficients de Fresnel de réflexion  $r$  et transmission  $t$  pour chacune des polarisations

- $E$  = Champs électriques, les indices  $i$ ,  $r$  et  $t$  font référence aux champs incidents, réfléchis et transmis et les indices  $s$  et  $p$  à la polarisation du champ.
- $n_0$  et  $n_1$  = indices de réfraction des milieux 0 et 1
- $\theta_i$  et  $\theta_t$  = angles formés par la normale et les faisceaux incident et transmis

### 1.1.4 REFLECTANCE ET TRANSMITTANCE

La réflectance  $R$  et la transmittance  $T$  sont définies par les rapports entre l'intensité de la lumière réfléchi  $I_r^t$  ou transmise  $I_t^t$  et l'intensité de la lumière incidente  $I_i^t$ . Comme nous utilisons un faisceau de dimension finie, des corrections géométriques sont nécessaires.



$$R = \frac{I_r^t}{I_i^t} \quad \text{et} \quad T = \frac{I_t^t}{I_i^t} \quad \text{Avec} \quad \begin{aligned} I_r^t &= I_r \cdot A_r = I_r \cdot A_s \cdot \cos \theta_r \\ I_t^t &= I_t \cdot A_t = I_t \cdot A_s \cdot \cos \theta_t \\ I_i^t &= I_i \cdot A_i = I_i \cdot A_s \cdot \cos \theta_i \end{aligned}$$

Équation 4 : Définition de la réflectance  $R$  et la transmittance  $T$

- $I^t$  est l'intensité mesurée de la lumière
- $I$  est l'intensité surfacique de la lumière
- $A$  = section efficace de la lumière
- Les indices  $i$ ,  $r$  et  $t$  font référence aux champs incidents, réfléchis et transmis
- $\theta_i$ ,  $\theta_r$  et  $\theta_t$  = angles formés entre la normale et le faisceau incident, réfléchi et transmis

Les intensités surfaciques sont reliées au champ électrique par  $I = \frac{1}{2} \cdot c \cdot \epsilon_0 \cdot n |E|^2$  où  $n$  est l'indice de réfraction du milieu de propagation c'est-à-dire  $n_0$  pour le faisceau incident et le faisceau réfléchi et  $n_1$  pour le faisceau transmis. Ceci nous permet d'écrire la réflectance et la transmittance en fonction des coefficients de Fresnel :

$$R_p = \frac{I_{rp}}{I_{ip}} = \left| \frac{E_{rp}}{E_{ip}} \right|^2 = |r_p|^2 \qquad R_s = \frac{I_{rs}}{I_{is}} = \left| \frac{E_{rs}}{E_{is}} \right|^2 = |r_s|^2$$

$$T_p = \frac{I_{tp} \cos \theta_t}{I_{ip} \cos \theta_i} = \left( \frac{n_1 \cos \theta_t}{n_0 \cos \theta_i} \right) \left| \frac{E_{rp}}{E_{ip}} \right|^2 = \left( \frac{n_1 \cos \theta_t}{n_0 \cos \theta_i} \right) |t_p|^2$$

$$T_s = \frac{I_{sp} \cos \theta_t}{I_{ip} \cos \theta_i} = \left( \frac{n_1 \cos \theta_t}{n_0 \cos \theta_i} \right) \left| \frac{E_{rs}}{E_{is}} \right|^2 = \left( \frac{n_1 \cos \theta_t}{n_0 \cos \theta_i} \right) |t_s|^2$$

Équation 5 : Réflectance  $R$  pour chacune des polarisations

- $I$  est l'intensité surfacique de la lumière et  $E$  = Champs électriques
- $r$  et  $t$  = coefficients de Fresnel de réflexion et de transmission pour chacune des polarisations  $p$  et  $s$
- Les indices  $i$ ,  $r$  et  $t$  font référence aux champs incidents, réfléchis et transmis et les indices  $s$  et  $p$  à la polarisation du champ
- $n_0$  et  $n_1$  = indices de réfraction des milieux 0 et 1
- $\theta_i$  et  $\theta_t$  = angles formés par la normale et les faisceaux incident et transmis

## 1.2 REFLECTANCE ET TRANSMITTANCE D'UN DEPOT SUR UN SUBSTRAT

### 1.2.1 PHENOMENE D'INTERFERENCES

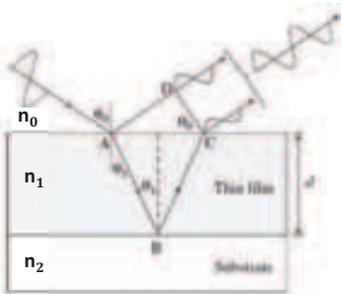


Figure 2 : Schéma du phénomène d'interférence.

Un matériau réel présente plusieurs interfaces. Les phénomènes de réflexion et de transmission se produisent à chacune de ces interfaces. La Figure 2 illustre le comportement de la lumière sur un matériau :

milieu ambiant / film mince / substrat  
(milieu 0) / (milieu 1) / (milieu 2)

Le faisceau réfléchi par la surface du film et celui réfléchi à l'interface film/substrat se recroisent et donnent naissance au phénomène d'interférence optique.

L'amplitude de l'onde résultante est liée à la différence de phase entre les ondes réfléchies. Cette différence de phase est déterminée géométriquement et peut être exprimée ainsi :

$$\alpha = \frac{4\pi d n_1}{\lambda} \left( \frac{1 - \sin^2 \theta_1}{\cos \theta_1} \right) = \frac{4\pi d n_1}{\lambda} \cos \theta_1$$

Équation 6 : Différence de phase entre les ondes réfléchies

- $d$  = épaisseur de la couche
- $\lambda$  = longueur d'onde incidente
- $n_0$  et  $n_1$  = indice de réfraction des milieux 0 et 1
- $\theta_1$  = angle formé par la normale et le faisceau transmis au niveau du substrat

Il est néanmoins plus courant d'utiliser la variation de phase  $\beta$  définie par :

$$\beta = \frac{\alpha}{2} = \frac{2\pi d n_1}{\lambda} \cos \theta_1 = \frac{2\pi d}{\lambda} (n_1^2 - n_0^2 \sin^2 \theta_0)^{1/2}$$

Équation 7 : Expression de  $\beta = \alpha/2$

- $d$  = épaisseur de la couche
- $\lambda$  = longueur d'onde incidente
- $n_1$  et  $n_0$  = indices de réfraction des milieux 0 et 1
- $\theta_1$  et  $\theta_0$  = angles formés par la normale et le faisceau incident au niveau du substrat et de l'échantillon.

### 1.2.2 AMPLITUDES DES ONDES REFLECHIES ET TRANSMISES

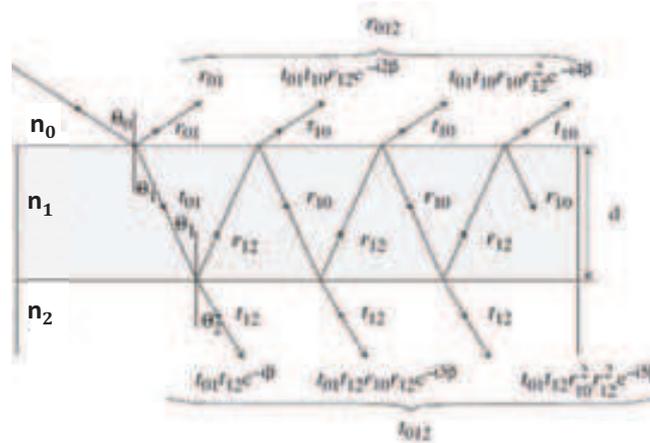


Figure 3 : Schéma illustrant la réflexion et la transmission sur un matériau composé d'un dépôt sur un substrat<sup>1</sup>.

En réalité, le phénomène décrit précédemment ne se limite pas à une seule interférence. Le faisceau réfléchi par le substrat est effectivement transmis au milieu 0 (générant le deuxième faisceau interférentiel) mais il est aussi réfléchi dans le milieu 1. Une partie de ce faisceau sera à nouveau réfléchi par le substrat et ainsi de suite.

Les amplitudes des ondes réfléchies et transmises sont donc les sommes de toutes les amplitudes. Les coefficients de Fresnel étant valables à chaque interface nous avons :

$$r_{012} = r_{01} + t_{01}t_{10}r_{12}e^{-i2\beta} + t_{01}t_{10}r_{10}r_{12}^2e^{-i4\beta} + t_{01}t_{10}r_{10}^2r_{12}^3e^{-i6\beta} + \dots$$

$$t_{012} = t_{01}t_{12}e^{-i\beta} + t_{01}t_{12}r_{10}r_{12}e^{-i3\beta} + t_{01}t_{12}r_{10}^2r_{12}^2e^{-i5\beta} + \dots$$

Équation 8 : Coefficients de Fresnel de réflexion et de transmission d'un dépôt sur un substrat.

- $t_{xy}$  et  $r_{xy}$  = coefficients de Fresnel à l'interface  $xy$
- $\beta = \frac{2\pi d}{\lambda} (n_1^2 - n_0^2 \sin^2 \theta_0)^{1/2}$  où  $n_1$  et  $n_0$  = indices de réfraction des milieux 0 et 1

Nous observons que nous avons une série géométrique de la forme :

$$r_{012} = r_{01} + a + ar + ar^2 + ar^3 + \dots \quad \text{où } a = t_{01}t_{10}r_{12}e^{-i2\beta} \text{ et } r = t_{01}t_{10}r_{10}r_{12}^2e^{-i4\beta}$$

$$t_{012} = a + ar + ar^2 + ar^3 + \dots \quad \text{où } a = t_{01}t_{12}e^{-i\beta} \text{ et } r = r_{10}r_{12}e^{-i3\beta}$$

Équation 9

Ces séries infinies peuvent être issues du développement en série de la fonction :  $y = a/(1 - r)$   
 Sachant que  $r_{10} = -r_{01}$  et  $t_{01}t_{10} = 1 - r_{01}^2$ , les amplitudes des ondes réfléchies et transmises s'écrivent :

$$r_{012} = \frac{r_{01} + r_{12}e^{-i2\beta}}{1 + r_{01}r_{12}e^{-i2\beta}} \quad t_{012} = \frac{t_{01}t_{12}e^{-i\beta}}{1 + r_{01}r_{12}e^{-i2\beta}}$$

Équation 10 : Expression des coefficients de Fresnel d'un dépôt sur un substrat.

- $t_{xy}$  et  $r_{xy}$  = coefficients de Fresnel de transmission et de réflexion à l'interface  $xy$
- $\beta = \frac{2\pi d}{\lambda} (n_1^2 - n_0^2 \sin^2 \theta_0)^{1/2}$  où  $n_1$  et  $n_0$  = indices de réfraction des milieux 0 et 1

Il peut être nécessaire de considérer les expressions des amplitudes de réflexion et de transmission pour des ondes polarisées :

<p><i>Polarisation p</i></p> $r_{012,p} = \frac{r_{01,p} + r_{12,p}e^{-i2\beta}}{1 + r_{01,p}r_{12,p}e^{-i2\beta}}$ $t_{012,p} = \frac{t_{01,p}t_{12,p}e^{-i\beta}}{1 + r_{01,p}r_{12,p}e^{-i2\beta}}$	<p><i>Polarisation s</i></p> $r_{012,s} = \frac{r_{01,s} + r_{12,s}e^{-i2\beta}}{1 + r_{01,s}r_{12,s}e^{-i2\beta}}$ $t_{012,s} = \frac{t_{01,s}t_{12,s}e^{-i\beta}}{1 + r_{01,s}r_{12,s}e^{-i2\beta}}$
--	--

Équation 11 : Expression des coefficients de Fresnel de réflexion et de transmission d'un dépôt sur un substrat pour chacune des polarisations  $p$  et  $s$ .

- $t_{xy}$  et  $r_{xy}$  = coefficients de Fresnel à l'interface  $xy$
- $\beta = \frac{2\pi d}{\lambda} (n_1^2 - n_0^2 \sin^2 \theta_0)^{1/2}$  où  $n_1$  et  $n_0$  = indices de réfraction des milieux 0 et 1

### 1.2.3 REFLECTANCE ET TRANSMITTANCE

Comme pour une interface seule, la réflectance  $R$  est définie par le ratio entre l'intensité de la lumière réfléchie et l'intensité de la lumière incidente :

$$R_p = \frac{I_{rp}}{I_{ip}} = \left| \frac{E_{rp}}{E_{ip}} \right|^2 = |r_{012,p}|^2 \quad R_s = \frac{I_{rs}}{I_{is}} = \left| \frac{E_{rs}}{E_{is}} \right|^2 = |r_{012,s}|^2$$

$$T_p = \frac{I_{tp} \cos \theta_t}{I_{ip} \cos \theta_i} = \left( \frac{n_2 \cos \theta_t}{n_0 \cos \theta_i} \right) \left| \frac{E_{rp}}{E_{ip}} \right|^2 = \left( \frac{n_2 \cos \theta_t}{n_0 \cos \theta_i} \right) |t_{012,p}|^2$$

$$T_s = \frac{I_{sp} \cos \theta_t}{I_{ip} \cos \theta_i} = \left( \frac{n_2 \cos \theta_t}{n_0 \cos \theta_i} \right) \left| \frac{E_{rs}}{E_{is}} \right|^2 = \left( \frac{n_2 \cos \theta_t}{n_0 \cos \theta_i} \right) |t_{012,s}|^2$$

Équation 12 : Réflectance  $R$  pour chacune des polarisations  $p$  et  $s$

- $I$  est l'intensité de la lumière et  $E$  = Champs électriques
- $r$  et  $t$  = coefficients de Fresnel de réflexion et de transmission de l'ensemble du matériau pour chacune des polarisations  $p$  et  $s$
- Les indices  $i$ ,  $r$  et  $t$  font référence aux champs incidents, réfléchis et transmis et les indices  $s$  et  $p$  à la polarisation du champ
- $n_0$  et  $n_1$  = indices de réfraction des milieux 0 et 1
- $\theta_i$  et  $\theta_t$  = angles formés par la normale et les faisceaux incident et transmis

### 1.3 PRESENTATION DES ANALYSES EFFECTUEES

#### 1.3.1 MICROSPECTROPHOTOMETRE

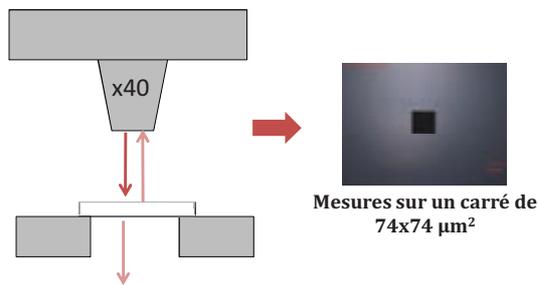


Figure 4 : Schéma du fonctionnement du microscope spectrophotomètre.

Le microspectrophotomètre permet de faire des mesures en transmission et en réflexion sur des échantillons solides sous une incidence normale. L'échantillon est placé sous un microscope afin de déterminer la zone d'analyse qui peut être de taille variable. Nous avons choisi de fixer la taille de la fenêtre de mesure à  $74 \times 74 \mu\text{m}^2$  pour toutes nos expériences. Les mesures sont donc faites à incidence normale.

Dans ce cas la notion de polarisation n'intervient pas (les deux polarisations sont équivalentes par symétrie) et les coefficients de Fresnel peuvent s'écrire sous la forme :

$$r_{012} = \frac{r_{01} + r_{12}e^{-i2\beta}}{1 + r_{01}r_{12}e^{-i2\beta}} \quad t_{012} = \frac{t_{01}t_{12}e^{-i\beta}}{1 + r_{01}r_{12}e^{-i2\beta}}$$

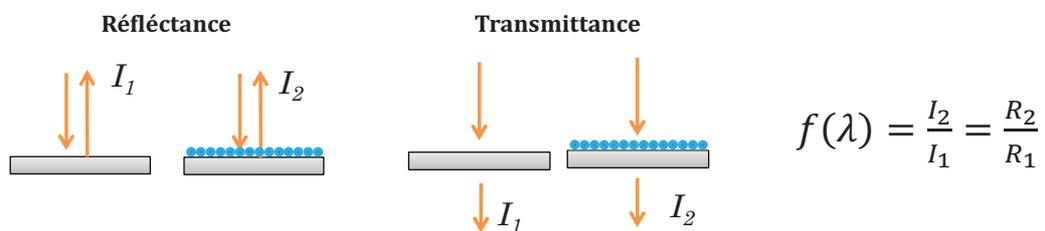
où

$$r_{01} = \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1} \quad r_{12} = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \quad t_{01} = \frac{2n_0}{n_1 + n_0} \quad t_{12} = \frac{2n_1}{n_2 + n_1}$$

Équation 13 : coefficients de Fresnel de réflexion et de transmission d'un dépôt sur un substrat sous incidence normal

- $t_{xy}$  et  $r_{xy}$  = coefficients de Fresnel à l'interface  $xy$
- $n_0$ ,  $n_1$  et  $n_2$  = indices de réfraction des milieux 0, 1 et 2
- $\beta = \frac{2\pi d}{\lambda} (n_1^2 - n_0^2 \sin^2 \theta_0)^{1/2}$

Les mesures en réflexion (ou en transmission) faite avec le microspectrophotomètre Craic Technologie 20/20 PV™ donnent directement accès au ratio entre l'intensité réfléchie (ou transmise) par l'échantillon et l'intensité réfléchie (ou transmise) par le substrat en fonction de la longueur d'onde de l'onde électromagnétique incidente :



Équation 14 : Fonction obtenue lors de la mesure

- $I_1$  = intensité réfléchie (ou transmise) par le substrat
- $I_2$  = intensité réfléchie (ou transmise) par l'ensemble de l'échantillon.
- $\lambda$  = longueur d'onde du faisceau incident
- $R_1$  et  $R_2$  = réflectance de l'ensemble de l'échantillon et du substrat (égalité valable en réflexion)

La Figure 5 illustre une courbe de réflectance obtenue sur un échantillon constitué de six couches de particules Ag@SiO<sub>2</sub> 15@52. Nous pouvons voir que l'intensité oscille avec la longueur d'onde. Ces oscillations sont communément appelées franges de Fabry-Pérot et résultent du phénomène d'interférence présenté précédemment. L'Équation 13 montre que les intensités transmise et réfléchi sont directement liées à la longueur d'onde incidente (par définition de  $\beta$ ), à l'indice de réfraction de chacun des milieux (qui dépend aussi de la longueur d'onde) et à l'épaisseur de la couche.

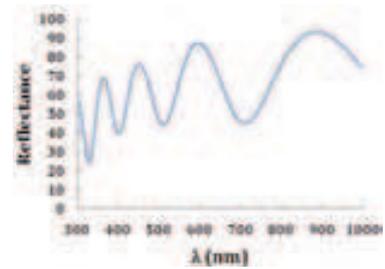


Figure 5 : Courbe de réflectance d'un échantillon composé de 6 couches Ag@SiO<sub>2</sub> 15@52

Ainsi pour un matériau donné, la période des franges est directement liée à la distance optique parcourue : les creux correspondent à une interférence d'ondes en opposition de phase et les maximums des franges à une interférence d'ondes en phase.

### 1.3.2 ELLIPSOMETRE

L'ellipsométrie est une technique de caractérisation optique de films minces basée sur l'étude de la modification de l'état de polarisation de la lumière lors de sa réflexion sur un échantillon plan.

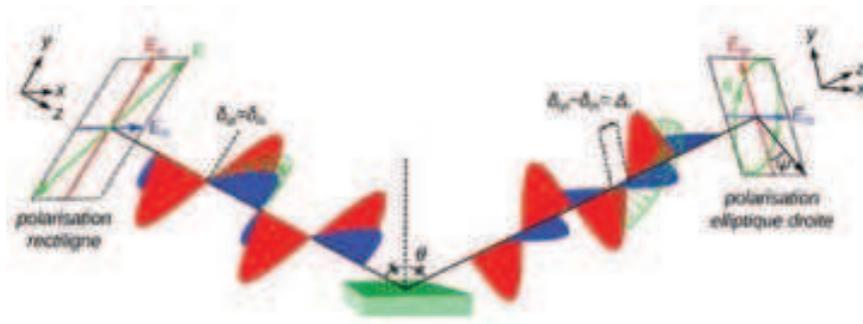


Figure 6 : Schéma du changement de polarisation d'une onde électromagnétique lors de la réflexion sur un substrat plan<sup>2</sup>.

L'ellipsométrie est basée sur la mesure de  $\rho$  qui est le ratio des coefficients de Fresnel de chaque polarisation :

$$\rho_r = \frac{r_p}{r_s} \quad \rho_t = \frac{t_p}{t_s}$$

Équation 15 : Définition de  $\rho$  en fonction des coefficients de Fresnel de réflexion et de transmission

Tout nombre complexe possède une forme cartésienne et une forme en coordonnées polaires :

$$\begin{array}{ll} \text{Forme cartésienne} & \text{Coordonnées polaires} \\ z = a + ib & \Leftrightarrow z = |z|e^{i\delta} \quad \text{où } |z| = \sqrt{a^2 + b^2} \\ & \text{Et } \delta = \arctan(b/a) \end{array}$$

Équation 16 : Relation entre la forme cartésienne et en coordonnées polaires d'un nombre complexe.

L'indice de réfraction étant un nombre complexe, il apparait clairement que les coefficients sont des nombres complexes et peuvent s'écrire:

$$r_p = |r_p|e^{i\delta_{r_p}} \quad r_s = |r_s|e^{i\delta_{r_s}} \quad t_p = |t_p|e^{i\delta_{t_p}} \quad t_s = |t_s|e^{i\delta_{t_s}}$$

*Équation 17 : Expression des coefficients de Fresnel de réflexion et de transmission d'un dépôt sur un substrat pour chacune des polarisations p et s.*

- $r_p$  et  $r_s$  = coefficients de réflexion en polarisation p et s
- $t_p$  et  $t_s$  = coefficients de transmission en polarisation p et s
- $|r|$  et  $\delta$  = module et argument du nombre complexe correspondant

La forme en coordonnées polaires est la forme utilisée lors de l'exploitation des mesures en ellipsométrie. Ainsi les coefficients  $\rho$  sont donnés par :

$$\rho_r = \left| \frac{r_p}{r_s} \right| e^{i(\delta_{r_p} - \delta_{r_s})} = \tan \psi_r e^{i\Delta_r} \quad \rho_t = \left| \frac{t_p}{t_s} \right| e^{i(\delta_{t_p} - \delta_{t_s})} = \tan \psi_t e^{i\Delta_t}$$

*Équation 18 : Définition de  $\rho$  en coordonnées polaires*

- $r_p$  et  $r_s$  = coefficients de réflexion en polarisation p et s
- $t_p$  et  $t_s$  = coefficients de transmission en polarisation p et s
- $|r|$  et  $\delta$  = module et argument du nombre complexe correspondant
- $\psi$  = angle formé entre les vecteurs des champs polarisés p et s
- $\Delta$  = déphasage entre les champs électriques polarisés p et s

Les caractérisations ellipsométriques sont basées sur la mesure du rapport des modules de réflexion des champs polarisés p et s ( $\tan \psi$ ) et du déphasage entre les champs électriques polarisés p et s ( $\Delta$ ).  $\psi$  et  $\Delta$  sont communément appelés angles ellipsométriques.

Nos mesures ellipsométriques ont été réalisées par A. Grigorenko de l'université de Manchester (Partenaire du projet Metachem) et seront présentées dans le but de les comparer à nos mesures effectuées par microspectrophotométrie.

## 2 DONNEES EXPERIMENTALES : SPECTROPHOTOMETRIE

Dans ce paragraphe nous exposerons les mesures de spectrophotométrie réalisées sur les différents échantillons présentés dans le chapitre III. Toutes nos mesures sont effectuées sur le microspectrophotomètre Craic Technologie 20/20 PV™, la fenêtre d'analyse est de  $74 \times 74 \mu\text{m}^2$  (à incidence normale).

### 2.1 HOMOGENEITE DES DEPOTS

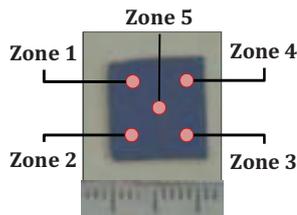


Figure 7 : Les zones caractérisées par spectrophotométrie

Après avoir mesuré l'intensité réfléchie en fonction de la longueur d'onde incidente par le wafer de silicium seul ( $I_1$  - Équation 14), nous mesurons en cinq emplacements différents l'intensité réfléchie par l'ensemble de l'échantillon ( $I_2$  - Équation 14). Les différentes mesures sur un même échantillon nous permettent de caractériser l'homogénéité du dépôt.

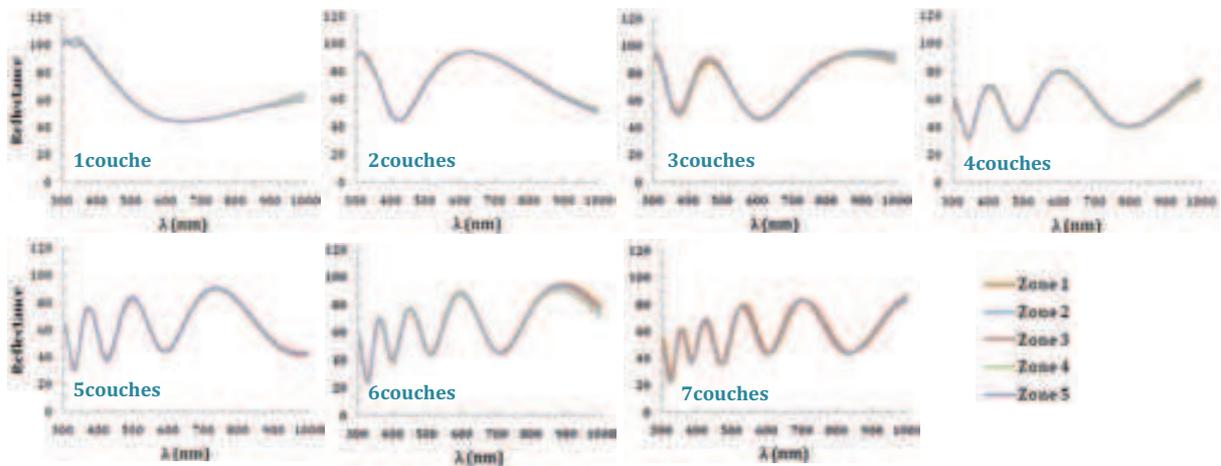
Nous avons ainsi obtenu les spectres de réflectance des échantillons multicouches présentés dans le chapitre III : Figure 8 pour les particules contenant un cœur d'argent et Figure 9 pour les particules contenant un cœur d'or.

La reproductibilité des mesures ainsi que la présence de franges de Fabry-Pérot, démontrent que le dépôt est homogène et d'épaisseur régulière sur toute la surface des échantillons et ce, quel que soit le nombre de couches de particules. Plus le nombre de couches augmente, plus les franges de Fabry-Pérot sont resserrées ce qui correspond bien à une augmentation de l'épaisseur.

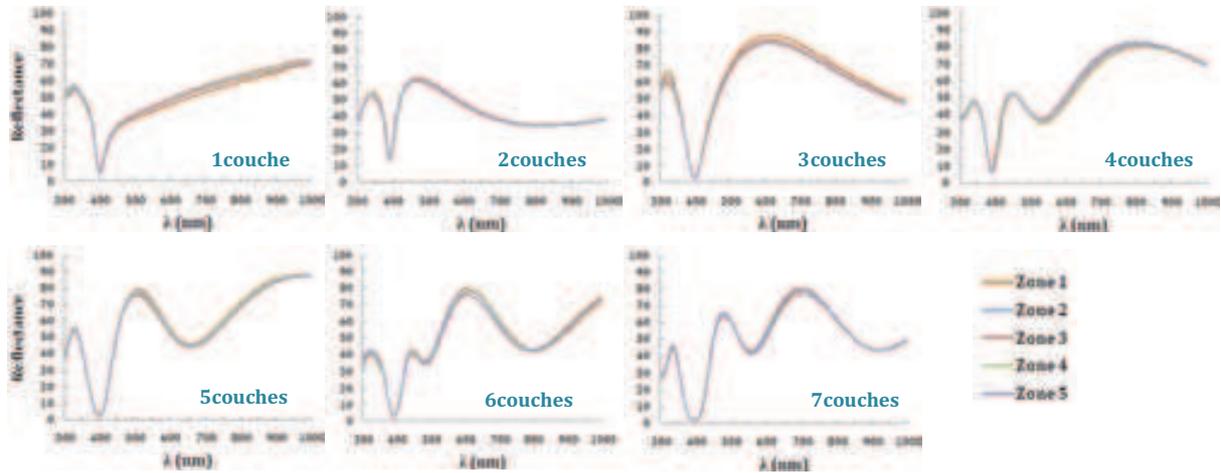
Pour les particules contenant un cœur d'argent, sur chaque échantillon, nous pouvons observer la présence d'un puits aux alentours de 400nm. La longueur d'onde de résonance plasmon des particules en suspension dans l'éthanol étant proche de 430nm, ce puits peut être attribué à la présence d'une résonance au sein des couches effectives. Notons néanmoins qu'il n'est pas présent sur les dépôts constitués de particules  $\text{Ag@SiO}_2$  15@52. Nous verrons par la suite que ces particules ont été oxydées ce qui explique l'absence de résonance plasmon.

Les franges des spectres correspondant aux échantillons constitués de particules  $\text{Au@SiO}_2$  sont moins bien définies que pour les autres échantillons, notamment lorsque le nombre de couches augmente. Ceci est essentiellement dû à la forte absorbance de ces matériaux.

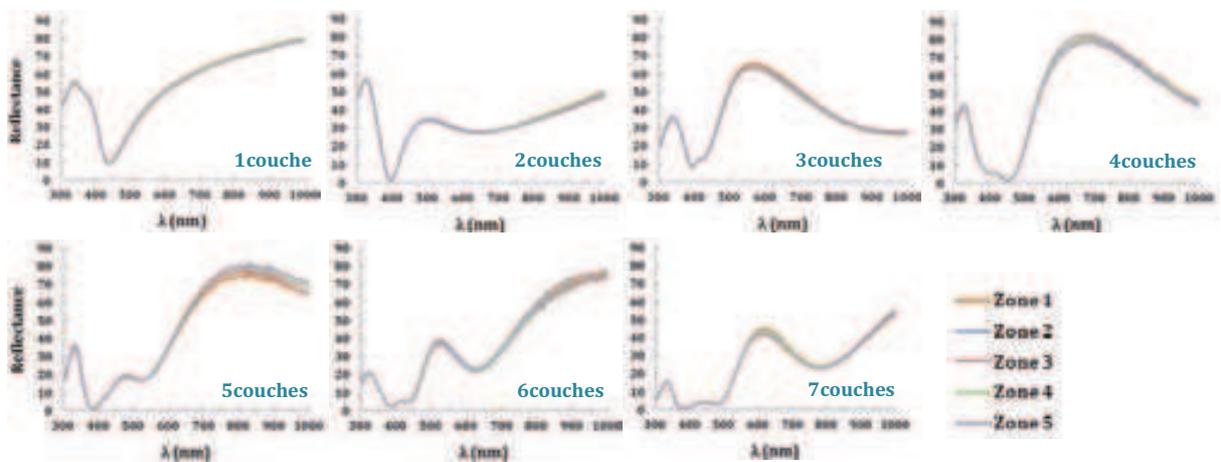
Spectres de réflectance pour les dépôts composés de particules Ag@SiO<sub>2</sub> 15@52



Spectres de réflectance pour les dépôts composés de particules Ag@SiO<sub>2</sub> 27@28



Spectres de réflectance pour les dépôts composés de particules Ag@SiO<sub>2</sub> 28@16



Spectres de réflectance pour les dépôts composés de particules Ag@SiO<sub>2</sub> 26@13

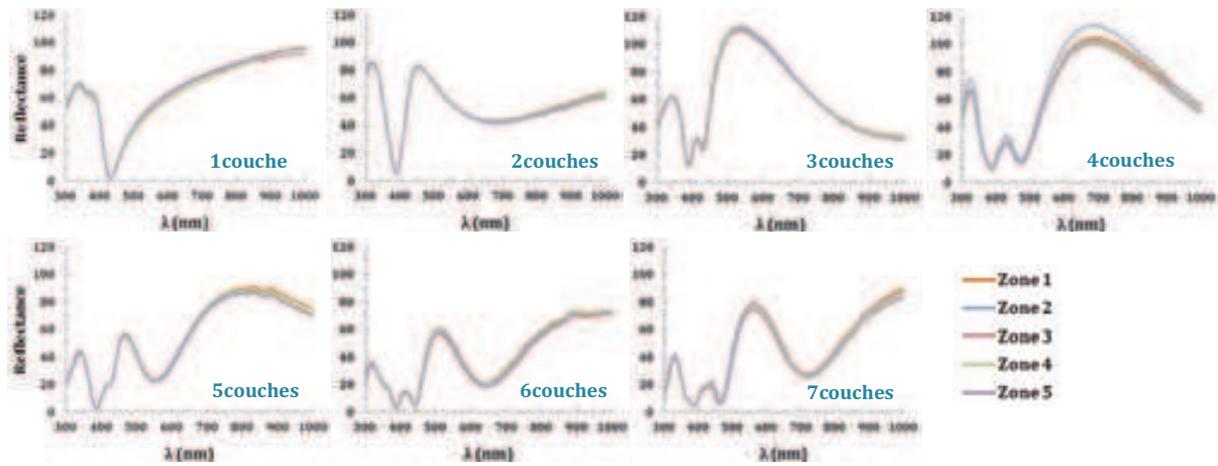


Figure 8 : Spectres de réflectance des dépôts composés de particules Ag@SiO<sub>2</sub>

Spectres de réflectance pour les dépôts composés de particules Au@SiO<sub>2</sub> citrate/PVP

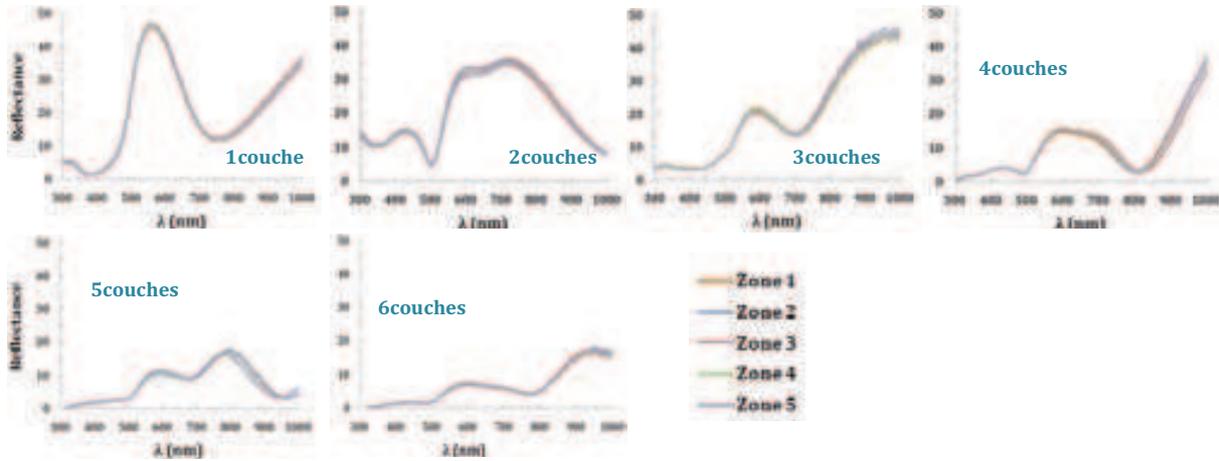
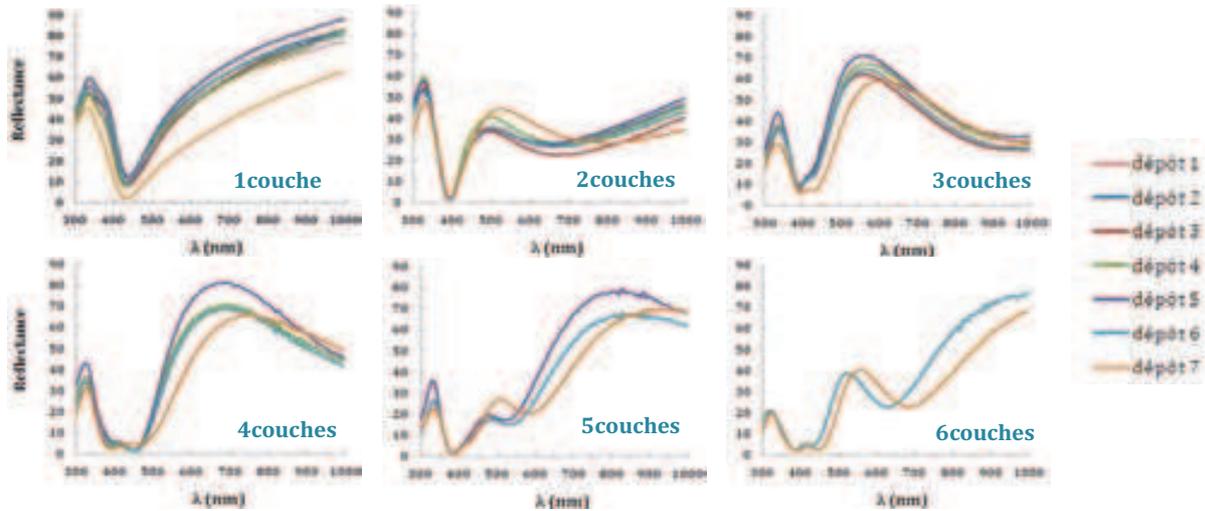
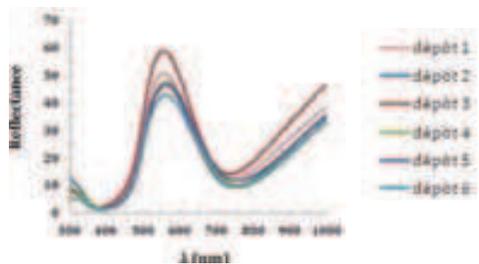
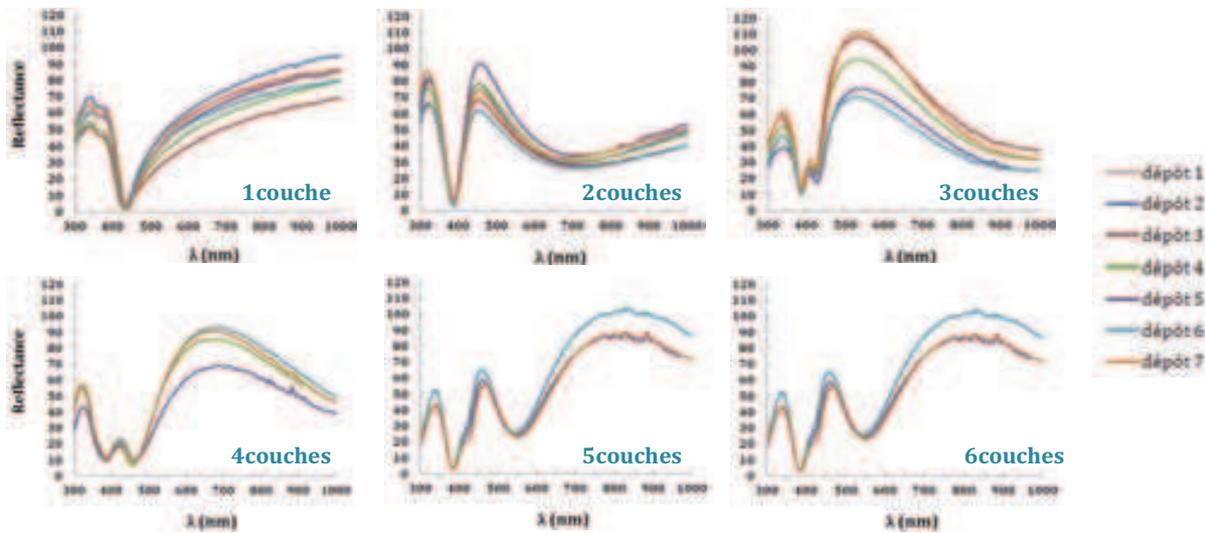


Figure 9 : Spectres de réflectance des dépôts composés de particules Au@SiO<sub>2</sub>

Spectres de réflectance pour les dépôts composés de particules Ag@SiO<sub>2</sub> 28@16



Spectres de réflectance pour les dépôts composés de particules Ag@SiO<sub>2</sub> 26@13



Spectres de réflectance pour les monocouches composées de particules Au@SiO<sub>2</sub> citrate/PVP

Figure 10 : Etude de la reproductibilité de fabrication des dépôts pour les échantillons composés de particules Ag@SiO<sub>2</sub> 28@16, Ag@SiO<sub>2</sub> 26@13 et Au@SiO<sub>2</sub> citrate/PVP

## 2.2 REPRODUCTIBILITE DES DEPOTS

En plus de montrer que les échantillons sont homogènes (avec des mesures sur cinq emplacements), les mesures de réflectance à incidence normale nous permettent d'étudier la reproductibilité de la formation de nos échantillons. Pour cela nous comparons les spectres de réflectance des dépôts successifs effectués. Cette étude a pu uniquement être menée sur les particules Ag@SiO<sub>2</sub> 28@16, Ag@SiO<sub>2</sub> 26@13 et Au@SiO<sub>2</sub> citrate/PVP.

Les résultats sont représentés à la Figure 10. Nous pouvons constater que, dans l'ensemble, les courbes sont relativement reproductibles et montrent que les couches déposées successivement, afin de faire des échantillons multicouches, sont quasiment identiques. Ceci vient confirmer les conclusions faites lors de l'étude de la reproductibilité à travers les observations par microscopie électronique à balayage des monocouches témoins et de la comparaison des isothermes de compression.

Nous pouvons néanmoins noter que les spectres de réflexion du septième dépôt de particules Ag@SiO<sub>2</sub> 28@16 divergent des autres spectres pour chacun des échantillons. Nous ne prendrons pas en compte les données de ce dernier dépôt et analyserons les données expérimentales limitées au sixième dépôt pour déterminer les propriétés optiques.

Les spectres de réflectance des particules Ag@SiO<sub>2</sub> 26@13, sont un peu moins uniformes. Ces particules ayant la plus fine écorce, nous supposons que cette variation peut être due à une plus grande sensibilité à la distance entre particules sur l'indice de réfraction.

En ce qui concerne les particules Ag@SiO<sub>2</sub> 27@28 et Ag@SiO<sub>2</sub> 15@52, nous ne possédons pas de séries de mesures complètes et nous effectuerons donc nos analyses sur les mesures présentées à la Figure 8.

### 3 DEVELOPPEMENT DE LA MODELISATION OPTIQUE DES MATERIAUX

#### 3.1 DEFINITION DU SYSTEME MODELE ET PROBLEMATIQUES

Pour développer le modèle à utiliser afin d'extraire les propriétés optiques, nos échantillons formés de N dépôts de particules sont définis comme étant des couches homogènes effectives d'indice de réfraction  $n_1$  :

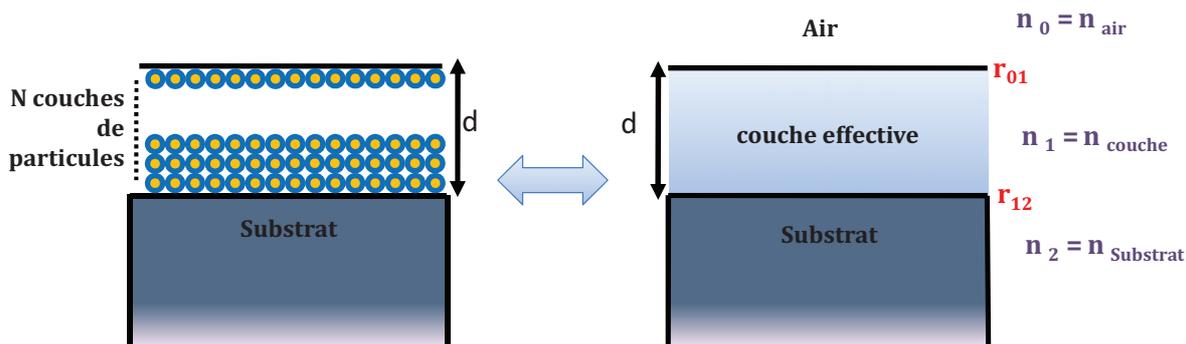


Figure 11 : Représentation du système utilisé pour modéliser nos systèmes

Dans ce cas, nous pouvons nous appuyer sur les formules présentées dans l'Équation 13 pour définir le comportement de nos échantillons lors de l'analyse par spectrophotométrie à incidence normale. La couche effective possédant des interfaces bosselées (air/couche et couche/substrat) du fait de la présence de particules, il est nécessaire d'ajouter un coefficient permettant de prendre en compte la rugosité de la couche effective. L'effet de la rugosité est double : elle introduit une dispersion de phase (à cause de la variation de l'épaisseur et donc du chemin optique parcouru) et elle diffuse la lumière (réduisant ainsi la quantité de lumière réfléchiée et transmise). Pour décrire la présence de rugosité nous utilisons une approche statistique proposée par Benett et Porteus<sup>3</sup>.

$$r_{012} = \frac{r_{01} + r_{12}e^{-i2\beta}}{1 + r_{01}r_{12}e^{-i2\beta}}$$

où

$$r_{01} = \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1} e^{-\left(\frac{4\pi\sigma_{01}}{\lambda}\right)^2} \quad r_{12} = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} e^{-\left(\frac{4\pi\sigma_{12}}{\lambda}\right)^2}$$

Équation 19 : coefficients de Fresnel de réflexion et de transmission utilisés pour un dépôt de particules sur un substrat sous incidence normale

- $t_{xy}$  et  $r_{xy}$  = coefficients de Fresnel à l'interface  $xy$
- $n_0$   $n_1$  et  $n_2$  = indices de réfraction de l'air, de la couche effective et du substrat.
- $\sigma_{01}$  et  $\sigma_{12}$  = rugosités des interfaces 0/1 et 1/2
- $\beta = \frac{2\pi d}{\lambda} (n_1^2 - n_0^2 \sin^2 \theta_0)^{1/2}$

La problématique de cette étude concerne la détermination des valeurs d'indice et de rugosité à utiliser pour décrire la couche effective. Pour la rugosité nous attendons des valeurs de l'ordre de  $R/2$ .

## 3.2 MODELISATION PAR LA LOI DES MELANGES

### 3.2.1 PRESENTATION DU MODELE : BOHREN-HUFFMAN

Le chapitre I-2, présente les lois de mélanges les plus répandues dans la littérature :

- Celle de Maxwell-Garnett décrit la permittivité effective de milieux composites constitués d'inclusions discrètes.
- Le modèle de Bruggman donne accès à la permittivité d'un mélange de deux phases.
- L'approche de Bohren et Huffman, permet de décrire la permittivité d'un composite constitué d'inclusions de nature particules cœur-écorce.

Nos échantillons étant formés de particules cœur-écorce, la relation de Bohren-Huffman est la plus appropriée. Rappelons qu'elle est obtenue en insérant la polarisabilité d'une particule cœur-écorce (Équation 20) dans la relation de Clausius Mossotti (Équation 21)

$$\alpha = 4\pi r_{tot}^3 \frac{(\varepsilon_e - \varepsilon_h)(\varepsilon_c + 2\varepsilon_e) + f(\varepsilon_c - \varepsilon_e)(\varepsilon_h + 2\varepsilon_e)}{(\varepsilon_e + 2\varepsilon_h)(\varepsilon_c + 2\varepsilon_e) + f(2\varepsilon_e - \varepsilon_h)(\varepsilon_c - \varepsilon_e)} \text{ où } f = \frac{r_c^3}{r_{tot}^3}$$

Équation 20: Polarisation  $\alpha$  d'une particule cœur-écorce de Bohren-Huffman

- $r_{tot}$  = rayon total de la particule
- $r_c$  = rayon du cœur de la particule
- $\varepsilon_c$  = permittivité électrique du cœur de la particule
- $\varepsilon_e$  = permittivité électrique de l'écorce de la particule
- $\varepsilon_h$  = permittivité électrique du milieu hôte
- $f$  = fraction volumique de métal dans la particule

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_h \frac{3\varepsilon_h + 2N\alpha}{3\varepsilon_h - N\alpha} \Leftrightarrow \frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_h}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_h} = \frac{N\alpha}{3\varepsilon_h} = \frac{f_{NP}\alpha}{\varepsilon_h 4\pi r_{tot}^3}$$

Équation 21: Permittivité électrique effective  $\varepsilon_{eff}$  selon le modèle de Clausius-Mossotti

- $\varepsilon_h$  = permittivité du milieu hôte
- $N$  = le nombre de dipôles par unité de volume
- $\alpha$  = polarisabilité du dipôle
- $f_{NP}$  = fraction volumique de particules dans le composite

Il est ainsi possible de définir la permittivité effective de notre matériau en fonction de la permittivité de chacun des matériaux constituant la couche effective (argent-silice-air), la fraction volumique en particules ainsi que la fraction volumique en argent dans la particule.

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_h}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_h} = \frac{f_{NP}}{\varepsilon_h} \frac{(\varepsilon_e - \varepsilon_h)(\varepsilon_c + 2\varepsilon_e) + f(\varepsilon_c - \varepsilon_e)(\varepsilon_h + \varepsilon_e)}{(\varepsilon_e + 2\varepsilon_h)(\varepsilon_c + 2\varepsilon_e) + f(2\varepsilon_e + 2\varepsilon_h)(\varepsilon_c - \varepsilon_e)}$$

Équation 22 : Permittivité effective  $\varepsilon_{eff}$  selon le modèle de Bohren-Huffman / Clausius-Mossotti

- $\varepsilon_c$  = permittivité électrique du cœur de la particule, l'argent dans notre cas
- $\varepsilon_e$  = permittivité électrique de l'écorce de la particule, la silice dans notre cas
- $\varepsilon_h$  = permittivité électrique du milieu hôte, l'air dans notre cas
- $f_{NP}$  = fraction volumique en particules dans le composite
- $f$  = fraction volumique de métal dans la particule :  $f = \frac{r_c^3}{r_{tot}^3}$

L'indice de réfraction de la couche effective à utiliser lors de la caractérisation en réflectance de nos systèmes (Équation 19) est donc :  $n_1 = \sqrt{\varepsilon_{eff}}$  car  $\mu_{eff} = 1$ .

### 3.2.2 COMPARAISON MODELE /DONNEES EXPERIMENTALES

Pour réaliser les simulations des courbes de réflexion de nos systèmes, nous utilisons l'Équation 22 pour décrire l'indice de réfraction dans les coefficients de Fresnel (Équation 19). La permittivité de la couche dépend donc :

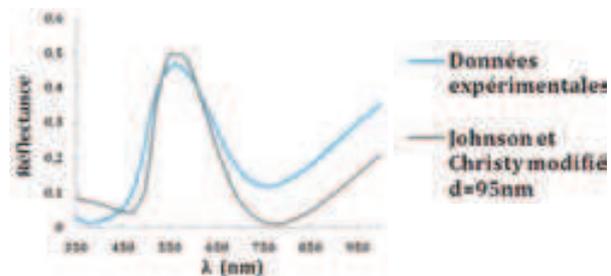
- Des permittivités de l'écorce, du substrat (fixée grâce à <http://refractiveindex.info/>) et de l'air
- De la fraction volumique de métal au sein des particules : fixée par les dimensions des particules utilisées.
- De la fraction volumique en particules : dans cette partie nous étudierons uniquement des monocouches et nous fixerons ce paramètre en fonction des taux de recouvrement mesurés par microscopie électronique dans le chapitre III.
- De la permittivité de la particule métallique : Nous utilisons les permittivités utilisées pour décrire les particules en suspension dans le chapitre II : les données expérimentales de Johnson & Christy<sup>4</sup> pour les particules d'or (polarisabilité modifiée pour prendre en compte la taille<sup>5</sup> au lieu de l'Équation 20), le modèle de Drude permettant de décrire les données expérimentales de Johnson & Christy<sup>4</sup> et de Palik<sup>6</sup> et le modèle de Drude ajusté sur les spectres expérimentaux pour les particules d'argent.

- **AU@SiO<sub>2</sub> VOIE CITRATE/PVP : DONNEES EXPERIMENTALES DE JOHNSON & CHRISTY MODIFIEES**

Les films d'or étudiés en réflectance sont ceux obtenus avec les particules Au@SiO<sub>2</sub> voie citrate/PVP. Leur forte polydispersité de formes et de tailles rendent la simulation de ces particules en suspension incorrecte. Ainsi, malgré une bonne concordance entre le spectre simulé avec les données expérimentales de Johnson & Christy (dont polarisabilité modifiée pour prendre en compte la taille) et le spectre expérimental (Figure 12), il est nécessaire de mieux définir le comportement des particules en suspension avant d'étudier leurs comportements en films denses. De plus, il peut être judicieux de mener cette étude avec les particules Au@SiO<sub>2</sub> voie CTAB/PEG dont le spectre d'extinction des particules en suspension est mieux décrit.

Figure 12 :

*Simulations des spectres de réflexion monocouches de particules d'or obtenues en utilisant les données de Johnson & Christy*



- **AG@SiO<sub>2</sub> : MODELE DE DRUDE AVEC LES DONNEES DE JOHNSON & CHRISTY ET PALIK**

Dans un premier temps nous avons simulé les spectres de réflexion des films de particules Ag@SiO<sub>2</sub> en utilisant le modèle de Drude permettant de décrire les données expérimentales déterminées par Johnson & Christy<sup>4</sup> et celles déterminées par Palik<sup>6</sup>:

Rappelons que les données de Johnson & Christy et de Palik, introduites dans la loi de mélange Maxwell-Garnett, ne permettent pas de reproduire l'absorbance des particules en suspension

(Chapitre II), il est donc normal d'avoir des divergences entre les courbes simulées grâce à ces données et les données expérimentales.

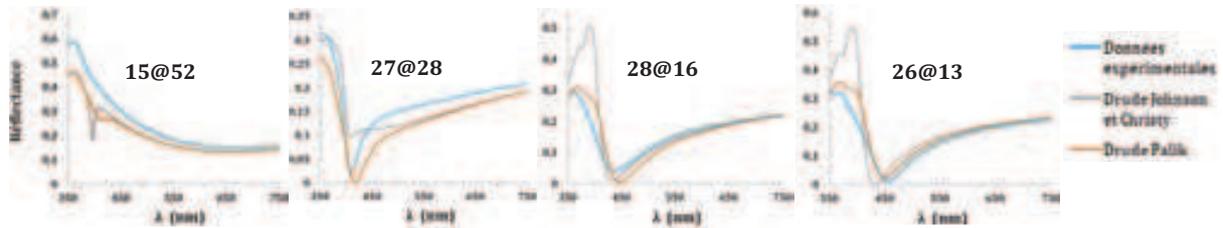


Figure 13 : Simulations des spectres de réflexion des différentes monocouches de particules d'argent obtenues en utilisant un modèle de Drude décrivant les données de Johnson & Christy et de Palik

- AG@SiO<sub>2</sub> : MODELE DE DRUDE AJUSTE SUR LES PARTICULES EN SUSPENSION

Nous utilisons donc les modèles de Drude ajustés sur les spectres d'absorbance des particules d'argent en suspension (Chapitre II). La Figure 14 compare les courbes de simulation de réflexion obtenues en utilisant le Drude ajusté pour modéliser les particules d'argent en suspension (la présence d'écorce de silice est bien prise en compte) et les courbes de réflectance expérimentales.

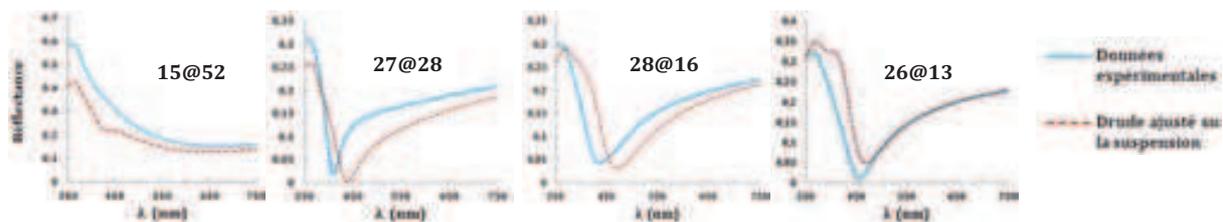


Figure 14 : Simulations des spectres de réflexion des différentes monocouches de particules d'argent obtenues en utilisant les données des Drude ajustées sur les suspensions (Chapitre II)

Malgré une bonne concordance entre la permittivité décrite par les modèles de Drude ajustés et les spectres d'absorbance des particules en suspension, notamment au niveau de la position de la résonance plasmon, ce modèle ne permet pas de décrire le comportement de ces particules une fois déposées en réseaux denses.

Les simulations des particules à fine écorce possèdent toutes le puits aux alentours de 400nm mais, comparé aux spectres expérimentaux, il est toujours décalé vers les grandes longueurs d'onde. Ceci nous invite à penser que la densification des particules entraîne l'apparition d'interactions plasmoniques et explique pourquoi les données extraites de l'absorbance des particules en suspension ne permettent pas de simuler le comportement des particules en film dense.

En revanche, l'absence de puits aux alentours de 400nm sur le spectre de réflexion de la monocouche de particules Ag@SiO<sub>2</sub> 15@52, ne se retrouve pas sur les courbes de simulation qui possèdent toutes un creux, quel que soit le modèle utilisé. Cette absence peut être due à l'oxydation de l'argent malgré la couche de silice. En effet cette dernière étant poreuse<sup>7</sup>, une exposition à l'air libre entraîne fatalement une oxydation des particules d'argent.

### 3.2.3 MISE EN EVIDENCE DE L'OXYDATION DES PARTICULES

L'argent est un métal qui a tendance à s'oxyder à l'air libre et à la lumière. A la suite des observations faites dans le paragraphe précédent tous nos échantillons ont été conservés dans un dessiccateur, à l'abri de la lumière, pompé en permanence avec une pompe primaire. Néanmoins, il est souvent ouvert pour pouvoir retirer et insérer les échantillons. Nous avons donc suivi l'évolution du spectre de réflectance d'échantillons constitués de particules Ag@SiO<sub>2</sub> 27@28 en fonction du temps.

La Figure 15 représente la réflectance d'une monocouche de billes Ag@SiO<sub>2</sub> 27@28 au cours du temps. Il est particulièrement intéressant de regarder l'évolution autour de la bande plasmon des particules ( $\lambda \approx 400\text{nm}$ ).

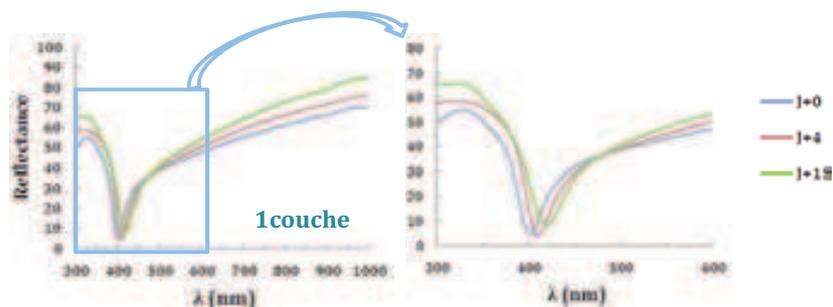


Figure 15 : Evolution du spectre de réflexion d'une monocouche de Ag@SiO<sub>2</sub> 27@28 au cours du temps

En quinze jours, malgré une conservation sous vide primaire, nous observons un déplacement de la bande plasmon vers les grandes longueurs d'onde ainsi qu'à une diminution de l'intensité absorbée, signe d'une perte de signal plasmon et donc d'oxydation du matériau métallique. Cette transformation de l'argent en oxyde d'argent est aussi visible aux alentours de 300nm où l'absorbance reflète les transitions interbandes de l'argent. Cette absorbance étant de moins en moins marquée au court du temps, cela confirme la disparition de l'argent.

L'oxydation des échantillons constitués de deux à sept couches de particules est présentée Figure 16.

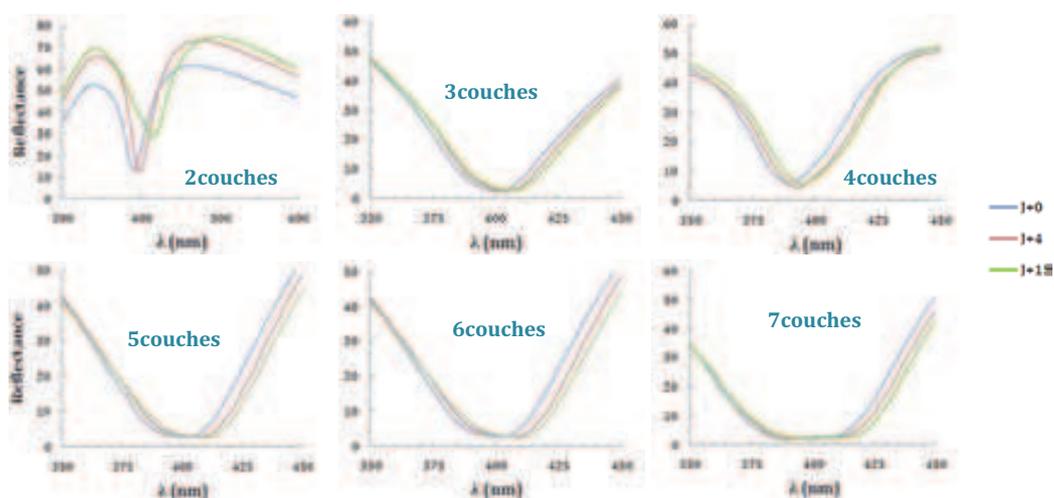


Figure 16 : Evolution de l'oxydation pour les dépôts de 2 à 7 couches de particules Ag@SiO<sub>2</sub> 27@28

Nous pouvons voir que le déplacement vers les grandes longueurs d'onde se retrouve pour chacun des échantillons. Néanmoins au-delà de trois couches, ce phénomène est beaucoup moins marqué. Nous pouvons supposer que l'oxydation de particules fraîchement déposées est plus importante que pour les anciens dépôts : les oxydes formés ne peuvent pas quitter la surface de la particule en raison de la présence de l'écorce de silice et génèrent ainsi une couche protectrice qui ralentit l'oxydation de la particule.

### 3.3 MODELE PHENOMENOLOGIQUE

#### 3.3.1 PRESENTATION DU MODELE PHENOMENOLOGIQUE

Le modèle statique de Bohren-Huffman ne permettant pas de décrire nos mesures, quelles que soient les valeurs de permittivité utilisées (Johnson & Christy, Palik et Drude ajusté), nous avons utilisé une approche phénoménologique pour modéliser notre système. Nous assimilons alors nos échantillons à des résonateurs (ce qui correspond à la présence de particules d'argent) au sein d'une matrice constituée de billes de silice dans l'air.

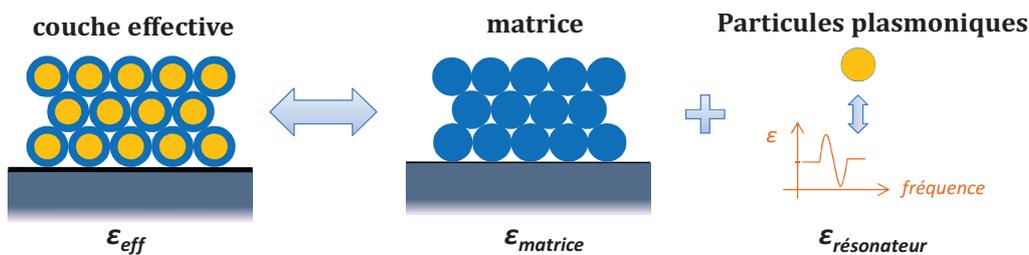


Figure 17 : Schéma illustrant le système utilisé pour modéliser nos échantillons

Nous définissons la permittivité de la couche effective (à utiliser dans Équation 19) comme étant celle de la matrice à laquelle s'ajoute une fonction permettant de décrire la présence d'une résonance. Nous pouvons préciser dès à présent que l'indice ainsi défini n'est pas issu de l'addition de deux permittivités mais d'une permittivité et d'un oscillateur de Lorentz.

$$n = \sqrt{\epsilon_{eff}\mu_{eff}} = \sqrt{\epsilon_{matrice} + \epsilon_{résonateur}} \quad \text{car } \mu_{eff} = 1$$

Équation 23 : Définition de l'indice de réfraction de la couche effective selon le modèle phénoménologique

- $\epsilon_{eff}$  et  $\mu_{eff}$  = permittivité et perméabilité de la couche effective
- $\epsilon_{matrice}$  = permittivité électrique de la matrice (billes de silice dans l'air)
- $\epsilon_{résonateur}$  = Contribution correspondant à la présence d'un résonateur

• PERMITTIVITE DE LA MATRICE

Nagy et al<sup>8</sup>. montrèrent que la relation de Maxwell-Garnett permettait de modéliser la permittivité de réseaux colloïdaux de silice malgré la grande proportion d'inclusions (billes de silice sans argent). La permittivité de la matrice est donc déterminée en utilisant cette relation rappelée ci-dessous.

$$\varepsilon_{matrice} = \varepsilon_{air} + 3f\varepsilon_{air} \frac{\varepsilon_{SiO_2} - \varepsilon_{air}}{\varepsilon_{SiO_2} + 2\varepsilon_{air} - f(\varepsilon_{SiO_2} - \varepsilon_{air})}$$

Équation 24: Permittivité de la matrice  $\varepsilon_{matrice}$  selon le modèle de Maxwell-Garnett

- $\varepsilon_{SiO_2}$  = permittivité électrique de la particule de silice
- $\varepsilon_{air}$  = permittivité électrique de l'air, le milieu hôte
- $f = \frac{4}{3}\pi Nr^3$  où  $N$  est le nombre de particules par unité de volume et  $r$  le rayon des particules sphériques

• RESONATEURS

Nous proposons de modéliser la réponse plasmonique par un unique oscillateur de Lorentz :

$$\varepsilon_{résonateur} = \frac{A}{F_r^2 - F^2 - i\gamma F}$$

Équation 25 : Contribution du résonateur : oscillateur de Lorentz

- $A$  = amplitude -  $F$  = fréquence de faisceau incident
- $F_r$  = fréquence de résonance -  $\gamma$  = coefficient d'amortissement

Nous faisons donc l'hypothèse que tous les effets (résonance plasmonique individuelle et couplage) sont décrits par une seule résonance. L'utilisation d'un résonateur dont les paramètres sont laissés libres durant l'ajustement va nous permettre d'extraire le comportement optique de nos échantillons.

### 3.3.2 COMPARAISON MODELE / DONNEES EXPERIMENTALES

Nous avons développé ce modèle afin d'extraire les propriétés optiques de nos échantillons sur les matériaux composés de particules Ag@SiO<sub>2</sub> 27@28. Les courbes de réflexion présentées à la Figure 8 sont modélisées en ajustant les paramètres suivants : l'épaisseur de la couche  $d$  (qui nous renseigne sur le réalisme du modèle), les rugosités des interfaces  $\sigma_{01}$  et  $\sigma_{12}$ , ainsi que l'amplitude  $A$ , l'amortissement  $\gamma$  et la fréquence de résonance  $F_r$  du plasmon.

L'extraction de ces paramètres se fait avec Maple par minimisation de l'erreur quadratique moyenne entre nos données expérimentales et le modèle imposé. Pour cela, la minimisation se fait sur la réflectance de la couche effective  $R_{2,corr}$ , obtenue en corrigeant la mesure par la réflectance du substrat  $R_{1,calculé}$ .

$$R_{2,corr} = \left( \frac{R_2}{R_1} \right)_{mesuré} \times R_{1,calculé}$$

Équation 26 : Définition de la réflectance de la couche effective  $R_{2,corr}$

- $R_1$  = Réflectance du substrat
- $R_2$  = Réflectance sur la couche effective composée de  $N$  couches de particules

La fraction volumique en particules  $f$  est fixée de la façon suivante :

$$f = \frac{V_{sphère}}{V_{tot}} = \frac{N \times V_{sphère/couche}}{V_{tot}}$$

Équation 27 : Fraction volumique en sphère

- $V_{sphère}$  = volume occupé par les sphères
- $V_{sphère/couche}$  = volume occupé par les sphères dans une couche
- $V_{tot}$  = volume total de dépôt
- $N$  = nombre de couches déposées

En considérant que l'organisation est en réseau hexagonal compact au sein de la couche, le volume total d'un dépôt de surface  $S$  est décrit par :

$$V_{tot} = \left[ 1 + (N - 1) \sqrt{\frac{2}{3}} \right] 2r \cdot S$$

Équation 28 : Volume d'un dépôt composé de particules organisées en réseau hexagonal compact

- $V_{tot}$  = volume total de dépôt
- $N$  = nombre de couches déposées
- $r$  = rayon des particules
- $S$  = surface du dépôt

Le volume d'occupation des sphères au sein d'une couche peut être défini par :

$$V_{sphère/couche} = \frac{4}{3} \pi r^3 \times n \quad \text{où } n = \frac{\varphi_s \cdot S}{\pi r^2}$$

$$V_{sphère/couche} = \varphi_s \frac{4r}{3} S$$

Équation 29 : Volume d'occupation des sphères au sein d'une couche  $V_{sphères/couche}$

- $r$  = rayon des particules
- $S$  = surface du dépôt
- $n$  = nombre de particules sur une surface  $S$
- $\varphi_s$  = fraction surface en particules

La fraction volumique en sphères au sein d'un dépôt peut donc s'écrire :

$$f = \varphi_s \frac{2}{3} \frac{N}{\left[ 1 + (N - 1) \sqrt{2/3} \right]}$$

Équation 30: Fraction volumique en sphères

- $N$  = nombre de couches déposées
- $\varphi_s$  = fraction surfacique en particules au sein d'une couche

Nous définissons la fraction volume en fonction de la fraction surfacique en particules qui est un paramètre mesurable grâce aux clichés de microscopie électronique à balayage (Chapitre III).

Dans l'hypothèse d'une organisation compacte au sein de la couche de particules, la fraction de surface d'occupation des particules est définie par :

$$\varphi_s = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \quad \text{Équation 31 : Fraction surfacique en particules pour une organisation compacte } \varphi_s$$

Pour nos modèles, nous définissons dans un premier temps la fraction volumique en sphères de silice par l'Équation 30 en utilisant la fraction surfacique d'un réseau compact de particules (Équation 31). Nous avons ainsi obtenu les courbes de modélisation représentées en rouge sur la Figure 18. Nous pouvons voir qu'elles reproduisent très bien les données expérimentales représentées en bleu et ce, aussi bien pour des données proches de la résonance plasmon que pour des plus grandes longueurs d'onde.

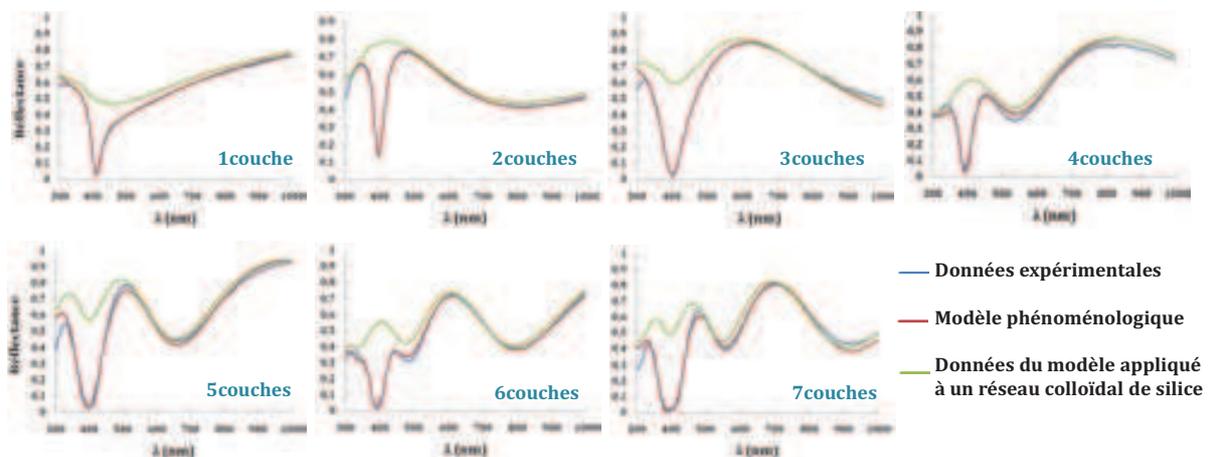


Figure 18 : Modélisation des spectres de réflectance de 1 à 7 couches de particules Ag@SiO<sub>2</sub> 27@28

Sur chacun des graphiques, les spectres en vert représentent les spectres que reproduirait la matrice de silice/air sans résonance plasmon, c'est-à-dire lorsque  $\epsilon_{résonateur} = 0$  dans l'Équation 23.

Ces courbes mettent en avant la résonance plasmon des couches effectives aux alentours de 400nm comme nous l'avons suggéré précédemment (paragraphe 2) : la forte absorbance à 400nm n'est pas reproduite si la fonction décrivant la résonance est retirée du modèle. De plus pour les longueurs d'onde éloignées de la résonance, la courbe de réflectance correspondant à un réseau colloïdal de billes de silice est en accord avec les données expérimentales. Tout ceci montre que l'addition de la permittivité d'un réseau de silice et d'un oscillateur de Lorentz peut être un bon modèle de la réponse optique de nos systèmes.

### 3.3.3 EXTRACTION DES PROPRIETES STRUCTURALES

De nombreux paramètres sont extraits lors de l'ajustement du modèle. L'extraction des données structurales (épaisseur et rugosités) nous renseigne sur le réalisme des différentes données obtenues lors de l'ajustement.

L'évolution de l'épaisseur déterminée par le modèle phénoménologique est présentée à la Figure 19. L'épaisseur de dépôt évolue linéairement avec le nombre de couches de particules. Ceci met

en évidence la régularité de la déposition et donc la reproductibilité des expériences de Langmuir. L'épaisseur d'un échantillon constitué de 6 couches de particules (déterminée sur le cliché MEB en tranche \_ Chapitre III) est de  $446 \pm 36$  nm. Ce résultat (représenté par un carré jaune) est en accord avec l'épaisseur obtenue par l'ajustement et nous conforte sur la validité des différentes épaisseurs obtenues lors de l'ajustement du modèle phénoménologique.

Nous comparons ces données à l'évolution de l'épaisseur de dépôts de particules organisées en réseaux compacts et de dépôts de particules déposées les unes sur les autres (organisation étendue). Ces organisations de particules sont les deux géométries extrêmes que les particules pourraient adopter lors des dépositions successives des couches de Langmuir.

Les valeurs obtenues par le modèle sont comprises entre celles définissant une organisation compacte et une organisation étendue. Romanov et al.<sup>9</sup> ont montré que les dépôts de particules obtenus par la technique de Langmuir Blodgett (avec transfert vertical) sont constitués de couches de particules organisées en 2D déposées les unes sur les autres sans organisation entre les différentes couches déposées. Nous retrouvons cette organisation, qu'ils nommèrent (2+1) D, sur nos échantillons obtenus par un transfert par abaissement de surface.

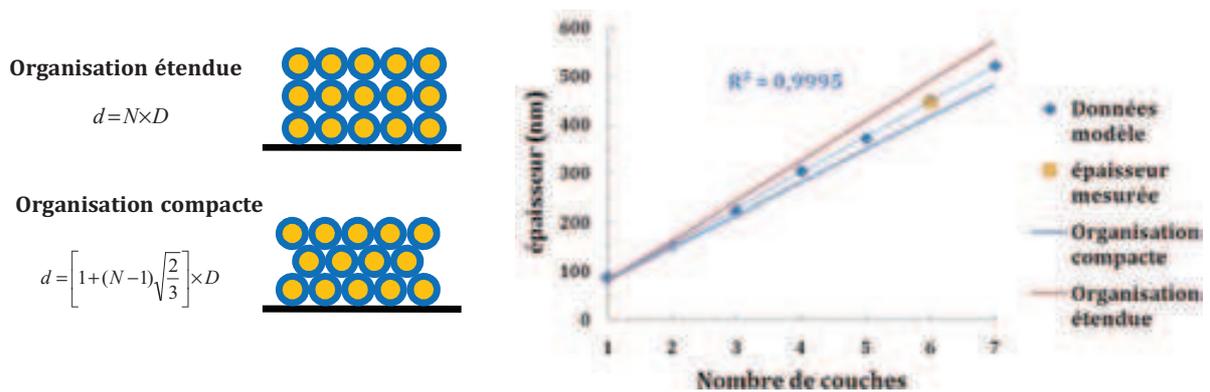
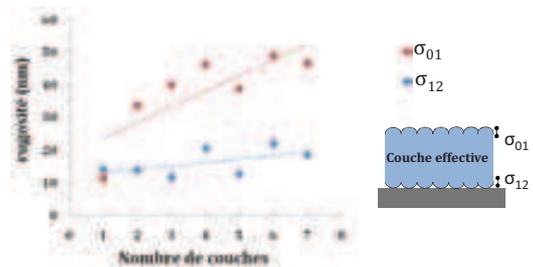


Figure 19 : Comparaison de l'évolution de l'épaisseur des données extraites des modèles avec l'évolution de l'épaisseur pour les organisations : réseau hexagonal compact et étendue et la mesure expérimentale d'un échantillon composé de 6 couches de particules.

L'évolution de la rugosité, déterminée par le modèle phénoménologique, en fonction du nombre de couches de particules est représentée Figure 20. Nous pouvons constater que la rugosité  $\sigma_{12}$ , entre le substrat et le dépôt, évolue très peu avec l'augmentation du nombre de couches. Ceci nous montre que lors des expériences de Langmuir il y a très peu de dégradation des premiers dépôts, même lors de la déposition des couches supérieures. En revanche, la rugosité  $\sigma_{01}$  de l'interface air/dépôt augmente avec le nombre de couches de particules, signe de l'accumulation de défauts au cours des différentes dépositions. Néanmoins cette rugosité est toujours inférieure à la taille totale des particules (80nm).

Figure 20 : Evolution de la rugosité avec le nombre de couches (données extraites du modèle)



L'obtention de valeurs réalistes de l'épaisseur et de la rugosité pour chacun des dépôts conforte notre approche phénoménologique.

### 3.3.4 EXTRACTION DES PROPRIETES OPTIQUES

Rappelons que l'indice de réfraction de nos échantillons est défini par :

$$n = \sqrt{\epsilon_{matrice} + \epsilon_{résonateur}} \text{ avec } \epsilon_{résonateur} = \frac{A}{F_r^2 - F^2 - i\gamma F}$$

Rappel : Équation 23 et Équation 25

- $\epsilon_{matrice}$  = permittivité électrique de la matrice (billes de silice dans l'air)
- $\epsilon_{résonateur}$  = permittivité électrique correspondant à la présence d'un résonateur
- $A$  = amplitude
- $F$  = fréquence du faisceau incident
- $F_r$  = fréquence de résonance
- $\gamma$  = coefficient d'amortissement

La permittivité de la matrice étant décrite par la relation de Maxwell-Garnett (Équation 24), les indices de réfraction de nos échantillons sont extraits à l'aide des paramètres  $A$ ,  $F_r$  et  $\gamma$  laissés libres lors de la modélisation des courbes expérimentales.

- ETUDE DE LA MONOCOUCHE

La partie réelle de l'indice de réfraction (Figure 21 \_ gauche) possède une forte variation aux alentours de 400 nm comparée à la partie réelle de l'indice d'un réseau de bille de silice. Cette variation en forme de S, due à la résonance plasmon, est néanmoins insuffisante pour atteindre des valeurs d'indice inférieur à 1. La fraction volumique (1,5% d'argent) au sein de la monocouche est trop faible avec ces particules pour suffisamment abaisser l'indice.

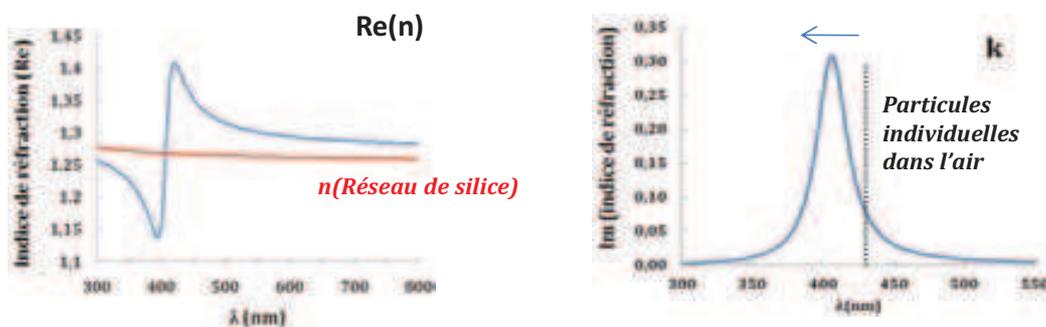


Figure 21 : Partie réelle et partie imaginaire de l'indice de réfraction d'une monocouche de particules Ag@SiO<sub>2</sub> 27@28

La comparaison de la partie imaginaire de l'indice et de la position de la bande des particules Ag@SiO<sub>2</sub> 27@28 en suspension dans l'air (position déterminée à partir de la mesure de l'absorbance des particules en suspension dans l'éthanol) nous permet de voir que la densification des particules engendre un déplacement de la bande plasmon vers les courtes longueurs d'onde. Ce résultat est atypique car dans la majorité des travaux expérimentaux, le couplage plasmonique est associé à un déplacement de la longueur de résonance vers le rouge.

Néanmoins, il est en accord avec les travaux théorique de Zhao et al.<sup>10</sup>. Ils étudièrent l'influence de la distance  $D$  cœur à cœur entre deux particules de rayon  $r$  organisées au sein de réseaux bidimensionnels (avec différentes organisations). Ils montrèrent, par différentes approches théoriques sur des particules d'argent relativement grosses ( $\sim 50\text{nm}$ ), qu'il existe un déplacement vers les courtes longueurs d'onde lorsque la condition  $1,5 \leq D/2r \leq 5$  est respectée. Pour des valeurs inférieures à 1,5 la position de la résonance est fortement déplacée vers les grandes longueurs d'onde. Pour des valeurs supérieures à 5 la position de la résonance est celle de la particule individuelle. Dans notre cas, le ratio  $D/2r$  est égal à 3 ce qui justifie le déplacement de la position de la résonance vers le bleu.

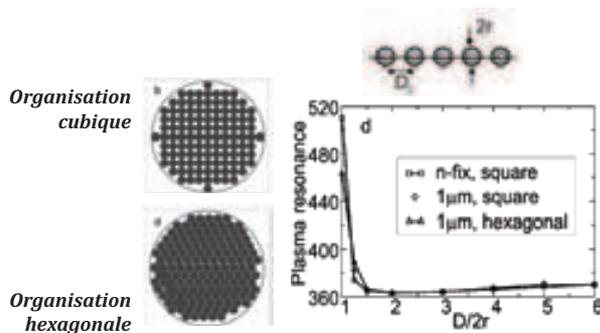


Figure 22 :

Evolution de la position de la bande plasmon d'un réseau de particules d'argent de rayon  $r$  (2 organisations étudiées) en fonction du ratio  $D/2r$  où  $D$  est la distance cœur à cœur entre les particules<sup>10</sup>

- ETUDE DES ECHANTILLONS MULTICOUCHES

Comme pour la monocouche, la partie réelle de l'indice de réfraction de chacun des échantillons présentés possède la forme de S des résonances plasmon aux alentours de 400 nm.

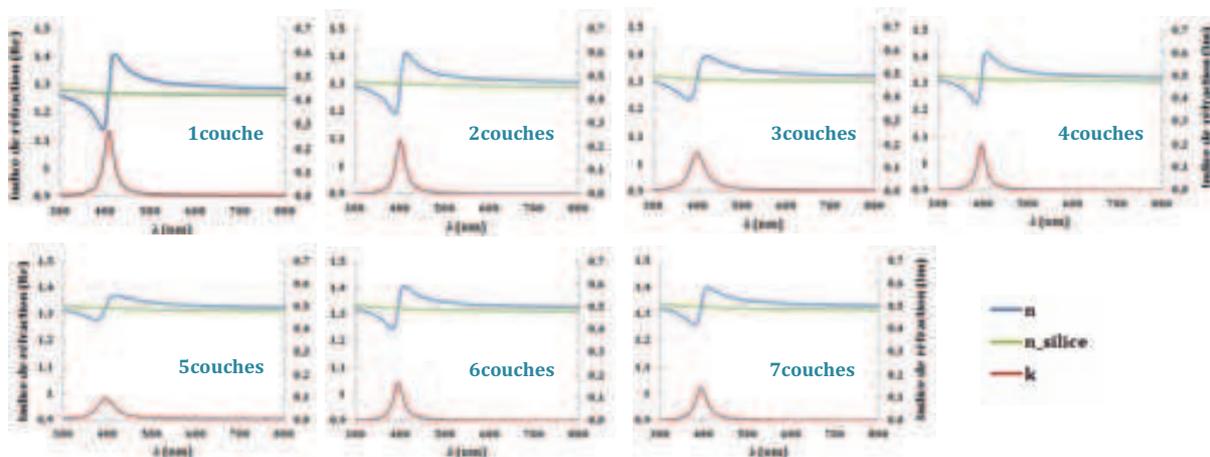


Figure 23 : Partie réelle (bleue) et partie imaginaire (rouge) de l'indice de réfraction pour chaque dépôt. La courbe verte représente l'indice de réfraction d'un réseau colloïdal de silice.

Pour une meilleure visualisation de l'influence du nombre de couches sur la partie réelle de l'indice de réfraction, nous avons tracé l'évolution de l'amplitude de la variation d'indice ainsi que l'évolution de sa valeur minimale en fonction du nombre de dépôts de particules :

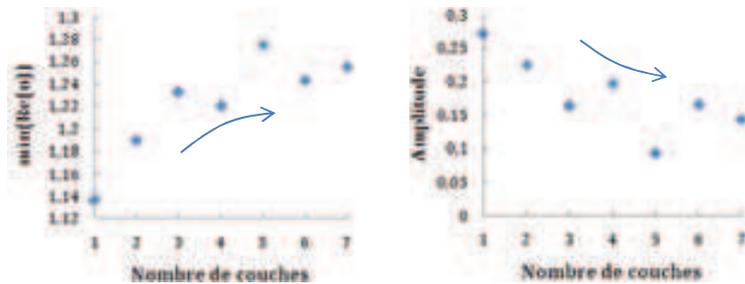


Figure 24 :

évolution de l'amplitude de la variation d'indice ainsi que le sa valeur minimale en fonction du nombre de dépôts de particule.

Nous pouvons voir que la variation d'indice à la résonance est plus importante pour l'échantillon composé d'une couche de particules. L'amplitude de cette variation diminue et tend à rester constante pour un nombre de couches supérieur ou égal à 3.

La Figure 25 -gauche nous permet de visualiser la position de résonance plasmon en fonction du nombre de couches de particules.

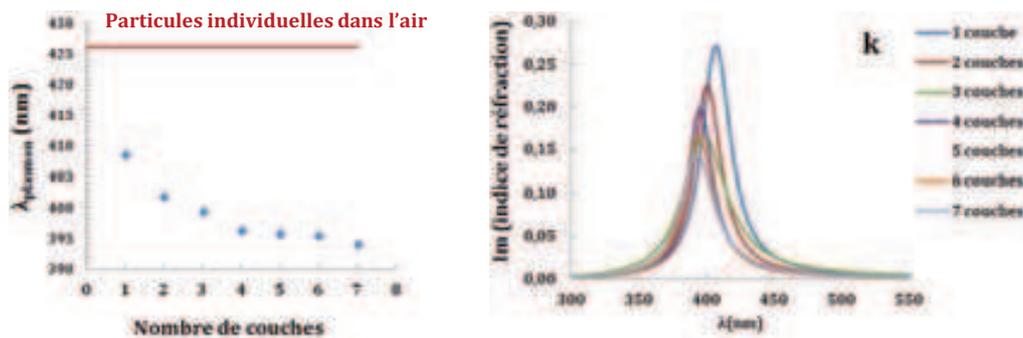


Figure 25 : Evolution de la longueur d'onde de résonance (gauche) et de la partie imaginaire de l'indice de réfraction (droite) avec le nombre de couches

Lorsque le nombre de couches augmente, nous observons un déplacement supplémentaire dû au couplage transverse: en plus des couplages entre particules au sein d'une couche, il y a addition de couplage entre particules d'une couche à l'autre. La position de la résonance n'évolue plus beaucoup au-delà de 3 couches. Notons que le déplacement, ainsi que la stabilisation de la position de la résonance plasmon sont visibles sur la Figure 25-droite illustrant l'évolution de la partie imaginaire de l'indice en fonction du nombre de couches de particules. A cela s'ajoute la stabilisation de l'amplitude de variation de la partie réelle de l'indice et nous permet de supposer qu'au-delà de 3 couches, le matériau peut être considéré comme un matériau massif.

### 3.3.5 DISCUSSION: FRACTION VOLUMIQUE DE SILICE

Dans le modèle phénoménologique présenté précédemment nous avons supposé que les particules de silice étaient organisées en réseau hexagonal compact. Or nous venons de voir que l'organisation de nos dépôts était (2+1)D, c'est-à-dire avec un ordre dans le plan des couches et dans la direction de l'empilement. De plus, nous avons vu que les particules ne formaient pas un réseau compact au sein d'une monocouche mais possédaient un taux de recouvrement de 70%

(Chapitre II). Tout ceci nous montre que la valeur de  $f$  utilisée surestime l'indice de réfraction de la matrice. Il est donc intéressant de regarder l'effet de la fraction volumique en billes de silice sur les données extraites.

- MONOCOUCHE A TAUX DE RECOUVREMENT DE 70%

Dans un premier temps nous avons conservé le modèle tel qu'il a été décrit jusqu'à présent en utilisant comme taux de recouvrement des particules sur une surface  $\phi_s=0,7$  dans l'Équation 30. Ainsi nous considérons l'absence d'un réseau dense en particules et cela nous permet de diminuer la valeur de l'indice de réfraction de la matrice silice/air.

L'épaisseur et les rugosités obtenues sont représentées Figure 26. Les épaisseurs données par ce modèle sont légèrement supérieures à celles obtenues précédemment mais restent cohérentes. En revanche, la variation de la rugosité n'est pas satisfaisante : pour les échantillons 1 couche, 2 couches et 5 couches, la rugosité de la couche supérieure est inférieure à la rugosité de l'interface particules/substrat (la plus faible envisageable), voir nulle.

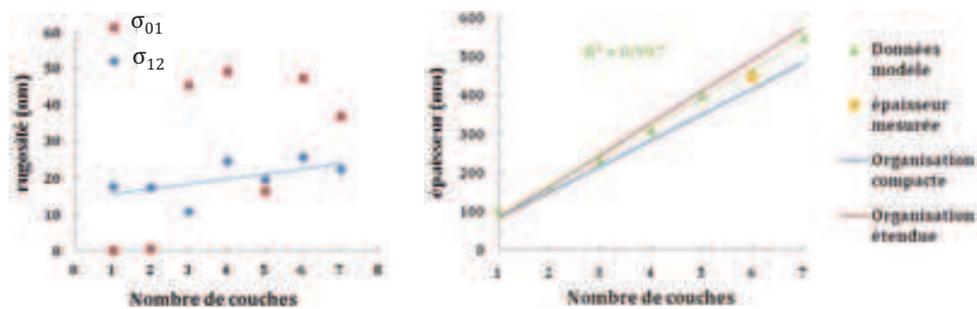


Figure 26 : Rugosités et épaisseurs obtenues par le modèle phénoménologique avec  $\phi_s=0,7$

Les données permettant de décrire la résonance plasmon de nos dépôts sont elles aussi peu cohérentes (Figure 27). L'amplitude  $A$  et l'amortissement  $\gamma$  présentent de fortes variations, notamment pour les échantillons 4 couches et 6 couches. Néanmoins nous pouvons noter que le déplacement de la position de la résonance vers le bleu est maintenue lors de l'abaissement de la fraction volumique en particules (dû à l'organisation).

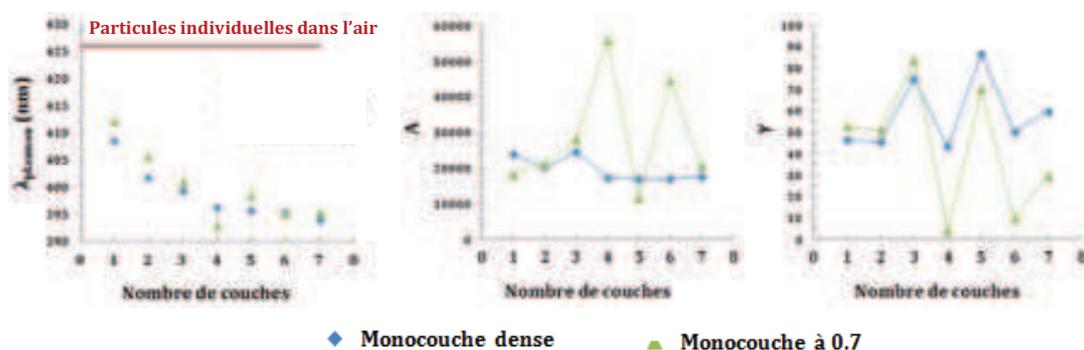


Figure 27 : Evolution des paramètres décrivant la résonance plasmon en fonction du nombre de couches

- $\lambda_{plasmon}$  = longueur d'onde de résonance
- $A$  = amplitude
- $\gamma$  = coefficient d'amortissement

Nous pouvons constater que les indices de réfraction ainsi obtenus manquent également de cohérence (Figure 28). La prise en compte de la densité réelle de particule au sein d'une monocouche diminue l'indice de réfraction du matériau ce qui conduit à un ajustement des paramètres moins bon. Ceci peut venir du fait que nous ne prenons pas en compte la présence d'argent non résonant et d'oxyde d'argent au sein de notre matrice, ce qui aurait tendance à augmenter la valeur de l'indice de réfraction.

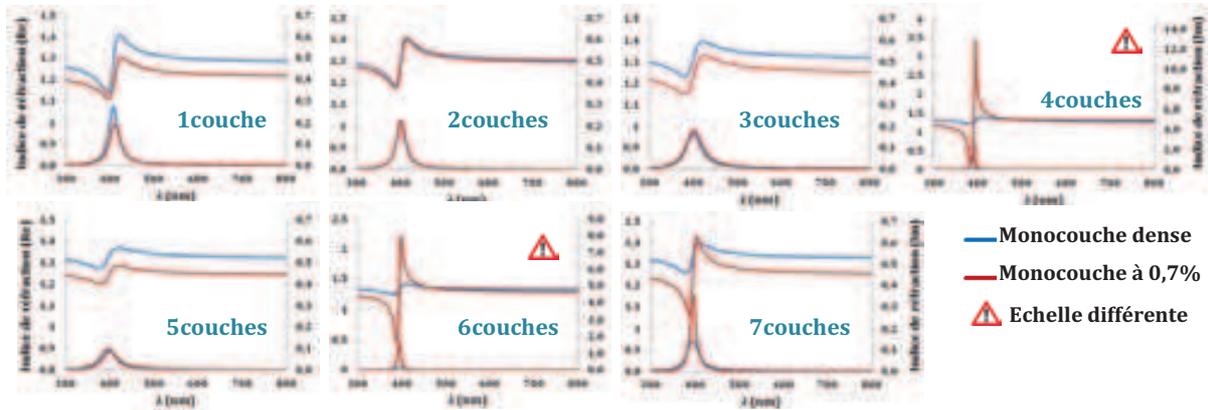


Figure 28 : Comparaison partie réelle et partie imaginaire de l'indice de réfraction modélisé avec une monocouche dense et une monocouche à 0,7% pour chaque dépôt.

- MONOCOUCHE A TAUX DE RECOUVREMENT DE 70% + CONSTANTE  $\epsilon_\infty$

Pour compenser l'absence de paramètre décrivant la présence de l'argent non résonant et d'oxyde d'argent, qui n'est pas négligeable, nous ajoutons une constante  $\epsilon_\infty$  à l'oscillateur de Lorentz décrivant la présence de résonateur dans la matrice qui s'écrit alors :

$$\epsilon_{\text{résonateur}} = \frac{A}{F_r^2 - F^2 - i\gamma F} + \epsilon_\infty$$

Équation 32 : Contribution du résonateur  $\epsilon_{\text{résonateur}}$  avec une constante d'ajustement

- A = amplitude
- F = fréquence du faisceau incident
- $F_r$  = fréquence de résonance
- $\gamma$  = coefficient d'amortissement
- $\epsilon_\infty$  = constante représentant la présence de l'argent

L'utilisation de la constante au sein de nos modèles nous permet d'obtenir de nouveau des données cohérentes aussi bien d'un point de vue structural qu'au niveau du résonateur.

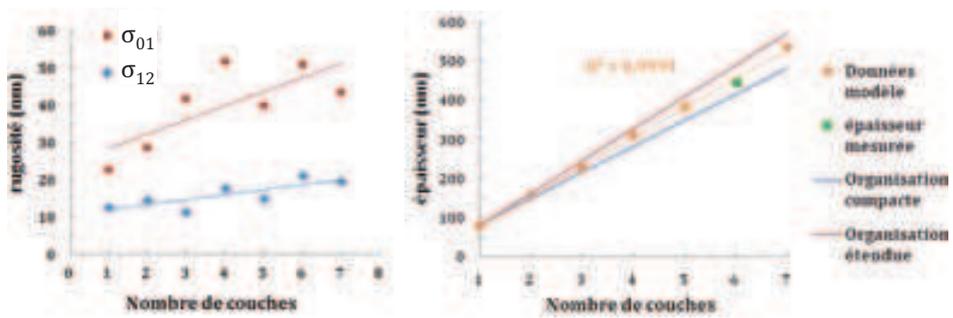


Figure 29 : Rugosité et épaisseurs obtenues par le modèle phénoménologique avec  $\varphi_s=0,7 + \epsilon_\infty$

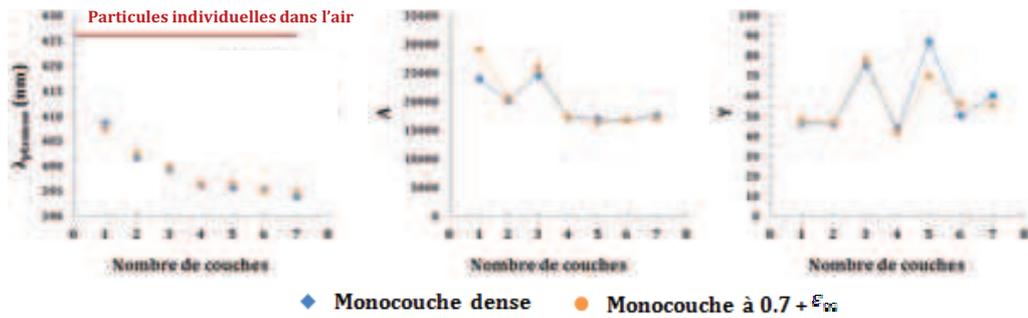


Figure 30 : Evolutions des paramètres décrivant la résonance plasmon en fonction du nombre de couches

La valeur de  $\epsilon_{\infty}$  issue de l'ajustement est relativement constante avec une moyenne de 0,17 et un écart à la moyenne de 0,07. Malgré sa faible valeur, cette étude confirme l'hypothèse affirmant la nécessité de prendre en compte un paramètre décrivant la présence de l'argent non résonant et/ou de l'oxyde d'argent afin d'augmenter l'indice de la matrice. Pour les particules Ag@SiO<sub>2</sub> 27@28 étudiées ici, une constante  $\epsilon_{\infty}$ , suffit.

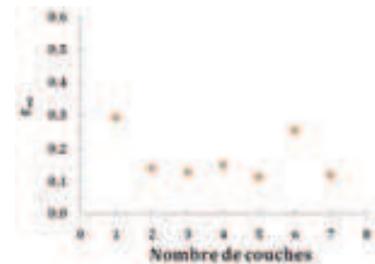


Figure 31 : valeurs de  $\epsilon_{\infty}$  issues de l'ajustement.

Les indices de réfraction sont très proches de ceux obtenus en surestimant l'indice de la matrice, considérant une organisation en réseau hexagonal compact. Ainsi les conclusions faites précédemment (paragraphe 3.3.4 Extraction des propriétés optiques) sur l'évolution de la résonance lors de la densification des particules, puis l'augmentation du nombre de couches reste valables.

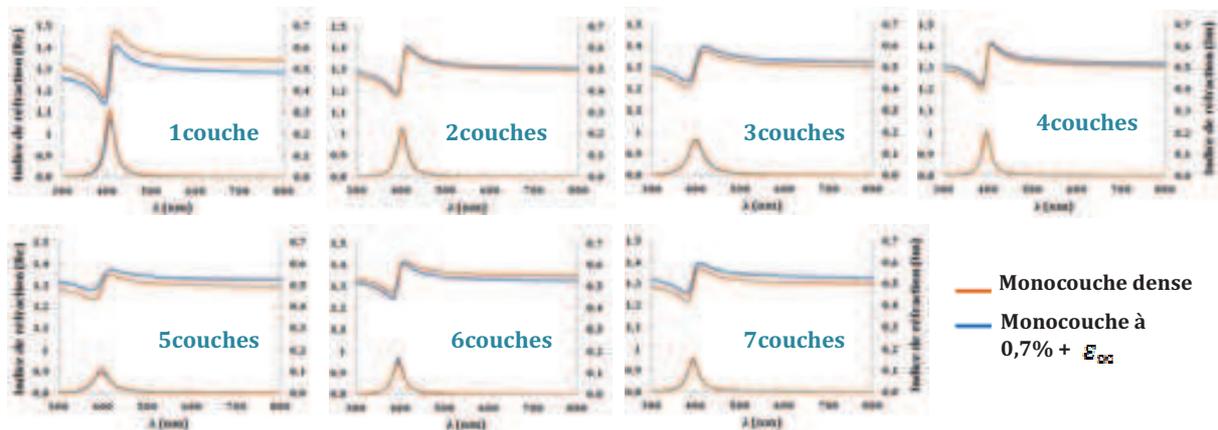


Figure 32 : Comparaison partie réelle et partie imaginaire de l'indice de réfraction modélisé avec une monocouche dense et une monocouche à 0,7% +  $\epsilon_{\infty}$  pour chaque dépôt.

### 3.3.6 COMPARAISON AVEC LES DONNÉES ELLIPSOMETRIQUES

Les mesures ellipsométriques ont été réalisées par le Dr. A. Grigorenko de l'Université de Manchester (partenaire du projet Metachem) avec un ellipsomètre spectroscopique à angle variable J.A. Woolam. Les données sont collectées pour des angles compris entre 45° et 75° avec un pas de 2°.

Les données sont ensuite traitées avec le programme Woollam WVASE32 qui permet d'extraire l'indice de réfraction (nombre complexe) en effectuant une minimisation de l'erreur quadratique moyenne entre le modèle de Fresnel (en considérant une couche effective identique à celle considérée pour les études à incidence normale - Figure 11) et les points expérimentaux. Cette méthode a l'avantage de ne pas avoir besoin d'informations sur l'échantillon pour extraire l'indice effectif du matériau analysé.

Les matériaux étant considérés comme anisotropes, deux indices sont extraits des mesures : L'indice  $N_x$ , dans le plan parallèle au substrat et l'indice  $N_z$  dans le plan perpendiculaire au substrat :

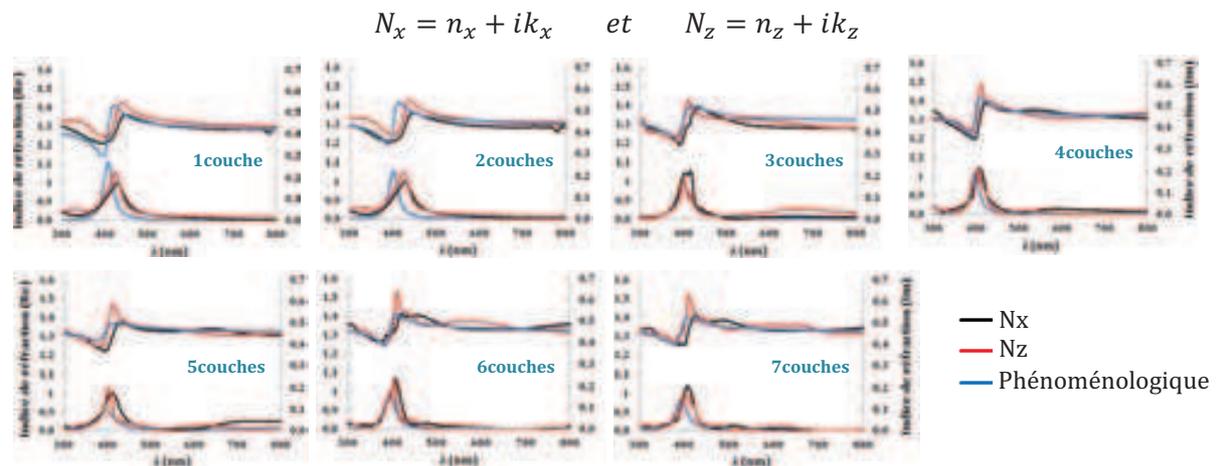


Figure 33 : Indices de réfraction obtenus par ellipsométrie ainsi qu'avec le modèle phénoménologique pour chacun des échantillons composés de particules Ag@SiO<sub>2</sub> 27@28

Nous pouvons constater qu'il y a une très légère différence entre les indices  $N_x$  et  $N_z$  et nous pouvons donc supposer que le comportement de nos échantillons soumis à une onde électromagnétique est légèrement différent suivant la polarisation de l'onde incidente. Ceci est en accord avec la structure de nos échantillons : (2+1)D. L'organisation dans le plan étant différente de celle dans le volume, les interactions entre particules d'un même plan sont différentes des interactions entre des particules de deux plans différents

Les indices déterminés par ellipsométrie sont relativement proches de ceux obtenus à l'aide du modèle phénoménologique. Les longueurs d'onde de résonance sont comparées à la Figure 34. A l'exception des dépôts composés de une et deux couches de particules, dont les barres d'erreur sont très importantes, nous retrouvons le déplacement vers les courtes longueurs d'onde obtenu avec le modèle phénoménologique.

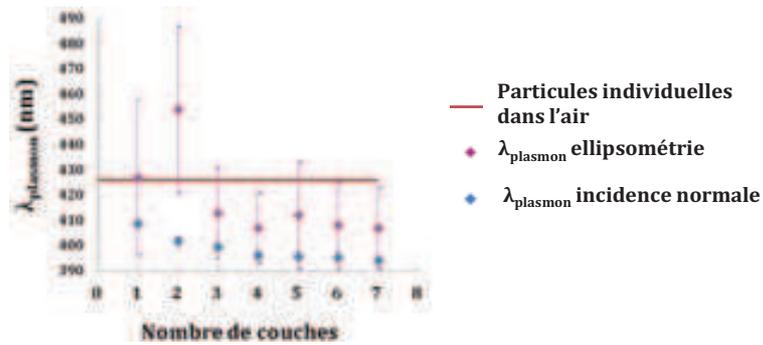


Figure 34 : Position de la résonance en fonction du nombre de couches de particules et de la méthode de caractérisation.

Les données acquises par ellipsométrie vont dans le même sens que celles obtenues par le traitement des mesures spectrophotométriques à incidence normale avec le modèle phénoménologique. Ceci nous montre qu'il est possible d'extraire une tendance du comportement optique à l'aide du modèle phénoménologique développé dans cette thèse.

## 4 APPLICATIONS ET LIMITES DU MODELE PHENOMENOLOGIQUE

### 4.1 ETUDE DES PARTICULES $\text{Ag@SiO}_2$ 15@52

Les particules  $\text{Ag@SiO}_2$  15@52, sont les premières particules à avoir été étudiées et nous avons effectué les mesures de réflectance 5 mois après avoir assemblé ces particules. L'utilisation du modèle phénoménologique en utilisant  $\epsilon_{\text{résonateur}}=0$ , nous montre qu'il n'est pas nécessaire d'introduire une résonance plasmon au sein du modèle pour décrire les dépôts de particules  $\text{Ag@SiO}_2$  15@52. Comme précédemment, l'épaisseur des dépôts évolue linéairement avec le nombre de couches et sont en accord avec une organisation (2+1)D. De plus, l'épaisseur issue de l'ajustement pour un échantillon constitué de 6 couches de particules correspond à l'épaisseur mesurée par MEB ( $700 \pm 32$  nm).

Un réseau colloïdal de silice est donc suffisant pour reproduire les courbes de réflectance. Ceci est en accord avec les observations faites lors des simulations des courbes de réflectance et confirme à nouveau l'hypothèse de l'oxydation du cœur d'argent.

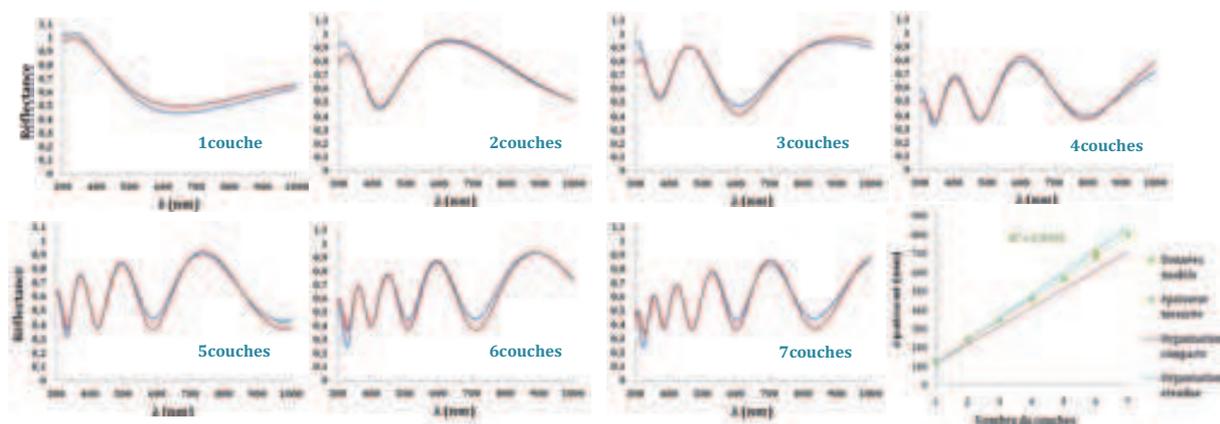


Figure 35 : Résultat de la modélisation des spectres de réflectance + évolution épaisseur  
Données expérimentales (bleue) \_ Données de modèle pour un réseau de billes de silice pure (rouge)

### 4.2 ETUDE DES DEPOTS DE PARTICULES $\text{Ag@SiO}_2$ 26@13

Les particules  $\text{Ag@SiO}_2$  27@28 ne nous permettent pas d'avoir une fraction volumique d'argent (1,5% d'argent au sein d'une couche) suffisamment importante pour générer un indice inférieur à 1. Les particules  $\text{Ag@SiO}_2$  26@13 se différencient des particules  $\text{Ag@SiO}_2$  27@28 par l'épaisseur de l'écorce. L'étude de ces particules va nous permettre d'étudier l'influence de la distance entre particules ainsi que l'effet de l'augmentation de la fraction volumique d'argent (5,7% d'argent au sein d'une couche).

Comme dans la section précédente, nous avons modélisé les courbes en ajoutant une constante  $\epsilon_\infty$  à l'oscillateur de Lorentz au modèle phénoménologique afin de compenser l'absence de paramètre décrivant la présence de l'argent (Équation 32). Les courbes de réflexion présentées à la Figure 8 sont modélisées en ajustant l'épaisseur de la couche  $d$ , l'amplitude  $A$ , l'amortissement  $\gamma$ , la fréquence de résonance  $F_r$  et la constante  $\epsilon_\infty$  décrivant le plasmon. La fraction volumique

est définie suivant l'Équation 30 dans laquelle la fraction surfacique  $\varphi_s$  est de 65% (déterminée grâce au traitement des clichés MEB \_ Chapitre III).

Il est important de préciser que nous avons dû fixer la rugosité lors des ajustements afin d'éviter une dispersion des valeurs dénuée sens. Pour cela nous nous appuyons sur les résultats obtenus lors de l'étude des particules  $Ag@SiO_2$  27@28 : la rugosité de l'interface air/dépôt augmente avec le nombre de couches alors que celle entre le dépôt et le substrat est quasiment constante. La rugosité de la couche inférieure est donc fixée à 15nm pour tous les échantillons et celle de la couche supérieure évolue avec le nombre de couches (15nm pour 1 couche, 20nm pour 2 couches, 25nm pour 3 couches et 30nm pour les dépôts de 4 à 7 couches de particules).

Nous avons ainsi obtenu les courbes de modélisation représentées en rouge sur la Figure 36. Nous pouvons voir qu'elles reproduisent bien les données expérimentales représentées en bleu.

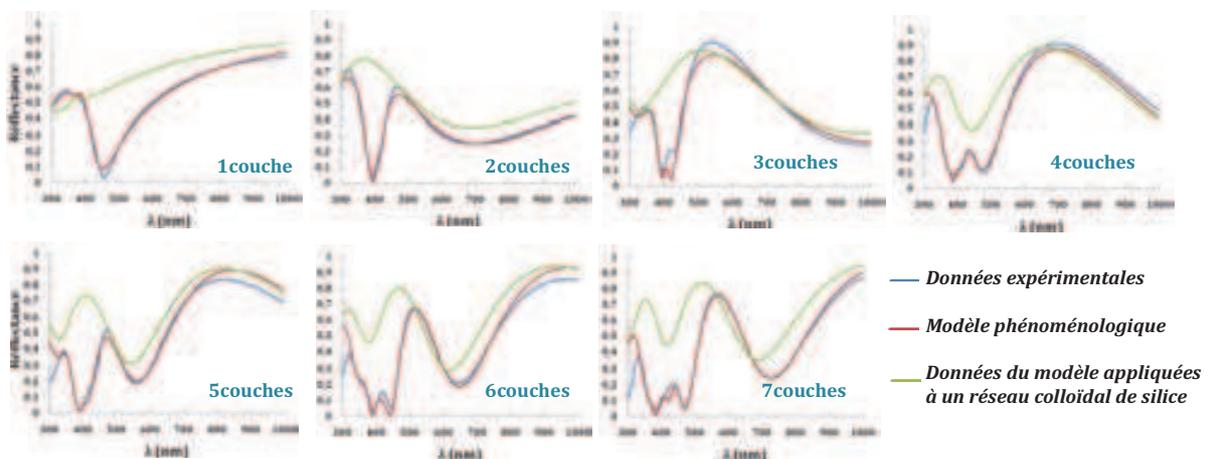


Figure 36 : Modélisation des spectres de réflectance de 1 à 7 couches de particules  $Ag@SiO_2$  26@13

Sur chacun des graphiques, les spectres en vert représentent les spectres que reproduirait la matrice de silice/air sans résonance plasmon, c'est-à-dire lorsque  $\epsilon_{résonateur} = 0$  dans l'Équation 23. Ces courbes mettent en avant la présence de la résonance plasmon des couches effectives aux alentours de 400nm.

#### 4.2.1 EXTRACTION DES DONNEES STRUCTURALES

Comme nous l'avons expliqué précédemment, l'extraction des données structurales (épaisseur uniquement pour ces particules) nous renseigne sur le réalisme des différentes données obtenues lors de l'ajustement.

Malgré une augmentation linéaire de l'épaisseur avec le nombre de couches, les valeurs issues de la modélisation semblent trop importantes : elles sont supérieures aux épaisseurs relatives à une organisation étendue (organisation de particules donnant les dépôts les plus épais envisageables théoriquement).

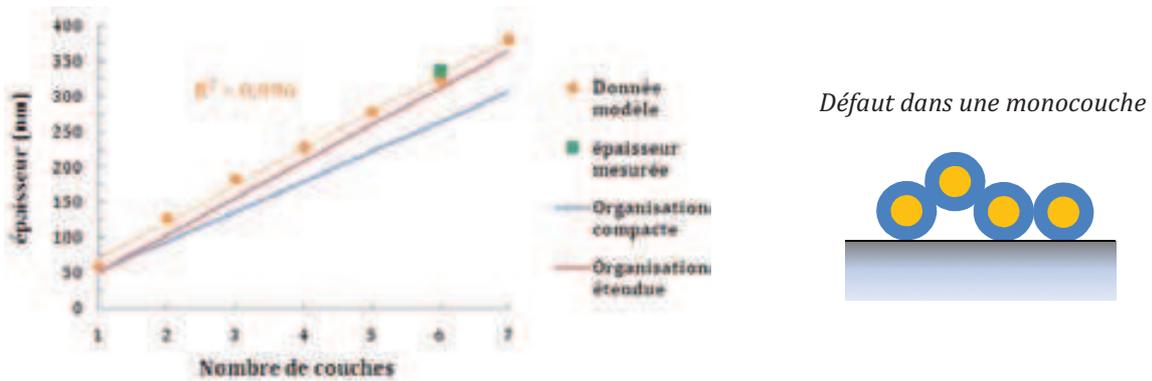


Figure 37 : Variation de l'épaisseur de la couche effective en fonction du nombre de couches de particules.

Néanmoins l'épaisseur obtenue pour un échantillon constitué de 6 couches de particules est en accord avec l'épaisseur mesurée par MEB ( $335 \pm 28$  nm \_ carré vert sur le graphique Figure 37). Ceci nous montre que les dépôts constitués des particules  $Ag@SiO_2$  26@13, possèdent des défauts dans le sens de l'empilement : présence de trous et de petits agrégats due à un défaut d'organisation dans la monocouche (Figure 37-droite). Cependant la présence d'une écorce de silice empêche la formation d'agrégats métalliques et l'évolution linéaire de l'épaisseur nous permet d'étudier son influence sur la réponse du matériau dont la distance entre particules est contrôlée. La cohérence entre l'épaisseur issue du modèle et l'épaisseur mesurée nous permet de considérer que les propriétés optiques issues du modèle phénoménologique sont relativement réalistes.

#### 4.2.2 ETUDE DES PROPRIETES OPTIQUES DE LA MONOCOUCHE

Comme précédemment, la partie réelle de l'indice de réfraction (Figure 38\_ gauche) possède une forte variation aux alentours de 400 nm comparé à la partie réelle de l'indice d'un réseau de bille de silice. La fraction volumique (5,7% d'argent) au sein de la monocouche est cette fois-ci suffisamment importante pour abaisser l'indice à des valeurs inférieures à 1. Ceci nous permet de considérer notre échantillon comme étant une métasurface.

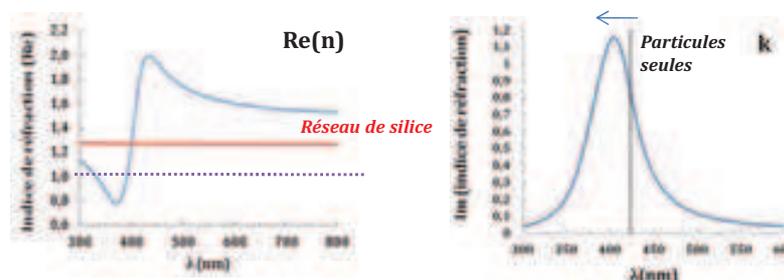
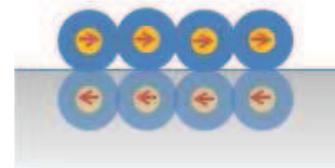


Figure 38 : réelle et partie imaginaire de l'indice de réfraction d'une monocouche de particules  $Ag@SiO_2$  26@13

Comme pour les particules  $Ag@SiO_2$  27@28, la position de la résonance, visualisée sur la partie imaginaire de l'indice, est décalée vers les courtes longueurs d'onde. Rappelons que les travaux théoriques de Zhao et al.<sup>10</sup> montrent qu'il existe un déplacement vers les courtes longueurs d'onde si  $1,5 \leq D/2r \leq 5$  (avec D, la distance centre à centre entre deux particules de rayon r). Dans notre cas le ratio  $D/2r$  est égal à 2 ce qui justifie la présence de la résonance plasmon à des longueurs d'onde plus courtes que lorsque les particules ne sont pas en interaction.

La simulation numérique de Zhao et al. attend un déplacement vers le bleu plus intense pour un ratio  $D/2r$  égal à 2 que pour un ratio égal à 3. Ce résultat n'est pas en accord avec nos systèmes où  $\Delta\lambda_{Ag@SiO_2\ 27@28} = -18\text{nm}$  et  $\Delta\lambda_{Ag@SiO_2\ 26@13} = -11\text{nm}$ . Néanmoins, le système considéré par Zhao et al. n'est pas rigoureusement identique aux nôtres :

- La taille des particules est différente ( $d=60\text{nm}$  dans leurs travaux)
- Les sphères d'argent n'ont pas d'écorce de silice
- Les données inappropriées (Chapitre II) issues de Palik sont utilisées pour décrire la permittivité de l'argent.
- L'influence éventuelle du substrat n'est pas prise en compte. La présence d'un substrat peut se représenter par la formation d'un dipôle image dont la polarisation est inversée par rapport à la particule réelle. Le couplage plasmonique entre la couche de particules et son image peut donc avoir une influence non négligeable sur la réponse optique de l'ensemble du matériau.



Il serait alors intéressant de réaliser des simulations numériques de nos systèmes, avec des valeurs correctes de la permittivité de l'argent, afin de les comparer à nos résultats aussi bien en ce qui concerne l'augmentation de la fraction volumique en argent (qui abaisse l'indice de réfraction) ou encore l'influence de la distance entre particules (qui modifie le couplage plasmonique).

#### 4.2.3 ETUDE DES PROPRIETES OPTIQUES DES ECHANTILLONS MULTICOUCHES

Comme pour la monocouche, la partie réelle de l'indice de réfraction de chacun des échantillons présentés possède la forme de S des résonances plasmon aux alentours de 400nm

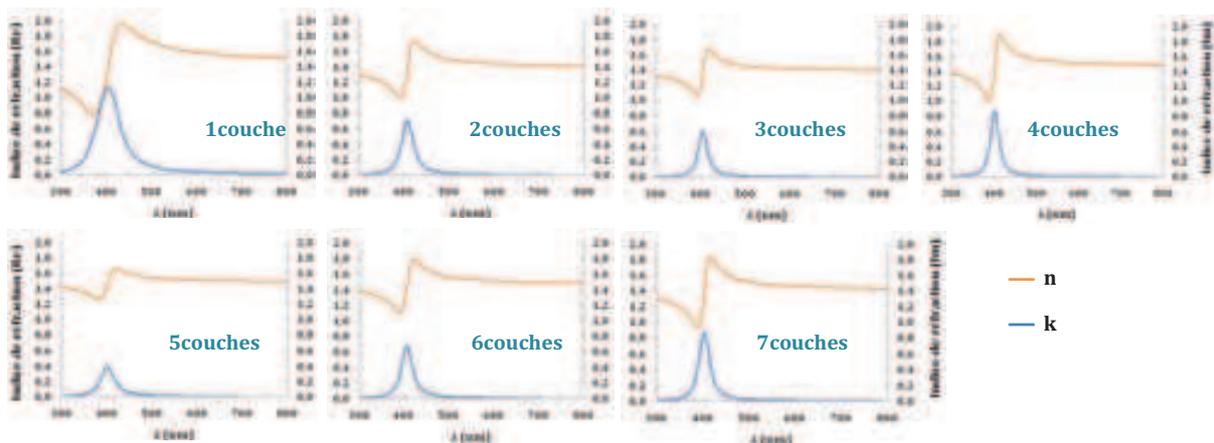


Figure 39 : Indices de réfraction modélisés par le modèle avec  $\epsilon_\infty$  pour les différents dépôts constitués de 1 à 7 couches de particules  $Ag@SiO_2\ 26@13$

Pour une meilleure visualisation de l'influence du nombre de couches sur la partie réelle de l'indice de réfraction, nous avons tracé l'évolution de l'amplitude de la variation d'indice ainsi que l'évolution de sa valeur minimale en fonction du nombre de dépôts de particules. Ces

données (présentée à la Figure 40 en rouge) sont comparées aux données correspondant aux particules Ag@SiO<sub>2</sub> 27@28 (en bleu).

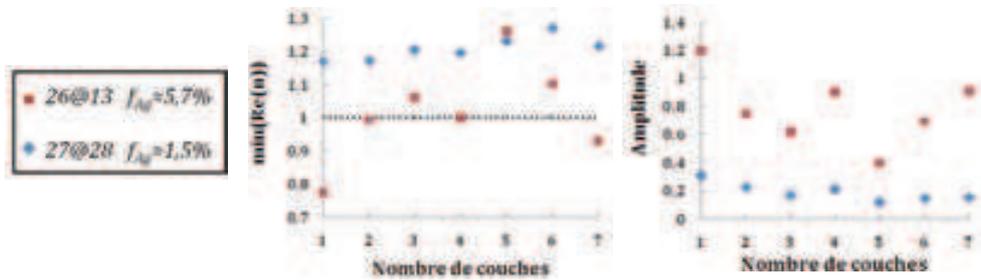


Figure 40 : évolution de l'amplitude de la variation d'indice ainsi que celle de sa valeur minimale en fonction du nombre de dépôts de particules

La comparaison des indices des particules Ag@SiO<sub>2</sub> 27@28 et Ag@SiO<sub>2</sub> 26@13, nous permet de mettre en évidence l'influence de la fraction volumique en argent (respectivement 1,5% et 5,7% au sein d'une couche) sur la réponse optique : grâce à une fraction volumique de métal plus importante, les couches effectives composées des particules Ag@SiO<sub>2</sub> 26@13, possèdent un indice dont la variation aux alentours de la résonance est bien plus importante que pour les particules Ag@SiO<sub>2</sub> 27@28. Cette amplification de la variation de l'indice permet d'obtenir des valeurs inférieures ou égales à 1 pour les dépôts de 1, 2, 4 et 7 couches. Cette propriété optique nous permet de placer ces matériaux dans la classe des métamatériaux.

Le comportement reflétant l'évolution en fonction du nombre de dépôts de particules est moins net que pour les particules Ag@SiO<sub>2</sub> 27@28. En effet, nous avons vu dans le paragraphe 2.2 que, malgré l'obtention d'isothermes similaires, les courbes de réflexion ne sont pas parfaitement reproductibles d'une expérience à l'autre. Nous avons alors supposé que cette variation pouvait être due à une plus grande sensibilité à la distance entre particules sur l'indice de réfraction. Ceci peut expliquer pourquoi il ne nous a pas été possible d'extraire une tendance nette du comportement optique avec l'augmentation du nombre de couches.

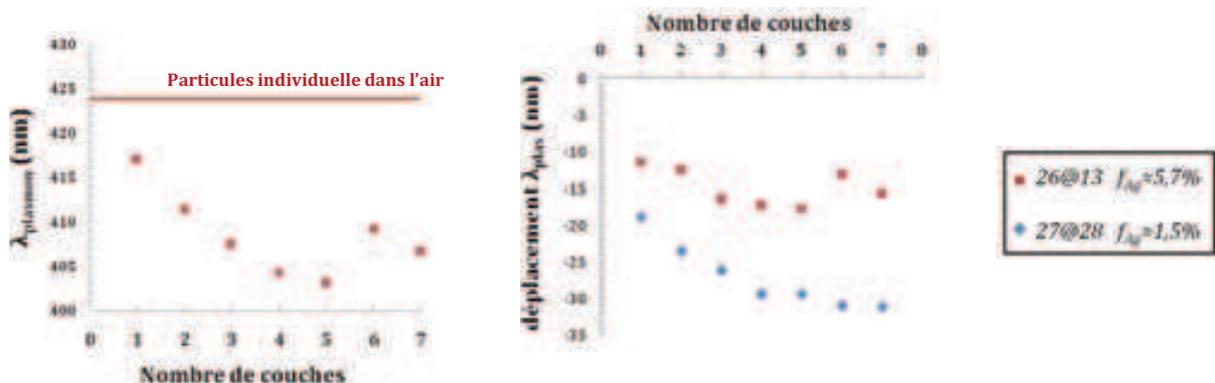


Figure 41 : Evolutions de la position de la bande plasmon ainsi que son déplacement en fonction du nombre de couches et la nature des particules.

L'évolution de la position de la résonance (Figure 41-gauche), issue de la partie imaginaire de l'indice, est comparée à celle des particules Ag@SiO<sub>2</sub> 27@28 en traçant le déplacement de la position de la bande plasmon en fonction du nombre de couches (Figure 41-droite). Nous observons que le déplacement vers le bleu est de plus en plus important lorsque le nombre de couches augmente. Comme pour les particules Ag@SiO<sub>2</sub> 27@28, en plus des couplages entre particules au sein d'une couche, il y a addition de couplage entre particules d'une couche à l'autre. Ce déplacement vers les courtes longueurs d'onde est également mesuré par transmission sur des films déposés sur substrat de verre comme en témoigne la Figure 42.

Comme pour la monocouche le déplacement vers les courtes longueurs d'onde de la bande plasmon est plus important pour les particules composées d'une écorce plus épaisse (Ag@SiO<sub>2</sub> 27@28). La simulation de nos systèmes permettrait sans doute de mieux comprendre ce phénomène.

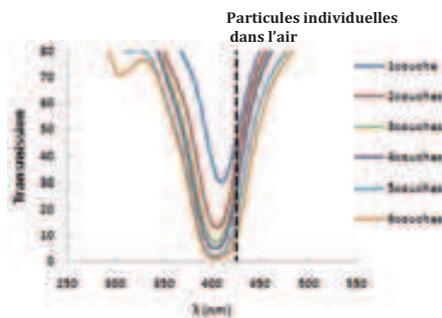


Figure 42 : mesures en transmission de nos échantillons composés de 1 à 6 couches de particules Ag@SiO<sub>2</sub> 26@13

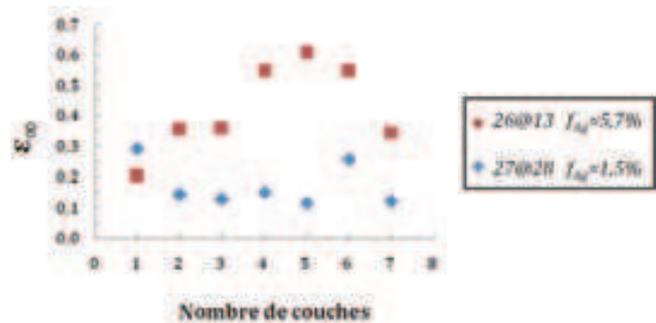


Figure 43 : valeurs de  $\epsilon_{\infty}$  issues de l'ajustement.

La valeur de  $\epsilon_{\infty}$  issue de l'ajustement est relativement constante avec une moyenne de 0,4 et un écart à la moyenne de 0,1 (Figure 43). L'utilisation d'une constante  $\epsilon_{\infty}$  semble être suffisante pour décrire nos échantillons composés de particules Ag@SiO<sub>2</sub> 26@13, malgré la forte augmentation de la fraction volumique d'argent (presque quatre fois plus que pour les particules Ag@SiO<sub>2</sub> 27@28). Néanmoins il serait intéressant d'étudier nos échantillons par ellipsométrie afin de confirmer nos résultats.

### 4.3 ETUDE DES DEPOTS DE PARTICULES Ag@SiO<sub>2</sub> 28@16

Les particules Ag@SiO<sub>2</sub> 28@16 ont une morphologie proche de celle des particules Ag@SiO<sub>2</sub> 26@13. Nous attendons donc des résultats similaires pour l'étude de ces particules. Nous avons donc modélisé leurs courbes de réflectance en utilisant le modèle phénoménologique avec l'incorporation d'une constante  $\epsilon_{\infty}$  à l'oscillateur de Lorentz (Équation 32). Les courbes de réflexion présentées à la Figure 8 sont modélisées en ajustant l'épaisseur de la couche d, l'amplitude A, l'amortissement  $\gamma$ , la fréquence de résonance  $Fr$  et la constante  $\epsilon_{\infty}$ . La fraction volumique est définie suivant l'équation Équation 30 dans laquelle la fraction surfacique  $\phi_s$  est de 55% (déterminée grâce au traitement des clichés MEB \_ Chapitre III). Le septième dépôt étant de mauvaise qualité (Figure 10), nous avons uniquement analysé les échantillons composés de une à six couches de particules.

Comme pour les particules Ag@SiO<sub>2</sub> 26@13, la rugosité est fixée lors des ajustements. La rugosité de la couche inférieure est fixée à 15nm pour tous les échantillons et celle de la couche supérieure évolue avec le nombre de couches (entre 20 et 45 avec un pas de 5nm pour chaque couche de particules supplémentaire).

Les spectres issus des différentes modélisations reproduisent correctement les spectres expérimentaux (Figure 44). Mais l'erreur quadratique est plus importante que pour les autres lots de particules et les résultats finaux sont extrêmement sensibles aux conditions de départ.

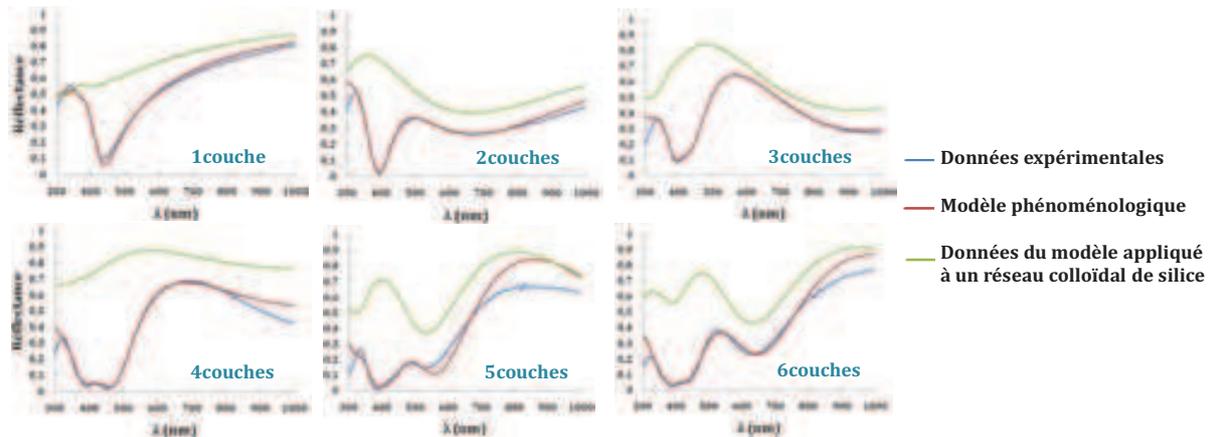


Figure 44 : Résultat de la modélisation avec le modèle phénoménologique des spectres de réflectance de 1 à 6 couches de particules Ag@SiO<sub>2</sub> 28@16

Les épaisseurs issues des ajustements n'évoluent pas aussi régulièrement que pour les particules étudiées ultérieurement. Rappelons que les dépôts obtenus avec les particules Ag@SiO<sub>2</sub> 28@16 sont les moins homogènes, ce qui peut expliquer les fluctuations des épaisseurs extraites par les modélisations. Néanmoins, l'épaisseur mesurée par MEB sur un échantillon constitué de 6 couches de particules (364 ± 43 nm) est relativement en accord avec l'épaisseur issue du modèle.

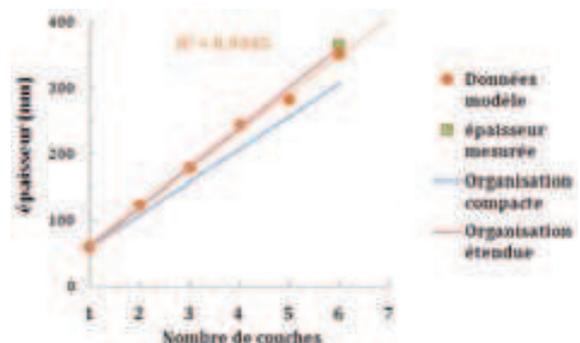


Figure 45 : épaisseur des échantillons en fonction du nombre de couches

Comme pour les particules Ag@SiO<sub>2</sub> 26@13, l'indice de la monocouche possède une partie réelle inférieure à 1 et la longueur d'onde de résonance est déplacée vers le bleu. Le ratio  $D/2r$  étant égal à 2,14 (avec D, la distance centre à centre entre deux particules de rayon r), nous sommes en effet dans un régime décrit par Zhao et al.<sup>10</sup> où le couplage plasmonique entraîne un déplacement vers les courtes longueurs d'onde<sup>10</sup>.

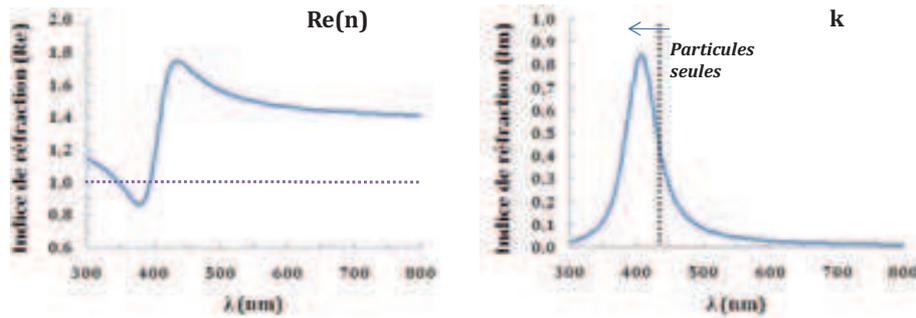


Figure 46 : partie réelle et partie imaginaire de l'indice de réfraction d'une monocouche

Les indices de réfractifs (parties réelles et partie imaginaires) des échantillons multicouches sont présentés ci-dessous :

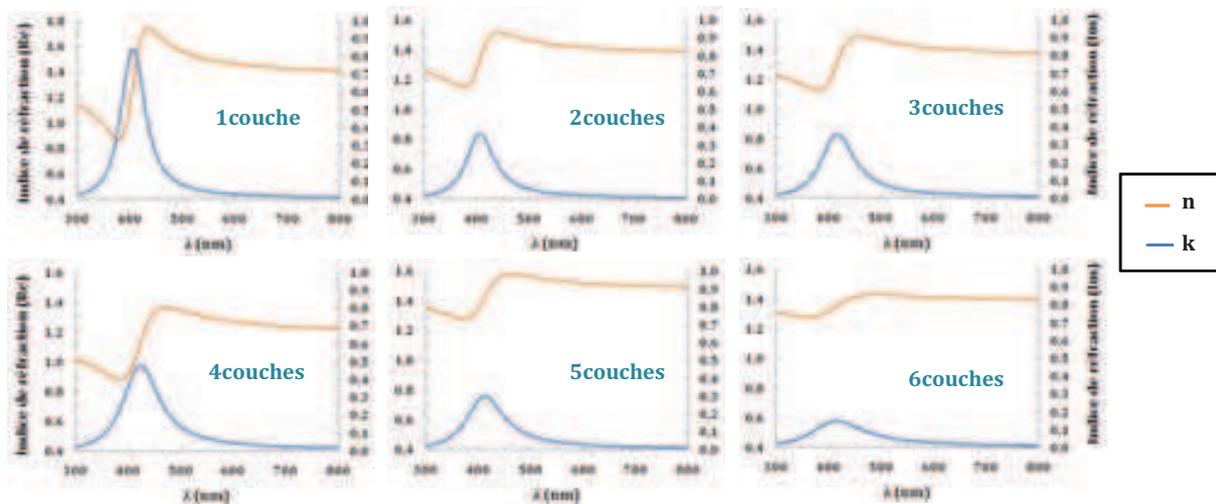


Figure 47 : Indices de réfractifs modélisés par le modèle simple, le modèle avec  $\epsilon_\infty$  et le modèle à épaisseurs fixes pour les différents dépôts constitués de 1 à 6 couches de particules  $\text{Ag@SiO}_2$  28@16

Comme précédemment nous avons tracé l'évolution de l'amplitude de la variation d'indice ainsi que l'évolution de sa valeur minimale en fonction du nombre de dépôts de particules. Ces données (en vert) sont comparées aux données correspondant aux particules  $\text{Ag@SiO}_2$  27@28 à 1,5% volumique de métal (en bleu) et  $\text{Ag@SiO}_2$  26@13 à 5,7% de métal (en rouge).

◆ 27@28  $f_{\text{Ag}} \approx 1,5\%$    ■ 26@13  $f_{\text{Ag}} \approx 5,7\%$    ▲ 28@16  $f_{\text{Ag}} \approx 4,7\%$

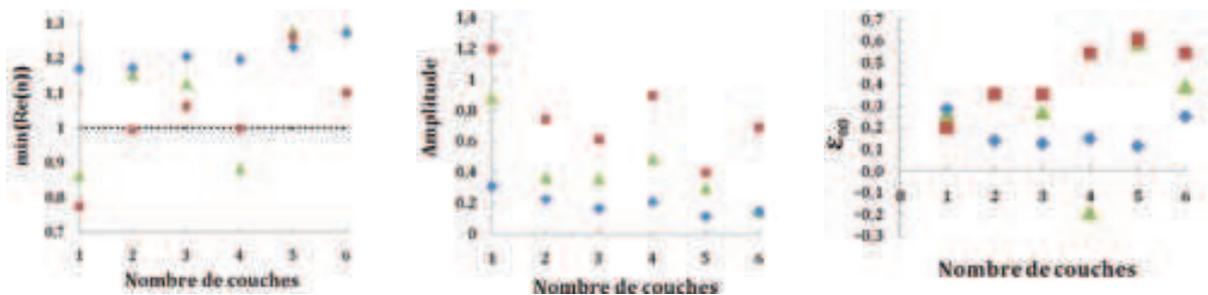


Figure 48 : évolution de l'amplitude de la variation d'indice, de sa valeur minimale et de la constante  $\epsilon_\infty$  en fonction du nombre de dépôts et de la nature des particules

Hormis l'échantillon composé de 4 couches de particules qui semble problématique, le comportement optique des particules Ag@SiO<sub>2</sub> 28@16 (fraction volumique de métal de 4,7%) est effectivement proche de celui des particules Ag@SiO<sub>2</sub> 26@13 (fraction volumique d'argent de 5,7%). Nous devons préciser qu'il a été délicat d'extraire des données de façon certaine avec ce lot de particules. En effet, les paramètres de départ influencent fortement les valeurs issues de l'ajustement. La longueur d'onde de résonance est un paramètre particulièrement sensible à ce problème ce qui explique le manque de cohérence des valeurs obtenues. Ces difficultés peuvent être liées à une résonance en suspension moins bien définie (la largeur à mi-hauteur est la plus importante \_ Chapitre II) et des dépôts moins homogènes. Nous pouvons néanmoins observer que nos systèmes tendent à favoriser un déplacement vers les courtes longueurs d'onde de la bande plasmon :

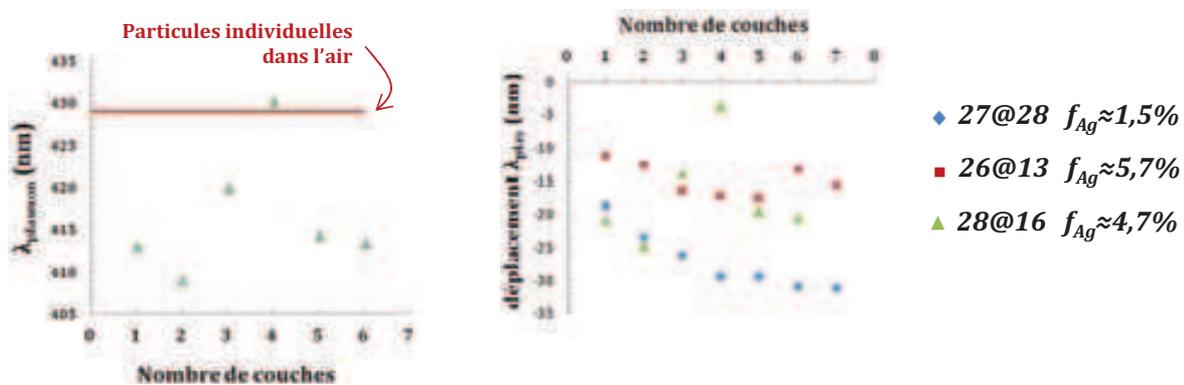


Figure 49 : Evolutions de la position de la bande plasmon ainsi que son déplacement en fonction du nombre de couches et la nature des particules.

#### 4.4 DISCUSSION DES LIMITES DU MODELE PHENOMENOLOGIQUE

Le modèle phénoménologique présenté ici (Figure 17+ Équation 32) nous à permis d'extraire les propriétés optiques des différents matériaux Ag/silice élaborés lors de cette thèse. L'extraction des paramètres décrivant les matériaux constitués de particules Ag@SiO<sub>2</sub> 27@28 nous semble tout à fait satisfaisante. En effet les ajustements faits sur nos spectres expérimentaux nous permettent d'obtenir des valeurs cohérentes des données structurales et optiques. Nous montrons donc que la résonance de notre système peut être décrite par un seul oscillateur de Lorentz et la contribution de l'argent non résonant et/ou l'oxyde d'argent peut être décrite par une constante  $\epsilon_{\infty}$ .

Pour les particules Ag@SiO<sub>2</sub> 26@13, nous avons dû fixer les rugosités afin d'obtenir des données cohérentes pour l'ensemble des paramètres. De plus, la sensibilité des données finales aux valeurs de départ est plus importante que pour particules Ag@SiO<sub>2</sub> 27@28. Cette sensibilité devient considérable pour les particules Ag@SiO<sub>2</sub> 28@16 qui rend difficile, voire parfois impossible, l'obtention de valeurs cohérentes à l'image de l'échantillon composé de 4 couches de particules.

Pour les particules Ag@SiO<sub>2</sub> 26@13, nous avons supposé que l'absence d'évolution nette de l'indice en fonction du nombre de couches était due à une plus grande sensibilité à la distance

entre particules sur l'indice de réfraction. Néanmoins nous pouvons aussi remettre en question notre modèle dans lequel la présence d'argent non résonant et/ou d'oxyde est définie par une constante. Nous pouvons voir sur la Figure 48 que plus la fraction volumique en argent est importante, plus cette constante est importante. Il devient alors discutable d'ajouter cette constante à la permittivité de la matrice pour définir la présence de l'argent ou de son oxyde dont l'indice de réfraction varie fortement avec longueur d'onde comme nous pouvons le voir sur la Figure 50.

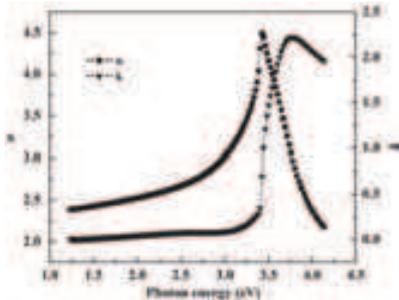


Figure 50 :

*Partie réelle  $n$  et partie imaginaire  $k$  de l'indice de réfraction de l'oxyde d'argent  $Ag_2O$  en fonction de l'énergie de l'onde incidente. <sup>11</sup>*

La quantité de métal étant plus importante pour les particules  $Ag@SiO_2$  26@13 et  $Ag@SiO_2$  28@16 que pour les particules  $Ag@SiO_2$  27@28, l'utilisation d'une constante pour définir la présence d'argent et de son oxyde devient insuffisante. Il pourrait être très intéressant de voir l'effet de l'ajout d'une fonction reproduisant la permittivité de l'oxyde d'argent et/ou l'argent non résonant (à la place de la constante  $\epsilon_\infty$ ) sur l'indice de réfraction afin d'affiner nos analyses.

## 5 CONCLUSION

Ce chapitre a été consacré à l'étude des propriétés optiques des composites constitués de films denses de particules métal@silice. Nous avons montré dans un premier temps que la polarisabilité d'une particule cœur-écorce de Bohren-Huffman associée à la loi de mélange Clausius-Mossotti ne permettait pas de décrire la réponse optique de nos système et ce, quelles que soient les valeurs de permittivité du métal utilisées (Johnson & Christy, Palik, Drude ajusté sur les absorbance des suspensions). Nous avons proposé un modèle phénoménologique dans lequel nous définissons la permittivité de la couche effective comme étant celle de la matrice à laquelle s'ajoute un oscillateur de Lorentz décrivant la présence d'une résonance plasmon. L'utilisation d'un seul oscillateur de Lorentz est possible grâce à la présence de l'écorce de silice qui permet de contrôler la distance entre les cœurs métalliques et d'éviter la formation d'agrégats métalliques. Nous avons vu que ce modèle permettait de reproduire les courbes de réflexion (en utilisant les formules de Fresnel) et d'extraire les indices de réfraction des réseaux de particules.

L'étude de la position de la résonance plasmon des différentes monocouche, nous a permis de confirmer expérimentalement une partie des travaux théoriques de Zhao<sup>10</sup>. Nous avons montré que la longueur d'onde de résonance était déplacées vers le bleu, lors de la formation d'un réseau bidimensionnel de particules d'argent lorsque la condition  $1,5 \leq D/2r \leq 5$  est respectée où  $D$  est la distance cœur à cœur entre deux particules de rayon  $r$ . Néanmoins, nos systèmes expérimentaux étant légèrement différents, l'évolution du déplacement de la bande plasmon vers les courtes longueurs d'onde en fonction du ratio  $D/2r$  n'est pas rigoureusement identique. Il serait intéressant de simuler numériquement nos systèmes afin d'étudier plus précisément l'influence de la distance entre particules. L'étude des échantillons multicouches, nous a permis de montrer que le déplacement vers le bleu était amplifié avec l'augmentation du nombre de couches de particules.

Nous avons également pu étudier l'influence de la fraction volumique de métal sur l'indice de réfraction de nos systèmes. Les modélisations de réseaux constitués de particules Ag@SiO<sub>2</sub> 27@28 montrent que pour des faibles fractions volumiques de métal au sein de la monocouche (1,5% d'argent), l'indice de réfraction du réseau pouvait atteindre au minimum des valeurs proches de 1,1 aux alentours de la résonance. Lorsque la fraction de métal augmente (5,7% d'argent au sein de la couche pour les Ag@SiO<sub>2</sub> 26@13 et 4,7% d'argent pour les Ag@SiO<sub>2</sub> 28@16), l'indice diminue et peut ainsi avoir des valeurs réelles de l'ordre de 0.8. Ces valeurs d'indice inférieures à 1 nous permettent de dire que pour des fractions volumiques d'argent proche de 5-6% nos réseaux colloïdaux sont des métamatériaux.

Toutefois, la validité de notre modèle phénoménologique semble être limitée lorsque la fraction volumique de métal augmente car il devient délicat d'extraire correctement tous les paramètres. L'utilisation d'une constante pour décrire l'argent non résonant et/ou l'oxyde d'argent est discutable. Un travail important sur la modélisation de ces systèmes est attendue afin de mieux comprendre le comportement optique de nos systèmes.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Fujiwara, H. *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*. (Wiley edition: 2007).
2. Vieaud, J. *Propriétés optiques effectives de films composites de polymère et de nanoparticules d'or*. (Thèse: Université de Bordeaux1: 2011).
3. Benett, H. E. & Porteus, J. O. Relation Between Surface Roughness and Specular Reflectance at Normal Incidence. *J. Opt. Soc. Am.* **51**, 123–129 (1961).
4. Johnson, P. B. & Christy, R. W. Optical Constants of the Noble Metals. *Phys. Rev. B* **6**, 4370–4379 (1972).
5. Myroshnychenko, V. *et al.* Modelling the optical response of gold nanoparticles. *Chemical Society Reviews* **37**, 1792 (2008).
6. Palik, E. D. *Handbook of Optical Constants of Solids*. (Academic Press: 1985).
7. Mulvaney, P., Giersig, M., Ung, T. & Liz-Marzán, L. M. Direct observation of chemical reactions in silica-coated gold and silver nanoparticles. *Advanced Materials* **9**, 570–575 (1997).
8. Nagy, N. *et al.* Ellipsometry of Silica Nanoparticulate Langmuir–Blodgett Films for the Verification of the Validity of Effective Medium Approximations. *Langmuir* **22**, 8416–8423 (2006).
9. Romanov, S. G., Bardosova, M., Pemble, M. & Sotomayor Torres, C. M. (2+1)-dimensional photonic crystals from Langmuir-Blodgett colloidal multilayers. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 043105 (2006).
10. Zhao, L., Kelly, K. L. & Schatz, G. C. The Extinction Spectra of Silver Nanoparticle Arrays: Influence of Array Structure on Plasmon Resonance Wavelength and Width. *J. Phys. Chem. B* **107**, 7343–7350 (2003).
11. Gao, X.-Y. *et al.* Analysis of the dielectric constants of the Ag<sub>2</sub>O film by spectroscopic ellipsometry and single-oscillator model. *Physica B: Condensed Matter* **405**, 1922–1926 (2010).



## CONCLUSION GENERALE

Durant ces travaux de thèse, nous avons entrepris l'élaboration et la caractérisation de films denses en nanoparticules métalliques. Les propriétés optiques attendues de ces matériaux rentrent dans le cadre des métamatériaux.

Dans le premier chapitre nous avons placé les travaux de cette thèse dans leur contexte général en commençant par introduire les métamatériaux, des composites artificiels dont la structure interne, composée de résonateurs de taille inférieure à la longueur d'onde incidente, engendre des réponses électromagnétiques inhabituelles. L'historique de ces matériaux nous a permis de présenter les principes fondamentaux des métamatériaux, les applications envisageables ainsi que les techniques d'élaboration usuelles. Cette thèse s'inscrit dans le projet européen Metachem qui a pour but la fabrication l'étude de métamatériaux utilisables dans le visible. Pour cela, la taille des résonateurs utilisés doit être de quelques dizaines de nanomètres. Les nanoparticules d'or ou d'argent, possédant une résonance de plasmon de surface, peuvent jouer ce rôle de résonateur. La formation de composites se fait grâce à des procédés physico-chimiques permettant d'assembler les nano-résonateurs. Nous nous sommes dirigés vers la technique de Langmuir-Blodgett dont nous avons dressé un état de l'art à la fin de ce chapitre.

Le deuxième chapitre est consacré à la synthèse des résonateurs. Les particules utilisées pour l'élaboration de nos composites sont des particules cœur-écorce dont le cœur est métallique (or ou argent) et l'écorce est constituée de silice. Ce chapitre contient trois parties : la synthèse de particules de silice par voie sol-gel (elles nous ont servi pour les études préliminaires de l'élaboration des composites), la synthèse des particules métalliques (or et argent) et leur encapsulation. Dans chacune de ces parties, nous avons présenté les différentes particules synthétisées après avoir rapporté les principaux travaux concernant la mise au point des protocoles utilisés. Nous avons comparé deux voies de synthèses permettant d'obtenir des nanoparticules d'or enrobées de silice (or@silice) de diamètres convenables ( $\sim 60\text{nm}$ ). Associée à l'imagerie MET, la caractérisation optique des particules d'or nous a permis de sélectionner la voie de synthèse la plus performante pour obtenir des nanoparticules de taille et de morphologie contrôlées. Nous avons également montré qu'il était possible d'augmenter cinquante fois la quantité de particules cœur-écorce Au@SiO<sub>2</sub> par cette voie de synthèse, étape nécessaire afin de produire suffisamment de colloïdes pour l'élaboration des réseaux denses. Pour les particules d'argent, les valeurs de permittivité disponibles dans la littérature ne permettent pas de reproduire l'absorbance de nos particules en suspension même si une correction de taille est appliquée. Nous avons donc utilisé un modèle de Drude ajusté aux données expérimentales qui nous a permis de reproduire correctement de l'encapsulation sur la position de la bande plasmon.

Le troisième chapitre porte sur l'élaboration des composites par la méthode d'auto-assemblage de Langmuir-Blodgett. Dans un premier temps nous avons étudié l'influence de la taille des particules sur leur comportement lors de la formation de films denses. Nous avons notamment

montré que plus les particules étaient petites, plus le film formé à l'interface air/eau était rigide avec de fortes interactions entre les particules. Cette rigidité rend le transfert difficile et ne permet pas d'obtenir des films homogènes sur substrat solide mais des dépôts craquelés. Pour surmonter ce problème, la déposition de nos particules se fait par abaissement de la surface de l'eau. Nous avons ainsi obtenu des échantillons multicouches, de une à sept couches, composés des particules  $\text{Ag@SiO}_2$  avec des écorces d'épaisseurs différentes. Nous présentons également les premiers résultats de films obtenus avec les particules  $\text{Au@SiO}_2$ . Les différentes synthèses étant maintenant faisables en grande quantité, des études plus approfondies pourront être menées afin de déterminer les paramètres les plus appropriés pour la préparation de films de Langmuir (lavage des particules par dialyse, vitesse de centrifugation pour le transfert de solvant, concentration de la suspension d'épandage...).

Dans le dernier chapitre nous avons étudié les propriétés optiques des composites métal@silice. Pour cela nos échantillons formés de  $N$  dépôts de particules sont considérés comme des couches homogènes dites effectives auxquelles nous pouvons appliquer les relations de réflexion et de transmission classiques de Fresnel. Après avoir confirmé que la loi de mélange Clausius-Mossotti définie avec la polarisabilité d'une particule cœur-écorce (Bohren-Huffman) ne permettait pas de décrire la réponse optique de nos systèmes et ce, quelles que soient les valeurs de permittivité du métal utilisées (Johnson & Christy, Palik, Drude ajusté sur les suspensions), nous avons proposé un modèle phénoménologique. Nous définissons la permittivité de la couche effective comme étant celle d'une matrice, constituée de bille de silice dans de l'air, à laquelle s'ajoute un oscillateur de Lorentz permettant de décrire la présence d'une résonance plasmon. Ce modèle simple permet d'extraire le comportement optique des réseaux de particules.

Nous avons vu que pour de faibles fractions d'argent (1,5% en volume), le modèle permettait de reproduire quasiment parfaitement les courbes de réflexion. Nous pouvons donc extraire les données structurales (épaisseur et rugosités des interfaces) et l'indice de réfraction du réseau. Ce dernier nous montre que la densification des particules tend à diminuer l'indice peu avant la résonance. Cet effet est néanmoins faible pour ces particules avec des indices pouvant atteindre, au minimum, des valeurs proches de 1,1. Lorsque la fraction de métal augmente (4,7% et 5,7% d'argent au sein d'une monocouche), la réponse plasmonique augmente et l'indice diminue pouvant atteindre des valeurs inférieures à 1. Cette caractéristique nous permet de définir ces matériaux comme étant des métamatériaux.

La présence de l'écorce nous permet de contrôler et donc d'étudier la distance moyenne entre les cœurs métalliques. Malgré la présence de défauts au sein de nos films, nos mesures expérimentales sur les monocouches sont en parti en accord avec les travaux théoriques de Zhao<sup>1</sup> : nous avons montré que, pour nos systèmes où la condition  $1,5 \leq D/2r \leq 5$  est respectée (avec  $D$  la distance cœur à cœur entre deux particules de rayon  $r$ ), la position de la résonance plasmon est déplacée vers les courtes longueurs d'onde lors de la formation d'un réseau de particules. Néanmoins, nos systèmes étant légèrement différents des modèles de Zhao, l'évolution du déplacement de la bande plasmon vers les courtes longueurs d'onde en fonction du ratio  $D/2r$  n'est pas rigoureusement identique. Il serait intéressant de simuler numériquement nos systèmes d'étudier plus précisément l'influence de la distance entre

particules. De plus, nos travaux expérimentaux étendent ce résultat aux systèmes multicouches pour lesquels le déplacement vers le bleu est accentué avec l'augmentation du nombre de couches. Il serait donc très intéressant de comparer nos résultats à une extension des simulations de Zhao à des systèmes tridimensionnels.

Zhao et al. ont également montré que pour un ratio  $1,5 > D/2r$ , la longueur d'onde de résonance est fortement décalée vers le rouge. Pour confirmer ces travaux théoriques dans leur ensemble, nous devrions fabriquer des réseaux de particules  $\text{Ag@SiO}_2$  dont l'écorce serait de plus en plus fine. A notre connaissance, ce déplacement de longueur d'onde de résonance vers le bleu puis vers le rouge avec la diminution de la distance entre deux cœurs métalliques n'a pas été observé sur l'or. En plus de valider expérimentalement les travaux de Zhao sur les particules d'argent, il pourrait être intéressant de mener une étude identique avec des particules d'or afin de comparer ces deux métaux souvent désignés comme les meilleurs candidats pour la fabrication de matériaux à réponse plasmonique. Il est important de préciser que Boltasseva et al.<sup>2</sup> ont récemment montré que l'alliage  $\text{Al:ZnO}$  possédait une réponse plasmonique proche de celle de l'argent avec l'avantage d'être déjà un oxyde, et donc de peu évoluer au cours du temps.

Toutefois, le modèle phénoménologique présenté dans cette thèse semble limité pour des composites contenant une forte fraction de métal : nous sommes obligés de fixer les paramètres structuraux du matériau pour extraire ces réponses optique et l'ajustement au modèle devient sensible aux valeurs de départ. En effet la matrice ne tenant pas compte de la présence d'argent non résonant et/ou d'oxyde d'argent, leur permittivité (qui ne peut être négligée) est représentée par une constante ce qui peut être discutable. Pour confirmer ou réfuter nos résultats, un travail important sur la modélisation de ces systèmes sera nécessaire afin de mieux extraire les valeurs d'indice de réfraction des matériaux denses en particules métalliques. Nous pourrions également nous servir des mesures réalisées en transmission (sur les particules  $\text{Ag@SiO}_2$  26@13 déposées sur des lames de verres) afin de mieux décrire la résonance plasmonique de nos films avant de modéliser la réponse de l'ensemble du dépôt.

Notons que pour faciliter la modélisation de nos systèmes, une amélioration de nos films est nécessaire. A commencer par la synthèse de particules monodisperses en forme et en taille. La maîtrise de la fabrication de tels objets à deux avantages : une meilleure description de la résonance plasmon en suspension et la possibilité de former des films de plus haute cristallinité. Lors de la formation de film de Langmuir, de nombreux paramètres peuvent être modifiés afin de diminuer les interactions entre particules : changement de l'agent de surface, variation du pH de la sous phase ou encore ajout de tensioactif libre. Nous avons également vu que le mode de transfert avait une importance capitale sur la qualité du film sur substrat. Les derniers résultats sur l'assemblage des particules  $\text{Au@PEG}$  nous montrent que la préparation du substrat influe sur la déposition des films (par abaissement de surface). Il pourrait être intéressant d'étudier l'influence de la mouillabilité d'un substrat sur l'organisation des particules au sein des films déposés.

Dans un avenir plus lointain, ces travaux pourront servir de base à l'assemblage de particules de type framboises à résonance magnétiques. Le but ultime est d'avoir ainsi des structures dont la

fréquence de résonance diélectrique est identique à la fréquence de résonance magnétique afin de se diriger vers des métamatériaux à indice de réfraction négatif.

1. Zhao, L., Kelly, K. L. & Schatz, G. C. The Extinction Spectra of Silver Nanoparticle Arrays: Influence of Array Structure on Plasmon Resonance Wavelength and Width. *J. Phys. Chem. B* **107**, 7343–7350 (2003).
2. Naik, G. V., Liu, J., Kildishev, A. V., Shalaev, V. M. & Boltasseva, A. Demonstration of Al:ZnO as a plasmonic component for near-infrared metamaterials. *PNAS* **109**, 8834–8838 (2012).