

THÈSE

PRÉSENTÉE À

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par Julien VIEAUD

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : CHIMIE-PHYSIQUE

Propriétés optiques effectives de films composites de polymère et de nanoparticules d'or

Soutenu le 14 novembre 2011

Devant la commission d'examen formée de :

<i>Président :</i>	Philippe RICHETTI	Directeur de Recherche CNRS, CRPP et Université de Bordeaux
<i>Rapporteurs :</i>	Renaud BACHELOT	Professeur, Université Technologique de Troyes
	Aotmane EN NACIRI	Maître de conférence, Université de Metz
<i>Examineurs :</i>	Valérie VIGNERAS	Professeur, Université de Bordeaux
	Yves BORENSZTEIN	Directeur de recherche CNRS, INSP et UPMC
	Marc WARENGHEM	Professeur, Université d'Artois
<i>Directeurs :</i>	Virginie PONSINET	Chargée de Recherche CNRS, CRPP et Université de Bordeaux
	Ashod ARADIAN	Chargé de Recherche CNRS, CRPP et Université de Bordeaux

Remerciements

Tout travail scientifique ne peut se faire seul : des gens mais aussi une structure ont été nécessaires à son élaboration. Ces quelques lignes sont là pour ne pas l'oublier. En m'excusant d'avance pour ceux que j'aurais malencontreusement oubliés, je vous souhaite une bonne lecture.

Je commencerais par remercier l'ensemble du Centre Recherche Paul Pascal pour son accueil et son aide au cours de ces trois dernières années, et Philippe Richetti, son directeur, pour m'y avoir accueilli.

Je tiens à remercier les rapporteurs : Renaud Bachelot et Aotmane En Naciri qui ont bien voulu examiner ce mémoire. À eux, viennent s'ajouter mes remerciements pour l'ensemble des autres membres du jury : Philippe Richetti, Valérie Vigneras, Yves Borensztein, Marc Warenghem, Virginie Ponsinet et Ashod Aradian.

Je remercie chaleureusement mes directeurs de thèse : Virginie et Ashod qui m'ont donné l'opportunité de réaliser cette thèse. Durant ma thèse, ils m'ont laissé une grande liberté tout en sachant me conseiller de manière opportune. Puis grâce à eux j'ai pu présenter mon travail à de nombreuses reprises et me confronter ainsi au jugement de la communauté. Enfin, et c'est le point le plus important pour moi, ils m'ont chacun permis de développer ma propre pensée scientifique, condition sine qua non pour me construire scientifiquement. Je me revois encore il y a trois ans lors de mon arrivé au CRPP, et me rends compte du chemin qu'ils m'ont aidé à accomplir. C'est pourquoi je souhaite leur exprimer sincèrement toute ma gratitude. Mais qu'ils se rassurent, je souhaite également toujours appliquer leurs conseils et particulièrement les derniers qu'ils m'ont prodigués avant mon départ pour le Japon.

Par l'intermédiaire de l'ANR Nanodiellipso, j'ai eu l'opportunité d'être inclus dans un travail collaboratif multi-laboratoires. Je remercie toutes les personnes de ce projet. Elles ont contribué d'une manière importante à mon travail. Je remercie Marc Warenghem de UCCS¹ de m'avoir accueilli durant ma thèse, ainsi que de m'avoir prodigué ses conseils et son aide. Je remercie également Yves Borensztein de l'INSP² de m'avoir fourni son expertise et ces conseils. Je remercie Michel Stchakovsky, Denis Cattelan et Patrick Chapon de chez Horiba Scientific pour m'avoir guidé dans l'utilisation de l'ellipsomètre et donné leurs conseils. À eux, viennent se joindre mes remerciements pour Jean-François Bach et Jean-François Henninot de l'UCCS ainsi que pour Emmanuelle Lacaze et Bruno Gallas de l'INSP. Enfin, je n'oublie pas non plus l'apport de tous leurs post-doctorants et thésards.

J'ai également eu le plaisir de pouvoir travailler avec le LOF³. J'y remercie particulièrement Jacques Leng, Roman Kötitz et Jean Baptiste Salmon pour leur aide et leurs conseils.

Au sein du CRPP nombre de personnes m'ont aidé pour mes expérimentations. Parmi eux, les contributions de Mbolotiana Rajaoarivelo pour les nanoparticules d'or et celles de Hassan Saadaoui pour les images de microscopie furent certainement les plus importantes. Je tiens à chaleureusement

1. Unité de Catalyse et de Chimie du Solide

2. Institut des Nanosciences de Paris

3. Laboratoire du Futur

les remercier pour leur disponibilité ainsi que pour tout le temps qu'ils ont passé. Cela m'a assurément permis de me concentrer sur d'autres aspects essentiels de ma thèse.

Mais je n'oublierai pas non plus le temps qui m'a été accordé par beaucoup d'autres personnes. Sans y mettre d'ordre particulier, je remercie : Isabelle Ly qui m'a permis entre autre d'accéder à une technique de pointe ; Wilfrid Neri qui m'a conseillé et aidé dans une tentative d'exploration d'une nouvelle voie ; Ahmed Bentaleb qui a permis de garder en état de marche des appareillages essentiels à ma thèse, Maryse Maugey qui m'a aidé à de nombreuses reprises à trouver les matériels dont j'avais besoin. J'y ajouterais l'aide constante qui m'a été fourni par les différentes cellules que comporte le laboratoire : l'atelier avec Philippe Barboteau, Emmanuel Texier et Jean-Yves Juanico ; Anne Facq, Sandrine Maillat, Philippe Hortolland et Jean-Luc Laborde du service informatique qui m'ont fourni les outils indispensables au bon déroulement de mon travail ; le bâtiment avec Lionel Chevalier et Stephane Bechemin qui m'avaient refait un laboratoire tout neuf ; et encore une fois, l'ensemble des personnels du CRPP puisqu'à un moment ou un autre, une aide m'a été fournie par un de ses membres.

Je ne peux pas non plus oublier l'aide qui m'a été fourni par l'équipe Composites Auto-assemblés et Métamatériaux au sein duquel j'ai réalisé ma thèse. Je remercie Philippe Barois pour les soutiens qu'il a apporté aux différents projets menés par l'équipe. Je le remercie également, ainsi que Clémence Tallet et Ludivine Malassis pour leur aide répétée sur la réflectivité des rayons X. Zhiqiang pour m'avoir fourni de ses échantillons. Bien entendu, je remercie les théoriciens, Alessandro Veltri, Sylvain Lannebère, Olivier Merchiers, Vitaliy Pustovit et José María Rico García pour leur patience (et c'est bien le bon mot) lorsqu'ils ont tenté de m'insuffler un peu de physique. Je donnerais une mention toute particulièrement à Olivier ; son travail représente une contribution importante dans mes résultats (peut être un euphémisme d'ailleurs), ce qui je sais, lui mettait une pression de travail supplémentaire : "Olivier, tu dois te sentir soulagé depuis mon départ ?" Je dois dire qu'il a toujours su m'expliquer calmement et posément bon nombre de problématiques. C'est aussi quelqu'un que j'apprécie sur le plan personnel et c'était pour moi un vrai plaisir de travailler avec lui (Olivier, je te vois déjà en train de trouver ces quelques phrases trop émotionnelles...). Encore une fois je le répète, toute l'équipe m'a été d'une grande aide, je tiens à chaleureusement les en remercier.

Et puis une thèse, c'est aussi une vie de tous les jours au laboratoire. Celle que j'ai eu au CRPP a permis de rendre l'environnement de travail plus agréable. Pendant les trois années qui se sont écoulées au CRPP et sur Bordeaux d'une manière générale, j'ai pu faire de nombreuses rencontres, et même la plus importante de ma vie. Les quelques lignes qui vont suivre sont là pour évoquer cette vie. Elles ressemblent probablement plus à une auto-préface qu'à des remerciements classique, mais il m'a semblé nécessaire de les écrire ainsi.

Je commencerais par un élément indissociable du laboratoire : le café. Cette substance noire, qui est indispensable au bon fonctionnement neuronal, j'ai eu le plaisir de la partager pendant ces trois années avec Hélène. On notera qu'un changement de café a bien failli être fatale à notre productivité (ceci dit en passant, je recommande à tout le monde d'acheter le café petit déjeuner de la marque repère de chez E.Leclerc).

La "cave" comme elle est appelé dans le milieu, a représenté mon principal lieu de travail. Tous ceux qui y ont été présents, ont aidé à créer une atmosphère plaisante, et à faire en sorte que le moral des troupes soit toujours bon. Dans la catégorie de la bonne humeur j'y distinguerais entre autres Andy,

Mélanie, Damien et Igor. J'ai pu partager quelques lubies geekétique avec cette première, tandis que ce dernier, grâce à sa bonne humeur imperturbable, a constitué un très bon compagnon de soirée tardive et de semaine à rallonge au laboratoire.

N'ayant certainement pas la même bonhomie mais assurément sympathiques, Gaétane, Clémence, et Frédéric, furent également un grand plaisir à côtoyer. Malgré ma constante tyrannie, je crois (le bon mot serait "espère") avoir laissé un bon souvenir à mes collègues de bureau, Paranthap et Octavian. Je regrette toutefois que nous n'ayons jamais pu cueillir de tomates.

Il ne faudra pas non plus que j'oublie de remercier mes autres compagnons de souper : Emilie, Ludivine, et Julien. Au passage, je ne voudrais pas oublier de remercier la mère de Julien pour ses délicieux gâteaux de Noël. Il y a aussi tous ces gens que j'ai pu côtoyer et qui sont depuis partis : Nabila (non, je ne t'avais pas oubliée), Olivier et son stagiaire, Antonin, Camilo, Otmane pour ne citer que eux....

Dans ce lot de non-permanents (puisque le monde est ainsi divisé) je mettrais quand même quelques mentions spéciales à Mbolo, Ahmed, Wilfrid, Carlos, Joanna, Hassan, Nadine, et Jean-Luc avec qui j'ai eu le plaisir de converser du monde à de nombreuses reprises. Même si j'ai eu beaucoup moins l'occasion de converser avec eux, je tiens à remercier mes voisins de laboratoire que sont Marie-France Achard et Béatrice Agricole, avec qui j'ai eu le plaisir d'échanger quelques conversations.

Je ne pourrais également pas oublier tous les gens qui ont participé à ma vie extra-laboratoire. Je commencerais avec ceux que j'ai rencontré lorsque je suis arrivé sur Bordeaux et qui m'ont enseigné l'anglais (et je dois les remercier pour ça) Paula, Andreas, Bernhard, Deniz, Hongfeng et Ren Wei. Je remercie encore une fois Olivier (décidément!), Sylvain, et Alessandro, auxquels j'ajouterais Katérina, Victoria, Dalice, Remi et Diégo. Ce fut un véritable plaisir de partager ces moments avec vous. J'ajouterais également les différentes personnes avec qui j'ai vécu et qui se sont succédé dans ma colocation : Pauline, Claire, Marie, Lise, François le français, Romain, Simon, et Jim. Mais il y a également tous ceux que j'ai rencontrés au gré des "pique-niques" et "dîners" Lucille, Marie Dumont, Marion, Delphine, Clémence, Sarah, Henry, Florent, David, ou encore Alain. J'en oublie encore un bon nombre mais la mémoire des noms n'a jamais été (entre autres) un de mes points forts.

Si jusqu'à maintenant, je n'ai cité que les personnes du présent Bordelais, je me dois de remercier ceux qui m'entourent depuis quelques années maintenant : je dois reconnaître toute l'amitié que j'ai pour Alice et Yannick, Anne, Mathias, Nicolas, Peio, Mathieu, Fabien que j'ai rencontré durant mes années universitaires. Depuis ces années, nous en avons fait du chemin mesdemoiselles et messieurs ! Et puis, j'y joindrais également Frédéric et Guillaume, avec qui maintenant j'ai juste assez de doigts pour compter les années nous séparant de nos premières tartiflettes. J'espère bien vous voir tous au Japon !

Dans ce lot (ou liste si vous préférez) de remerciements, il y a un groupe de personnes que je mettrais à part. Si la thèse ne représente pas une fin en soi, elle constitue un accomplissement dans un cursus universitaire. Elle permet de clore le cycle "estudiantin" et de commencer à entrevoir une vie plus établie. Si atteindre ce stade m'a été possible, c'est bien grâce et avec l'aide de ma famille. Mes parents tout d'abord, Anne et Jean, à qui je dois dire que j'ai toujours apprécié qu'ils n'essayent pas de pousser dans une quelconque direction (pas certain que s'ils avaient voulu, ils auraient réussi). Pour leur soutien indéfectible durant toutes ces années, je les remercie très sincèrement. Et puis il y a ma soeur et mon frère, Céline et Antoine, auxquels je n'oublierai pas de joindre leurs moitiés respectives Jonathan et Carole. Je les remercie de m'avoir supporté (ou peut être préféreront-ils utiliser le mot "subi") pendant

toutes ces années. Je sais que vous n'avez pas eu le choix et c'est bien pour ça que je reconnais à leur juste valeur tous vos efforts ! Ceci dit en passant, c'est un plaisir de vous avoir tous dans la famille. Enfin bien qu'elle soit venue sur le tard (et je sais que ce n'est pas sa faute), la petite Charlize mérite bien des remerciements : agrandir une famille n'est pas le moindre des faits.

Enfin je terminerai par mon remerciement personnel le plus important : celui que je dois à Ie-Rang. Elle a su m'épauler, et me supporter depuis que nous nous connaissons, et cela fût probablement encore plus vrai pendant la période de rédaction de ce mémoire. Pour tout ça, et pour ce que tu es, je te remercie très sincèrement.

Que ce soit du point de vue de la longueur, du style ou encore de l'orthographe, j'espère que ces quelques lignes ne vous auront pas rebuté. À présent, je vous invite à la lecture de mon mémoire de thèse. Et par la même occasion, je vous souhaite une bonne lecture, en vous remerciant vous, lecteurs, pour avoir pris le temps de regarder ces quelques feuilles qui m'ont pris tant de temps à écrire.

Table des matières

Introduction générale	1
I Contexte et état de l'art	3
I.1 Propriétés optiques des milieux nanocomposites : milieux effectifs	3
I.2 Métamatériaux	6
I.2.1 Définition d'un métamatériau	6
I.2.2 Lithographie	8
I.2.3 Métamatériaux pour le domaine visible - Infrarouge	8
I.2.4 Méthodes physico-chimiques	10
I.2.4.a Nanoparticules	10
I.2.4.b Auto-assemblage	10
I.3 Relation entre structure et propriétés optiques	11
I.3.1 Les propriétés optiques comme outils de détermination de la nanostructure . . .	11
I.3.2 Systèmes bidimensionnels et tridimensionnels	12
II Notions théoriques	15
II.1 Optique des matériaux	15
II.1.1 Indice optique, permittivité et perméabilité d'un milieu	15
II.1.1.a Permittivité électrique et perméabilité magnétique	15
II.1.1.b Indice optique	17
II.1.2 États de polarisation de la lumière	18
II.1.3 Origine microscopique de l'indice de réfraction	19
II.1.4 Fonction de dispersion des matériaux	20
II.1.4.a Matériaux diélectriques	20
i) Modèle de Lorentz (l)	20
ii) Modèles de Forouhi et Bloomer et <i>New Amorphous</i>	22
II.1.4.b Métaux	23
II.2 Polarisabilité d'une nanoparticule et résonance plasmon	25
II.2.1 Polarisabilité d'une particule dans un milieu infini	25
II.2.2 Résonance de plasmon d'une nanoparticule	26
II.2.3 Polarisabilité d'une nanoparticule à proximité d'une surface	27
II.3 Propriétés optiques des milieux composites : loi de Maxwell-Garnett	28
II.3.1 Formule de Clausius-Mossotti	28
II.3.2 Loi de mélange de Maxwell-Garnett (MG)	29
II.4 Optique des milieux multicouches	30
II.4.1 Réfraction de la lumière : loi de Snell-Descartes	30
II.4.2 Plan d'incidence et polarisations <i>p</i> et <i>s</i>	30
II.4.3 Intensité lumineuse	32
II.4.4 Interférences optiques	32

III Techniques expérimentales	37
III.1 Spectrophotométrie	37
III.2 Ellipsométrie spectroscopique	39
III.2.1 Aspects généraux	39
III.2.2 Détermination expérimentale des propriétés optiques	40
III.2.2.a Matériaux massifs	40
III.2.2.b Matériaux multicouches	41
III.2.3 Montage d'ellipsométrie spectroscopique et ses composants	44
III.2.3.a Ellipsométrie spectroscopique	44
III.2.3.b Polariseur et analyseur	45
III.2.3.c Modulateur photoélastique	45
III.2.4 Représentation de Jones	46
III.2.5 La mesure en ellipsométrie à modulation de phase	48
III.2.6 Méthodologie d'analyse et extraction des constantes optiques	49
III.2.7 Description technique de l'appareil	49
III.2.8 Méthodologie de mesure sur substrat de verre	50
III.3 Techniques structurales	51
III.3.1 La microscopie électronique en transmission (TEM)	51
III.3.2 La microscopie à force atomique (AFM)	52
III.3.3 La réflectivité des rayons X (RRX)	54
IV Système étudié et méthodes de fabrication	57
IV.1 Objectifs	57
IV.2 Nanoparticules d'or	58
IV.2.1 Synthèse des nanoparticules d'or	58
IV.2.2 Étude des nanoparticules d'or	59
IV.2.2.a Microscopie électronique en transmission (TEM) sur nanoparticules d'or	59
IV.2.2.b Microscopie à force atomique (AFM) sur nanoparticules d'or	59
IV.2.2.c Diffusion des rayons X aux petits angles sur nanoparticules d'or	61
IV.2.3 Propriétés optiques de suspensions de nanoparticules d'or	62
IV.2.3.a Modification du modèle de Drude pour les nanoparticules	62
IV.2.3.b Spectrophotométrie sur suspension de nanoparticules	64
IV.3 La matrice poly(alcool vinylique) (PVA) et sa mise en forme	66
IV.3.1 Le spin-coating	66
IV.3.2 Synthèse du poly(alcool vinylique)	66
IV.3.3 Fabrication de film de PVA par spin-coating	67
IV.3.4 Étude des films de PVA	68
IV.3.4.a Étude structurale des films de PVA par AFM	68
IV.3.4.b Étude optique des films de PVA par ellipsométrie	69
IV.4 Abaque : formulation des films	70
IV.5 Travaux préparatoires	73
V Films tridimensionnels	75
V.1 Échantillons tridimensionnels	75
V.2 Étude structurale	77

V.2.1	Imagerie par microscopie à force atomique (AFM)	77
V.2.2	Mesure d'épaisseur	79
V.2.2.a	Mesure d'épaisseur par AFM	79
V.2.2.b	Mesure d'épaisseur par réflectivité des rayons X	80
V.2.3	Mesure de la composition atomique par "Glow Discharge"	81
V.3	Étude optique par spectrophotométrie	83
V.3.1	Spectrophotométrie classique	83
V.3.2	Spectrophotométrie résolue spatialement	85
V.4	Mesure d'indice optique par ellipsométrie	87
V.4.1	Mesure ellipsométrique	87
V.4.2	Extraction d'indices optiques par ellipsométrie	87
V.5	Comparaison des résultats expérimentaux avec les modèles théoriques	95
V.5.1	Modèle de Maxwell-Garnett (MG)	95
V.5.1.a	Modèle MG avec confinement électronique	95
V.5.1.b	Comparaison avec les mesures	96
V.5.1.c	Polydispersité en taille	99
V.5.2	Modélisation de la nanoagrégation	100
V.5.2.a	Variété des nanoagrégats envisageables	100
V.5.2.b	Polarisabilité d'un ellipsoïde	100
V.5.2.c	Loi de mélange et permittivité effective pour les inclusions ellipsoïdales	102
V.5.2.d	Comparaison entre les mesures expérimentales et le modèle de nanoagrégation	104
V.5.2.e	Interprétation des résultats du modèle de nanoagrégation	109
V.6	Échantillons multicouches très concentrés	109
V.6.1	Principe de fabrication	109
V.6.2	Étude de la structure	110
V.6.3	Mesure optique sur matériaux tridimensionnels multicouches	111
VI	Films bidimensionnels	121
VI.1	Monocouches obtenues par spin-coating	121
VI.1.1	Étude structurale	121
VI.1.2	Étude spectrophotométrique	124
VI.1.3	Étude ellipsométrique	125
VI.1.3.a	Extraction des indices optiques des monocouches par ellipsométrie	125
VI.1.3.b	Section efficace d'extinction	130
VI.2	Monocouches de nanoparticules déposées par Layer-by-Layer (LbL)	132
VI.2.1	Description de la technique de dépôt	132
VI.2.2	Description structurale	133
VI.2.3	Étude optique par ellipsométrie	134
	Conclusion générale	141
	Bibliographie	145

Introduction générale

Les années récentes ont connu un développement spectaculaire des matériaux nanostructurés, en raison du progrès des techniques de fabrication, aussi bien par les approches dites "descendantes" (top-down), associées aux techniques nanolithographiques modernes, que par les approches "montantes" (bottom-up), mettant en jeu les procédés issus de la nanochimie et de l'auto-assemblage. Dans cette classe de matériaux nouveaux, on peut distinguer les métamatériaux optiques, nanocomposites artificiels aux propriétés électromagnétiques inhabituelles, voire inouïes (magnétisme artificiel, valeurs extrêmes de la permittivité, super-résolution, etc.). Ces propriétés sont obtenues en combinant dans le matériau des nanorésonateurs appropriés, arrangés dans des structures bi- ou tri-dimensionnelles.

L'équipe du Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP) au sein de laquelle ce travail de thèse a été mené consacre ses efforts à développer la fabrication de tels (méta) matériaux par voie de synthèse chimique de nanoparticules, de formes et de nature variées, qui peuvent être ensuite soit organisées en structures denses à l'aide de procédés semi-dirigés, soit dans des matrices auto-assemblées jouant le rôle de patrons, donnant ainsi naissance à des structures nanocomposites.

Pour l'ensemble de ces composites nanostructurés à visée optique, le design et le développement de dispositifs efficaces dépendent évidemment de la bonne compréhension de la relation entre la nanostructure mise en place et les propriétés optiques effectivement observées. Une des méthodes d'analyse de choix pour ces propriétés optiques pourrait être l'ellipsométrie spectroscopique ; cette technique puissante, extrêmement sensible, a fait ses preuves dans le domaine de la caractérisation optique de films minces de natures variées et est couramment utilisée pour le contrôle des substrats dans l'industrie des semi-conducteurs.

Cependant, l'état de l'art actuel des connaissances en ellipsométrie concernant les milieux nanostructurés pose un certain nombre de questions, notamment la validité de l'utilisation des modèles effectifs entrant dans les analyses, qui permettent de considérer le milieu composite comme homogène lorsque la longueur d'onde illuminant le système est beaucoup plus grande que la taille des nano-objets impliqués. C'est ainsi l'exploration de cette relation entre nanostructure et propriétés optiques et son analyse à travers l'ellipsométrie spectroscopique, qui a formé le fil conducteur de notre travaux de thèse. Ces recherches se sont inscrites dans le cadre du projet Nanodiellipso, soutenu par l'Agence Nationale de la Recherche, associant le CRPP, l'Université d'Artois, l'Institut des Nanosciences de Paris et le fabricant d'ellipsomètres Horiba-Jobin-Yvon.

Nous avons considéré pour nos travaux le cas le plus simple de milieu nanostructuré que l'on puisse obtenir par voie chimique : des nanoparticules sphériques dispersées aléatoirement dans un milieu-hôte isotrope. La méthode de fabrication que nous utilisons consiste dans le spin-coating d'un mélange de polymère et de solutions de NP et permet d'obtenir des films sur un substrat de verre ou de silicium, d'épaisseur variable contrôlée, dans une gamme allant de la monocouche de nanoparticules ("bidimensionnels") jusqu'à des films épais ("tridimensionnels").

Dans le chapitre 1 de ce mémoire de thèse, nous présentons le contexte et l'état de l'art antérieur à notre travail, sur les nanocomposites et leurs propriétés effectives, sur les métamatériaux, ainsi que sur la synthèse de nanoparticules métalliques et l'auto-assemblage. Dans le chapitre 2, nous rappelons les connaissances théoriques essentielles permettant de mesurer, analyser et interpréter les mesures des propriétés optiques sur nos échantillons, en commençant par l'optique générale des matériaux, avant d'abor-

der les spécificités de l'optique des matériaux composites qui nous intéresse plus particulièrement. Dans le chapitre 3, nous présentons les techniques expérimentales mises en œuvre, à la fois sur les aspects structuraux et sur les aspects optiques, particulièrement la technique centrale de nos travaux qu'est l'ellipsométrie spectroscopique.

Dans le chapitre 4, nous présentons le système de polymère et nanoparticules que nous avons étudié ainsi que la méthodologie de fabrication des échantillons que nous avons mise au point. Le chapitre 5 est consacré à l'étude des films nanocomposites épais, tridimensionnels, dont l'épaisseur est plusieurs fois la taille des nanoparticules incluses dans le film. Après l'étude de leurs caractéristiques structurales, nous mesurons leurs propriétés optiques par spectrophotométrie et ellipsométrie et interprétons les résultats obtenus en termes de milieu effectif. Dans le chapitre 6, nous abordons l'autre cas-limite des films fins, qui ne comportent qu'une seule monocouche de nanoparticules posée sur le substrat. Après une étude structurale, les propriétés optiques de ces monocouches sont mesurées, et analysées en cherchant à comprendre les effets de taille finie associés à la bidimensionnalité du système.

Contexte et état de l'art

Sommaire

I.1 Propriétés optiques des milieux nanocomposites : milieux effectifs	3
I.2 Métamatériaux	6
I.2.1 Définition d'un métamatériau	6
I.2.2 Lithographie	8
I.2.3 Métamatériaux pour le domaine visible - Infrarouge	8
I.2.4 Méthodes physico-chimiques	10
I.2.4.a Nanoparticules	10
I.2.4.b Auto-assemblage	10
I.3 Relation entre structure et propriétés optiques	11
I.3.1 Les propriétés optiques comme outils de détermination de la nanostructure	11
I.3.2 Systèmes bidimensionnels et tridimensionnels	12

Préambule

Dans ce travail de thèse, nous nous intéressons au lien entre la structure de matériaux nanocomposites et leur propriétés optiques, c'est-à-dire leur réponse à un champ électromagnétique incident. Les ondes électromagnétiques sont omniprésentes dans notre quotidien et regroupent un large domaine d'applications (figure I.1). Ici nous nous sommes focalisés sur la gamme spectrale du visible, dont les longueurs d'onde sont comprises entre 380 et 765nm. Dans ce mémoire seront présentés la fabrication de matériaux, leur étude structurale et optique et enfin la confrontation entre les données expérimentales obtenues et des modèles théoriques. On commence tout d'abord, ici en établissant le contexte de notre travail et la problématique que nous avons choisi de développer.

I.1 Propriétés optiques des milieux nanocomposites : milieux effectifs

Des vitraux aux nanoparticules métalliques. Les propriétés optiques de suspensions de particules métalliques sont connues depuis longtemps. Elles sont présentes dans les cathédrales européennes les plus anciennes ainsi que dans certaines reliques. Les verriers du Moyen-Age les utilisaient pour donner aux verres les couleurs les plus variées. La coupe de Lycurgus (voir figure I.2¹) en est un bon exemple. Conservée au British Museum, sa coloration originale l'a rendue célèbre : éclairée de l'extérieur, elle apparaît comme opaque et verte (figure I.2a.), mais lorsqu'elle est illuminée de l'intérieur sa couleur est rosée (figure I.2b.). Cette coloration par un métal est différente du comportement d'un pigment classique.

1. Photos mises gracieusement à disposition par le British Museum. ©Trustees of the British Museum

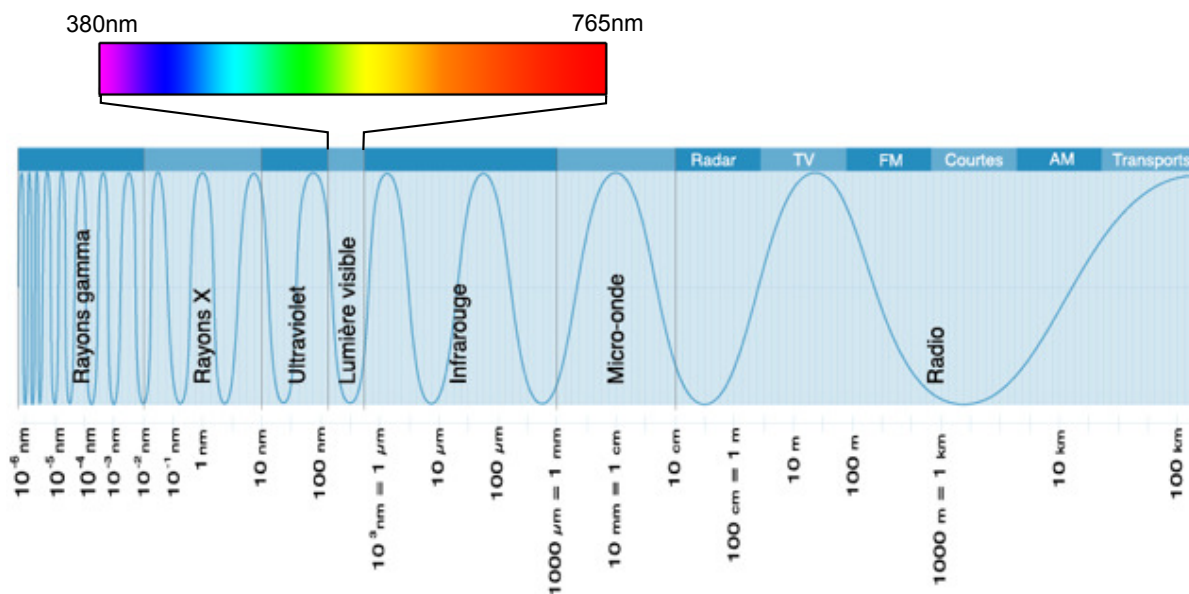


FIGURE I.1 – Spectre électromagnétique (source : <http://www.astro-canada.ca/fr/a3400.html>).

Ces derniers présentent la même couleur sous forme massive qu'en solution. Malgré cette couleur énigmatique, il fallut attendre les travaux de Faraday [1] pour que la communauté scientifique s'y intéresse. Celui-ci observa que les suspensions colloïdales d'or étaient disponibles en différentes couleurs, ce qu'il attribua aux différentes tailles. La préparation de suspensions bleues était possible à partir de suspensions rouges mais pas l'inverse. De cette observation, il déduisit que les particules dans la suspension rouge sont plus petites que celles de la suspension bleue. Plus tard, Kircner et Zsigmondy [2] préparèrent des composites d'or et de gélatine dont la couleur change du rouge au bleu en fonction du taux de gonflement en eau. Cela suggère que la couleur est influencée par la distance intra-particules. Durant la même période, Maxwell Garnett [3, 4] expliqua l'origine de ces changements de couleurs. Il montra théoriquement qu'un hybride constitué de nanoparticules métalliques dipolaires (et donc de petite taille), immergées dans une solution diélectrique, présente des propriétés optiques différentes de la simple addition de chacun des deux composés pris séparément. Ce mélange de composants est décrit comme un milieu effectif ayant des propriétés optiques effectives qui dépendent des propriétés optiques du matériau constituant les particules, des propriétés optiques de la solution diélectrique, et de la fraction volumique en nanoparticules. Sa théorie rend compte du changement de couleur en fonction de l'environnement des particules ainsi que de la fraction volumique en nanoparticules. Les spectres de composites métal-verre ont été publiés autour des années 1900 [4, 5]. Il a été trouvé que le maximum d'absorption se situe entre 525 – 536nm et que la loi de Beer-Lambert est observée [6]. Plus tard, vers 1910, Mie a mesuré les quantités diffusées et absorbées d'intensité lumineuse de suspensions de particules [7, 8, 9, 10]. Il trouva que pour des particules en dessous de 50nm de diamètre, les pertes de lumière étaient dominées par de l'absorption. Il montra également que dans le cas de particules plus grosses, la diffusion est plus importante [11]. Il présenta une solution aux équations de Maxwell qui décrit le spectre d'extinction² pour des petites particules [12, 13]. Cette théorie est largement utilisée depuis lors pour décrire les systèmes comportant des nanoparticules sphériques.

2. extinction=absorption + diffusion



FIGURE I.2 – Coupe de Lycurgus éclairée a. de l'extérieur et b. de l'intérieur(à droite).

Nanocomposite polymère - nanoparticules On trouve dans la littérature le premier exemple de fabrication de nanocomposites polymère-nanoparticules autour de 1835. En solution aqueuse, un sel d'or est réduit en présence d'une gomme arabique, puis le tout est précipité par de l'éthanol. Plus tard, vers 1900, il est reporté la fabrication de nanocomposites polymères uniaxiaux [14, 15]. L'orientation uniaxiale des particules était indiquée par le comportement dichroïque de l'échantillon correspondant, c'est-à-dire que la couleur changeait selon la polarisation de la lumière incidente.

En 1910, Kolbe [16] montra pour la première fois que ces échantillons contenaient l'élément sous forme de matériaux métallique et non pas atomique ou ionique. Par la suite, d'autres procédés furent mis au point pour la fabrication de matériaux dichroïques nanocomposites. On peut citer entre autre des films étirés de poly(alcool vinylique) et d'or, d'argent ou mercure [17, 18, 19, 20, 21] dont les spectres ont été mesurés [22]. Il a été trouvé que le dichroïsme dépendait fortement de l'élément employé. Il est supposé que le dichroïsme provient de l'arrangement de petites particules ou bien de la polycristallinité de particules bâtonnets. Plus récemment, il a été reporté la fabrication de films composites fabriquées par la polymérisation plasma [23, 24]. Dans ce cas, la croissance des particules se fait en même temps que la polymérisation de la matrice.

Les propriétés optiques de milieux composites sont étudiées à travers celle de la polarisabilité des particules. La plupart des études sur les propriétés optiques de particules sont réalisées par spectrophotométrie, sur de larges ensembles de particules [11, 25, 13], comme des suspensions de particules. La mesure est celle de la section efficace d'extinction σ_{ext} des particules. σ_{ext} traduit l'extinction lumineuse du faisceau dû à une particule. L'extinction lumineuse correspond à la somme des contributions de l'absorption lumineuse et de la diffusion lumineuse de la particule. Pour des particules beaucoup plus petites que la longueur d'onde, la diffusion est négligeable, et alors l'extinction lumineuse est dominée par l'absorption. Ainsi, dans ce cas il suffit de mesurer le spectre d'absorbance de la suspension de particules. Le calcul de σ_{ext} est très bien documenté. Dans leur livre sur la diffusion des particules, Bohren et Huffman [13] présentent les calculs de σ_{ext} pour de grandes variétés de particules : sphère, ellipsoïde, bâtonnet etc... Les progrès techniques ont permis l'émergence d'études des propriétés optiques sur des particules individuelles [26, 27, 28]. Pour faire face à des systèmes de plus en plus complexes, les théories classiques ont dû évoluer. Elles ont été modifiées pour prendre en compte les

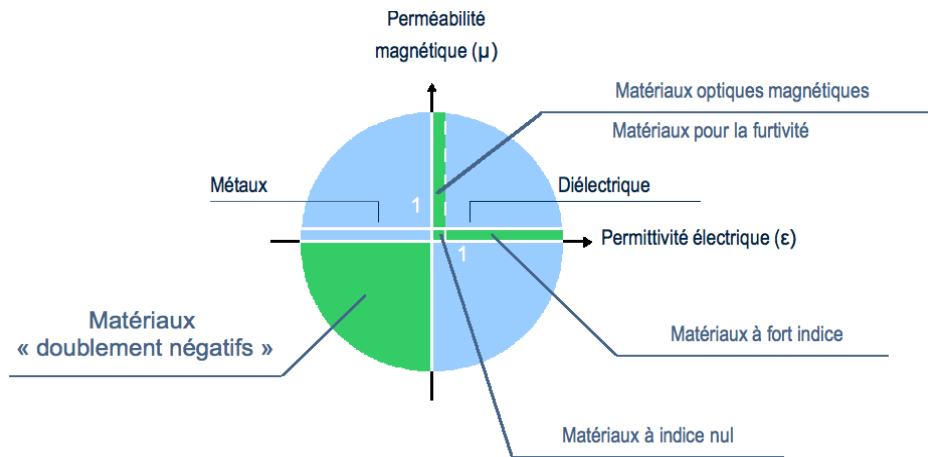


FIGURE I.3 – schéma représentant les propriétés électromagnétiques des matériaux naturels et des métamatériaux .

effets de taille, de forme mais également ceux de l'environnement diélectrique [29].

Lorsqu'on s'intéresse à l'indice optique d'un matériau nanocomposite, il est nécessaire d'utiliser une loi de mélange, qui décrit le nanocomposite comme un milieu effectif avec des propriétés optiques effectives. Les théories habituellement employées sont celles de Maxwell-Garnett [3, 4] et celle de Bruggeman [30]. Leur utilisation est restreinte aux systèmes où les particules sont beaucoup plus petites que la longueur d'onde. Ces théories décrivent le matériau composite comme un milieu effectif dont les propriétés optiques peuvent être décrites par celles de chaque matériau le constituant et par leurs fractions volumiques. La théorie de Maxwell-Garnett MG considère des inclusions d'un matériau noyées dans un autre matériau, tandis que la théorie de Bruggeman [30] (BG) considère qu'il y a parité de quantités entre les matériaux. Ainsi, ces deux modèles ont des domaines d'application différents : MG pour les milieux dilués d'inclusions et BG pour les milieux très denses en inclusions.

I.2 Métamatériaux

I.2.1 Définition d'un métamatériau

L'intérêt pour la compréhension des propriétés électromagnétiques effectives des matériaux a considérablement grandi ces dernières années. Cette tendance a été fortement entraînée par la recherche depuis quelques années de matériaux composites aux propriétés non conventionnelles : les métamatériaux. En 1968 Veselago [31] publia un article théorique dans lequel il décrit le comportement d'une onde électromagnétique se propageant dans un milieu doublement négatif, c'est à dire possédant une permittivité électrique ϵ et une perméabilité magnétique μ négative. Il conclut que ces matériaux peuvent être décrit par les équations de Maxwell et il les nomma "main gauche" en référence à la configuration que prennent les vecteurs d'onde k et de champs électrique E et magnétique B ³. S'il montra que ces matériaux pourraient être intéressants, il n'en resta pas moins que leur existence était hypothétique du fait de leur absence à l'état naturel. En effet, à l'état naturel, la partie négative de ϵ peut être générée par un matériau métallique, mais ce n'est pas le cas pour la perméabilité magnétique μ . Une trentaine d'années après le travail de Veselago, Pendry et al. [32] ont montré qu'un réseau d'objets non-magnétiques

3. Par opposition, un matériau où $\epsilon > 0$ et $\mu > 0$ sera appelé "main droite"

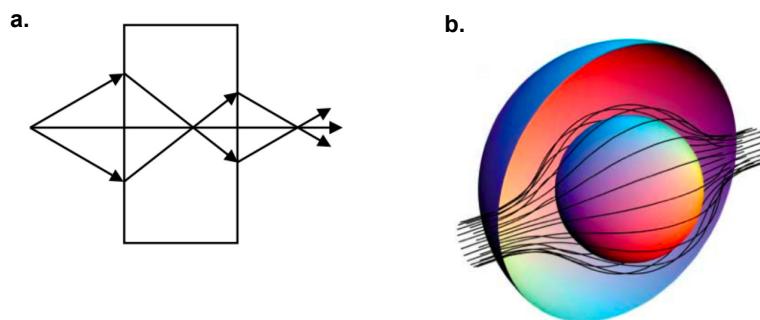


FIGURE I.4 – a. schéma des réfractions d'un faisceau traversant un matériau à indice de réfraction négatif : principe d'une superlentille [35] ; b : schéma de principe d'un bouclier d'invisibilité [36].

pouvait générer une réponse magnétique, ce qui ouvrit la voie à la fabrication des matériaux prédits par Veselago. D'abord initié dans le domaine des micro-ondes (figure I.1), le principe est de mettre en réseau des résonateurs sous la forme d'anneaux tronqués (en anglais "split-ring resonator" SRR), dont la taille est beaucoup plus petite que la longueur d'onde électromagnétique incidente. Lorsque cette dernière traverse le SRR suivant la normale, il entre en résonance ce qui a pour conséquence la formation d'un courant électrique circulaire et d'une réponse magnétique induite. Ainsi le matériau composite va générer artificiellement la composante magnétique, dans le sens où elle est induite par l'architecture du SRR et non pas par celle de sa structure moléculaire. Pour que l'effet soit maximisé, les résonateurs sont disposés en réseau. Peu de temps après, Smith et al. [33] fabriquèrent le premier matériau doublement négatif en combinant le réseau de Pendry et un réseau d'objets dont la permittivité électrique effective ϵ_{eff} est négative. Smith nomma un tel matériau "métamatériau"⁴, en référence au grec $\mu\epsilon\tau\alpha$ signifiant "au-delà de" évoquant le caractère *électromagnétiquement* non-naturel de ce matériau. Depuis, en une dizaine d'année, les métamatériaux ont connu un développement formidable et plusieurs définitions ont été données. Mais pour ma part, je m'arrêterai à celle récemment donnée par Cai et Shalaev [34], et qui me semble être un bon consensus entre toutes celles que j'ai pu lire. En voici une traduction :

"Un métamatériau est un matériau artificiellement structuré dans lequel les propriétés proviennent plus de la structure de l'unité que du matériau la constituant. Il est inhomogène à une échelle qui est beaucoup plus petite que la longueur d'onde à laquelle on s'intéresse, et sa réponse électromagnétique est exprimée par des termes de matériaux homogènes."

Je rajouterais toutefois, que ce matériau ne peut être trouvé à l'état naturel. Cette définition générale a l'avantage de couvrir également le domaine des métamatériaux acoustiques. Il est également à remarquer que les métamatériaux ne sont pas la seule classe de matériaux à faire appel à une structuration d'unités élémentaires : les cristaux photoniques en sont un autre exemple.

D'un point de vue pratique, ces matériaux sont prometteurs car ils permettent de contrôler le flux électromagnétique. En utilisant les paramètres ϵ et μ , le schéma de la figure I.3 décrit les différents types de propriétés électromagnétiques macroscopiques.

Lors de cette thèse, nous nous sommes intéressés exclusivement au domaine UV-visible-proche infrarouge. Dans ce cas, tous les matériaux naturels ont un μ constant qui vaut 1. En terme de permittivité,

4. La paternité du mot metamatériau n'est pas bien établie. Dans la littérature, il est clair que Smith fût le premier à employer ce terme. Toutefois plusieurs sources indiqueraient que Rodger M Walse l'utilisa non officiellement peu avant en 1999.

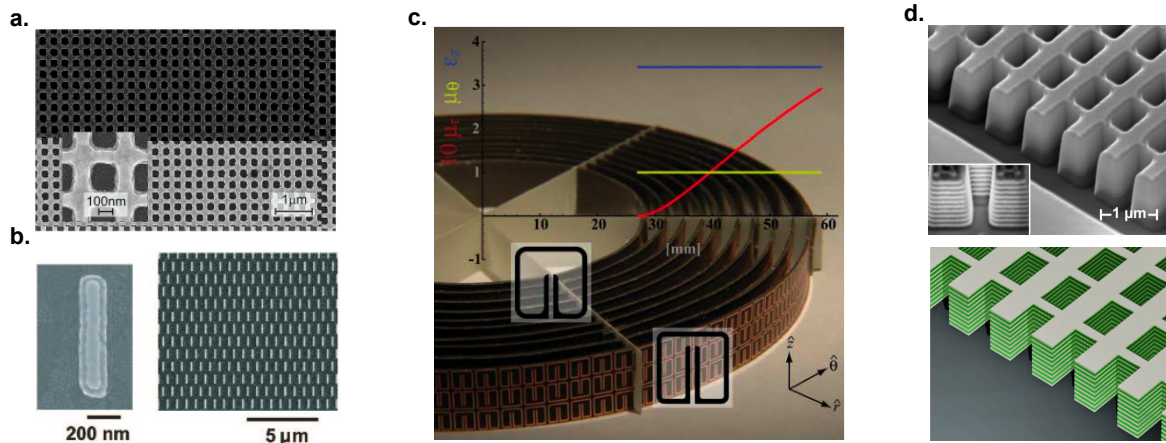


FIGURE I.5 – Mématériaux fabriqués par lithographie : a. 2D Dolling et al. [40] ; b. 2D Shalaev et al. [41] ; c. bouclier d'invisibilité [37] d : mématériau 3D [42]

pour les diélectriques $\varepsilon \geq 1$ et pour les métaux $\varepsilon < 0$. Il reste donc de larges domaines inaccessibles aux matériaux naturels : les mématériaux occupent ces domaines. Parmi les nombreuses applications envisagées, on peut citer les super-lentilles [35] (figures I.4.a), les matériaux pour la furtivité [36, 37] (figures I.4.b et I.5.c) ou encore des nanocircuits photoniques [38].

I.2.2 Lithographie

Historiquement les techniques de lithographie sont les techniques de prédilection pour la fabrication des mématériaux [33, 37, 39, 40] (figure I.5). Elles reposent sur la gravure de couches minces selon un patron qui est utilisé pour produire un matériau avec une forme spatiale définie. Le matériau est donc spatialement bidimensionnel. Cette technique est notamment largement utilisée dans l'industrie électronique pour fabriquer les microcircuits électroniques. Son principal avantage et ce pourquoi elle est devenue une technique si répandue dans le domaine des mématériaux, est qu'elle permet de contrôler précisément le dessin et l'organisation du motif choisi. Pour illustrer ses capacités, plusieurs exemples de mématériaux sont montrés en figure I.5.

Comme il a été expliqué précédemment (section I.2.1), les mématériaux ont d'abord été fabriqués dans le domaine des micro-ondes. Pour cela, des anneaux tronqués et des fils ont été immergés dans un milieu hôte, ce qui a permis de générer un matériau aux propriétés optiques effectives particulières [33].

I.2.3 Mématériaux pour le domaine visible - Infrarouge

Si on s'intéresse maintenant au domaine du proche infrarouge et du visible, concevoir de tel matériau fait face à plusieurs difficultés.

- Dans ce régime de fréquence, la perméabilité magnétique due au courant électrique dans le matériau tend à approcher celle de la perméabilité magnétique dans le vide μ_0 [43]. Il n'est plus possible d'utiliser les motifs des microondes pour générer une perméabilité magnétique artificielle.

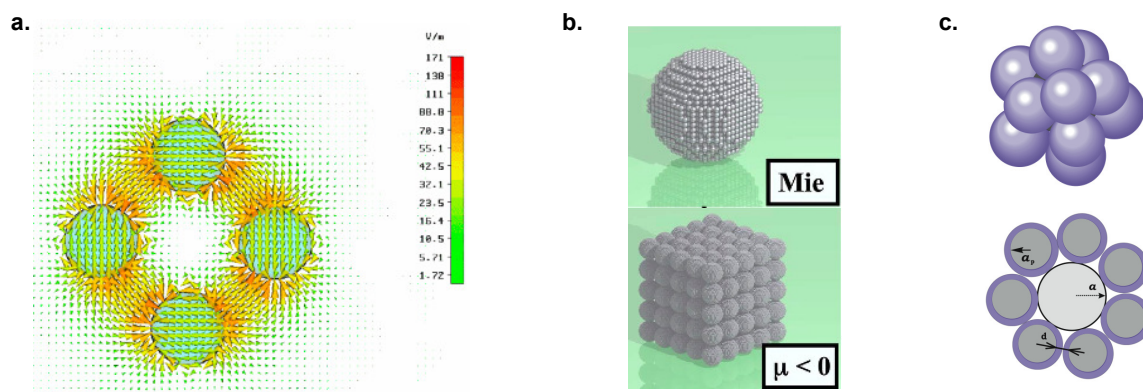


FIGURE I.6 – Métamatériaux utilisant des nanoparticules sphériques : a. l'anneau proposé par Alù [44] ; b. le méta-métamatériau imaginé par Rockstuhl [53] ; c. la framboise de Simovski [52] .

- Il est également important de considérer que la conductivité électrique d'un métal, qui est un paramètre très important aux fréquences micro-ondes, se comporte différemment lorsque la fréquence augmente, et ce particulièrement dans le proche infrarouge et le visible [44].

En considérant ces différents paramètres, de nouvelles idées ont été proposées pour fabriquer un matériau "main gauche" en utilisant les résonances plasmoniques de matériaux métalliques. On peut donner comme exemple le couplage de plasmons localisés entre des bâtonnets métalliques [45, 41, 46, 47] ou des cônes [39], un guide d'onde anisotrope [48], un SRR modifié dans l'IR [49], des structures périodiques d'inclusions se touchant [50] ou encore des défauts dans un cristal photonique [51].

Une approche différente, faisant appel à des nanoparticules, a été proposée par Alù et al. [44] et consiste à utiliser des nanoparticules disposées en anneaux pour générer artificiellement la réponse magnétique. Mais contrairement à la conduction électrique des SRR dans les micro-ondes, c'est la résonance plasmonique de chaque nanoparticule qui induit un mouvement circulaire du courant dans l'anneau. Ainsi, le paramètre important pour induire le moment dipolaire magnétique ne sera pas la taille de l'anneau, mais la fréquence de résonance des particules. Pour remédier à cet inconvénient, deux propositions différentes ont été faites. Sur le même principe que Alù, une autre proposition, par Simovski et al. [52], laisse entrevoir la possibilité d'un matériau optiquement isotrope. À la manière de celui de Alù, il utilise des nanoparticules, mais cette fois-ci disposées autour d'un noyau constitué d'une particule. Ainsi quelle que soit la direction incidente du faisceau électromagnétique, l'objet génère la même réponse. Enfin, sur un principe différent où il est utilisé les résonances de Mie, Rockstuhl et al. [53] développent le concept d'arrangement compact de clusters sphériques composés de nanoparticules métalliques. La réponse magnétique vient alors de résonance de Mie des objets. La réponse totale du matériau serait d'autant plus forte que l'ordre du réseau formé par les clusters est important.

Parmi ces dernières approches, les trois dernières ont été imaginées par leurs auteurs pour être réalisées par des méthodes de physico-chimie. Pour ce faire, on peut imaginer une stratégie en deux étapes, consistant en une première étape de synthèse des nanoparticules et une seconde étape d'assemblage.

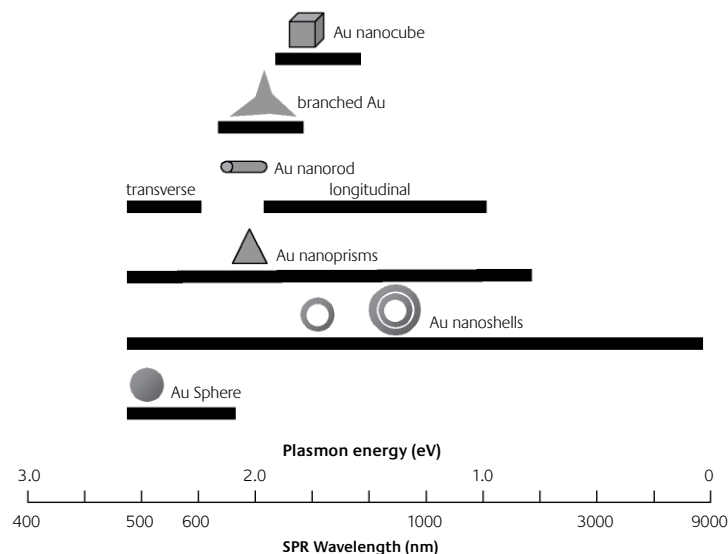


FIGURE I.7 – Fréquence de résonance plasmon en fonction de la morphologie [54].

I.2.4 Méthodes physico-chimiques

I.2.4.a Nanoparticules

La synthèse de nanoparticules est une activité qui a connu de nombreux développements ses dernières années, et des progrès significatifs en terme de contrôle de la forme, la nature chimique, la taille et la chimie de surface des nanoparticules. Quelques exemples sont données en figure I.8. Il est ainsi facile de comprendre tout l'intérêt des synthèses de particules dont peut bénéficier un domaine de recherche qui utilise des objets aux formes complexes et exotiques tel que les métamatériaux.

Les formes, tailles et compositions de particules qui ont été développées ces 20 dernières années sont extrêmement variées [54]. Les formes accessibles sont des bâtonnets courts ou longs [55, 56], des cubes [57], des nanocages [58], des écorces multi-concentriques [59], des prismes triangulaires [60, 61] ou bien des structures plus exotiques comme des capsules [60] ou même des nanocristaux à branches [62, 63]. Dans le cas de particules anisométriques, plusieurs bandes d'absorption peuvent être observées correspondant à leurs différents axes de symétrie [64, 65]. En figure I.7 sont représentées les gammes spectrales de résonance en fonction de la morphologie.

I.2.4.b Auto-assemblage

Par "auto-assemblage", on désigne la capacité qu'ont certains systèmes supramoléculaires à adopter spontanément une organisation bien définie. Les briques élémentaires de ces systèmes peuvent être des macromolécules (polymères), des nanoparticules, des assemblages de molécules (comme les micelles de surfactants). Elles s'assemblent spontanément sous l'effet de leurs interactions mutuelles, qui peuvent être électrostatiques ou stériques par exemple, moins fortes que des liaisons covalentes. Les structures générées présentent une organisation bien définie et, dans certains cas, de l'ordre à longue distance. Les tailles caractéristiques des structures sont typiquement de 1 à 100 fois les tailles moléculaires, ce qui les fait rentrer dans la catégorie de nanomatériaux. On peut citer les phases organisées de surfactants, les monocouches moléculaires aux interfaces, les cristaux colloïdaux, les copolymères à blocs (voir figure I.9). L'utilisation de l'auto-assemblage pour fabriquer des matériaux fonctionnels n'est pas nouvelle,

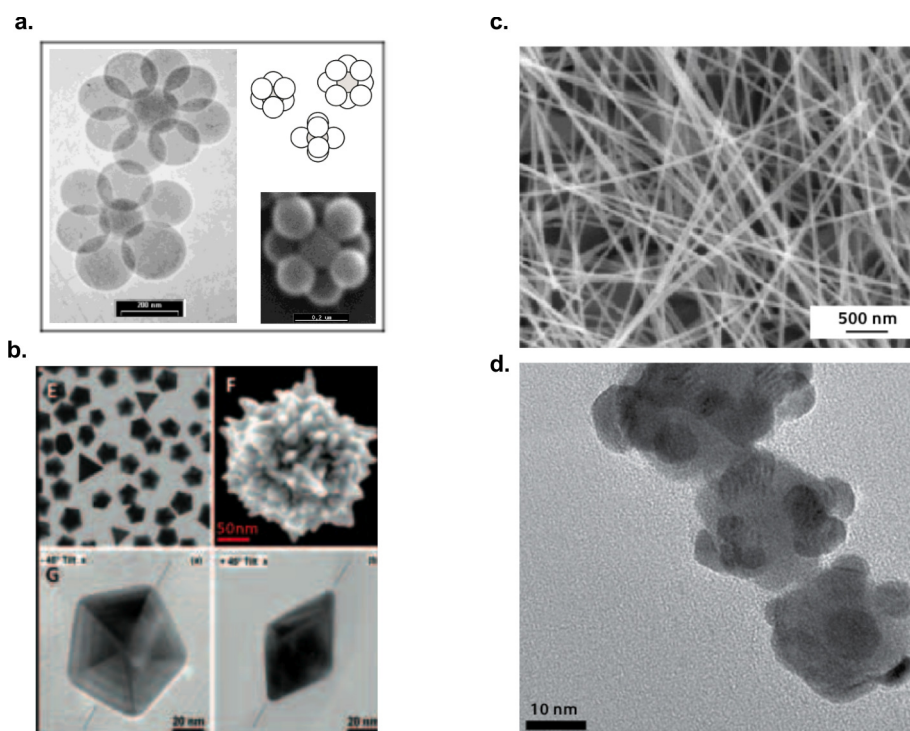


FIGURE I.8 – a. nanocluster daisy [66]; b : nanoparticules c : nanoparticules "file" d : Nanoparticules "framboise"

mais des opportunités nouvelles sont offertes par la combinaison de ces processus avec les propriétés de mieux en mieux contrôlées de nanoparticules [67]. Les avantages de méthodes de fabrication basées sur l'auto-assemblage sont principalement le fait de pouvoir assembler massivement un très grand nombre d'objets en parallèle et la nature spontanée (donc peu coûteuse) du processus. Parmi les inconvénients, on notera en particulier l'existence de défauts en grand nombre et de dispersion en taille dans les organisations générées.

Un autre avantage de la physico-chimie est sa grande flexibilité en terme de dimensionnement du matériau. Structurellement elle permet de fabriquer aussi bien des monocouches de résonateurs (bidimensionnel 2D), comme ce qui est fait par lithographie, que des matériaux volumiques (tridimensionnel 3D) ou bien encore des matériaux aux dimensions intermédiaires (2D / 3D)

I.3 Relation entre structure et propriétés optiques

I.3.1 Les propriétés optiques comme outils de détermination de la nanostructure

Le développement de proposition de matériaux fonctionnels nanostructurés ces dernières années a été basé sur les progrès réalisés dans les méthodes synthétiques, mais aussi grâce au développement de méthodes d'analyses nouvelles et adaptées à ces structures. L'ellipsométrie est une méthode très précise d'analyse de matériaux et de mesure d'épaisseur en films minces. On peut se demander si elle peut également être un outil pour la détermination d'éléments structuraux à des échelles nanométriques [69]. L'avantage de cette technique est qu'elle est in situ, et très sensible à des détails interfaciaux [70]. Le développement de méthodes d'analyses structurales nécessite de bien maîtriser la relation entre structure et propriétés optiques et de savoir l'utiliser à des fins analytiques. Ceci implique nécessairement le dé-

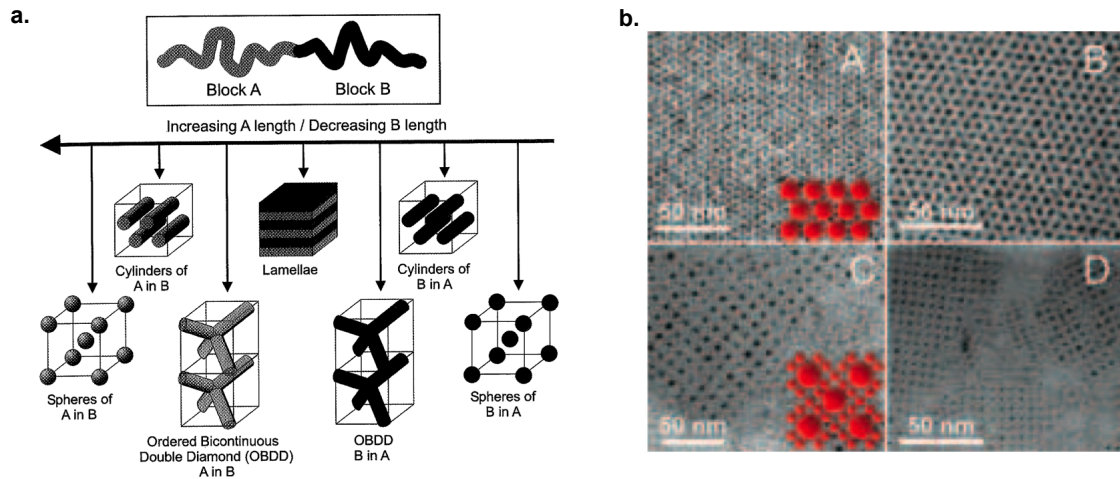


FIGURE I.9 – a. structures d'un copolymère dibloc en fonction du ratio des blocs (image provenant du livre *Nanochemistry* de Ozin et al. [68]) ; b. monocouches de nanoparticules organisées.

veloppement de modèles de milieux effectifs, dont la capacité à rendre compte de paramètres fins des structures est cruciale [71, 72].

I.3.2 Systèmes bidimensionnels et tridimensionnels

La nature structurellement 2D ou 3D de matériaux a des conséquences sur leurs propriétés optiques. Un système 2D consistera en une couche de résonateurs élémentaires. Par exemple, dans le cas de matériaux traditionnels, il s'agira d'une (ou de quelques) couche(s) atomique(s) ou moléculaire(s), et dans le cas d'un métamatériau d'une monocouche de résonateurs artificiels. Pour définir ce que nous appellerons système 2D, nous utilisons l'analyse donnée par Bedeaux et Vlioger [73] dont les travaux ont porté sur les propriétés optiques de surfaces. Ils se sont intéressés, en particulier, à ce qu'ils ont appelé des îlots, c'est-à-dire un film discontinu d'un matériau donné. Bedeaux et Vlioger ont montré qu'il y avait deux raisons pour lesquelles on ne peut pas modéliser cette couche par une théorie classique de milieu effectif composé du mélange du matériau considéré et du milieu ambiant (air par exemple). La première est qu'un modèle de milieu effectif considère le champ moyen autour de chaque objet d'une façon intrinsèquement tri-dimensionnelle. La seconde raison est que l'interaction électromagnétique avec le substrat est négligée. Un objet polarisé placé au voisinage d'un substrat génère un dipôle image qui, en retour, modifie sa polarisation. Un modèle dipolaire prenant en compte cet effet a été donné pour la première fois par Yamaguchi et al. [74]. Du fait de ces effets, un système 2D ne pourra pas être décrit à partir de paramètres optiques homogènes indépendants de l'épaisseur telle que la permittivité électrique ϵ et la perméabilité magnétique μ . L'analyse des propriétés optiques de systèmes 2D, proposée par Bedeaux et Vlioger a été validée expérimentalement sur des monocouches de résonateurs isotropes [75, 70, 76]. Kooij et al., en particulier, ont montré un bon accord entre leurs mesures expérimentales et la théorie de Bedeaux et Vlioger. On peut définir un système 3D comme un système dans lequel l'effet du substrat est négligeable et qu'on peut décrire par des constantes optiques effectives. Dans le cas de systèmes 3D, la théorie de Maxwell-Garnett a montré sa validité [68]. La question de la différence entre propriétés 2D et 3D est importante pour les métamatériaux. A ce jour, les seuls métamatériaux fonctionnant dans le visible ou proche infra-rouge consistent en des superpositions de quelques couches de nanorésonateurs produits par

lithographie [77, 42, 78] (figure I.5.d). Si le matériau final ne peut sans doute pas être considéré comme étant purement 2D, il n'est pas aisé de distinguer s'il est vraiment 3D. Une question intéressante est alors de savoir à partir de combien de couches de résonateurs le matériau est 3D ? Il est donc intéressant d'étudier le lien structure-propriétés optiques dans des nanocomposites à la fois en régime de films fins (systèmes 2D) et de films épais (systèmes 3D). Notre démarche dans ce travail est une première étape pragmatique sur la route pour fabriquer un métamatériau isotrope et 3D par auto-assemblage contrôlé, et consiste en la formulation d'un matériau avec des résonateurs métalliques isotropes qui sont immergés sans ordre spatial particulier dans une matrice diélectrique. On se propose de fabriquer un tel matériau sous forme d'une couche mince d'épaisseur contrôlée dans une gamme allant de une fois à plusieurs fois la taille d'un résonateur, afin d'explorer les deux régimes 2D et 3D. Puis d'utiliser l'ellipsométrie spectroscopique et à angle variable pour en extraire les propriétés optiques que nous confronterons à des modèles appropriés.

Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons fait une rapide revue des propriétés des milieux composites comprenant des inclusions de nanoparticules. Nous avons brossé un état de l'art rapide du domaine des métamatériaux, fortement relié à celui des nanocomposites. Nous avons ensuite évoqué les méthodes physico-chimiques à la base des méthodes de fabrication "montantes" bottom-up, en commençant par un rappel des possibilités offertes par la chimie des nanoparticules, puis des possibilités offertes par les techniques d'auto-assemblage permettant dans le principe d'organiser ces particules dans un matériau. Nous avons enfin présenté la problématique de la relation entre nanostructure et propriétés optiques, en particulier la caractérisation par ellipsométrie. Nous avons finalement posé la problématique de la transition attendue pour ces propriétés optiques lorsque l'épaisseur de ce milieu composite considéré passe du cas bidimensionnel (couche mince) vers le cas tridimensionnel (matériau volumique).

Notions théoriques

Sommaire

II.1 Optique des matériaux	15
II.1.1 Indice optique, permittivité et perméabilité d'un milieu	15
II.1.1.a Permittivité électrique et perméabilité magnétique	15
II.1.1.b Indice optique	17
II.1.2 États de polarisation de la lumière	18
II.1.3 Origine microscopique de l'indice de réfraction	19
II.1.4 Fonction de dispersion des matériaux	20
II.1.4.a Matériaux diélectriques	20
i) Modèle de Lorentz (l)	20
ii) Modèles de Forouhi et Bloomer et <i>New Amorphous</i>	22
II.1.4.b Métaux	23
II.2 Polarisabilité d'une nanoparticule et résonance plasmon	25
II.2.1 Polarisabilité d'une particule dans un milieu infini	25
II.2.2 Résonance de plasmon d'une nanoparticule	26
II.2.3 Polarisabilité d'une nanoparticule à proximité d'une surface	27
II.3 Propriétés optiques des milieux composites : loi de Maxwell-Garnett	28
II.3.1 Formule de Clausius-Mossotti	28
II.3.2 Loi de mélange de Maxwell-Garnett (MG)	29
II.4 Optique des milieux multicouches	30
II.4.1 Réfraction de la lumière : loi de Snell-Descartes	30
II.4.2 Plan d'incidence et polarisations p et s	30
II.4.3 Intensité lumineuse	32
II.4.4 Interférences optiques	32

II.1 Optique des matériaux

II.1.1 Indice optique, permittivité et perméabilité d'un milieu

II.1.1.a Permittivité électrique et perméabilité magnétique

Une onde électromagnétique (EM) dans le vide est formée d'un champ électrique \mathbf{E} et d'un champ magnétique \mathbf{B} se propageant simultanément dans l'espace. Son comportement est décrit par les équations

de Maxwell (II.1) dans le vide.

$$\mathbf{rot} \mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0 \quad (\text{II.1a})$$

$$\mathit{div} \mathbf{B} = 0 \quad (\text{II.1b})$$

$$\mathit{div}(\varepsilon_0 \mathbf{E}) = \rho \quad (\text{II.1c})$$

$$\mathbf{rot} \left(\frac{\mathbf{B}}{\mu_0} \right) - \frac{\partial(\varepsilon_0 \mathbf{E})}{\partial t} = \mathbf{J} \quad (\text{II.1d})$$

Les deux premières équations sont les équations structurelles du champ EM et les deux dernières relient ce champ aux charges fixes ou mobiles. Dans ces expressions, μ_0 est la perméabilité magnétique du vide et vaut $4\pi \times 10^{-7}$ SI et, ε_0 est la permittivité électrique du vide et vaut $1/(\mu_0 c^2) = 1/(36\pi) \times 10^{-9}$ SI. Une solution particulière de l'équation de propagation est l'onde plane dépendant sinusoidalement du temps. Tout signal peut être décrit par une superposition linéaire de telles ondes, dites ondes planes monochromatiques. La linéarité des équations de Maxwell permet de déterminer la structure et les propriétés de toute onde électromagnétique à partir de ses composantes monochromatiques. Une composante Ψ du champ \mathbf{E} ou \mathbf{B} d'une onde plane monochromatique se propageant selon la direction Oz a pour expression :

$$\Psi = \Psi_m \cos(\omega t - \kappa_0 z - \delta) \quad (\text{II.2})$$

où Ψ_m est l'amplitude, ω la pulsation, $\kappa_0 = \omega/c$ le nombre d'onde, $c = 1/\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}$ la célérité de l'onde EM dans le vide, et δ la phase à l'origine des temps et de l'espace. La figure II.1 illustre les champs \mathbf{E} et \mathbf{B} d'une onde plane monochromatique, qui sont transverses à la direction de propagation. En utilisant la notation complexe, on peut également écrire :

$$\Psi = \mathit{Re}(\underline{\Psi}(z)) \quad \text{avec} \quad \underline{\Psi}(z) = \underline{\psi}_0 e^{-i(\kappa_0 z - \omega t)} \quad (\text{II.3})$$

où $\underline{\psi}_0 = \psi_m e^{i\delta}$ est l'amplitude complexe.

Dans un milieu matériel, l'onde EM va induire une polarisation des charges \mathbf{P} et une aimantation \mathbf{M} dans la matière.

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi_e \mathbf{E} \quad (\text{II.4a})$$

$$\mathbf{M} = \mu_0 \chi_m \mathbf{H} \quad (\text{II.4b})$$

où χ_e et χ_m sont respectivement les susceptibilités élastique et magnétique du milieu. Il s'ensuit une modification des équations de Maxwell. Les équations structurelles de Maxwell restent inchangées et les équations reliant le champ aux sources s'écrivent :

$$\mathit{div} \mathbf{D} = \rho_{ext} \quad (\text{II.5a})$$

$$\mathbf{rot} \mathbf{H} - \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = \mathbf{J}_{ext} \quad (\text{II.5b})$$

où ρ_{ext} et \mathbf{J}_{ext} sont la densité et le courant de charges libres, dites "externes", et où $\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E}$ est le déplacement électrique et $\mathbf{H} = \mathbf{B}/\mu$ l'induction magnétique. ε et μ sont la permittivité électrique et la perméabilité magnétique du milieu :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 (1 + \chi_e) \quad (\text{II.6a})$$

$$\mu = \mu_0 (1 + \chi_m) \quad (\text{II.6b})$$

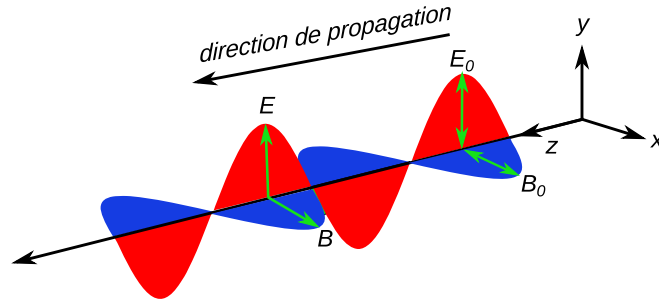


FIGURE II.1 – Propagation d’une onde électromagnétique transverse : \underline{E} champ électrique et \underline{B} champ magnétique.

II.1.1.b Indice optique

Soit un milieu matériel dans lequel se propage une onde électromagnétique, plane et monochromatique, dans la direction e_z . Le vecteur d’onde $\underline{\kappa}$ est alors complexe : $\underline{\kappa} = \underline{\kappa}e_z = (\kappa' + i\kappa'')e_z$, et le champ \underline{E} s’écrit en notation complexe :

$$\underline{E} = \underline{E}_m \exp(-\kappa''z) \exp[-i(\omega t - \kappa'z)] \quad (\text{II.7})$$

L’amplitude de l’onde plane diminue exponentiellement dans le sens des z croissants, et cet amortissement est directement relié à la partie imaginaire κ'' du vecteur d’onde. Les valeurs possibles de $\underline{\kappa}$ sont données par la relation de dispersion :

$$\underline{\kappa}^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \underline{\varepsilon}_r = \kappa_0^2 \underline{\varepsilon}_r \quad (\text{II.8})$$

où $\kappa_0 = \frac{\omega}{c}$ et où $\underline{\varepsilon}_r = \underline{\varepsilon}/\varepsilon_0$ est la permittivité complexe relative du milieu. Le rapport $\underline{\kappa}/\kappa_0$ définit l’indice optique complexe \tilde{n} du milieu :

$$\tilde{n} = n + ik = \frac{\underline{\kappa}}{\kappa_0} = \underline{\varepsilon}_r^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.9})$$

La partie réelle n donne l’indice de réfraction tandis que la partie imaginaire correspond à l’indice d’extinction. Comme $\tilde{n}^2 = \underline{\varepsilon}_r = \varepsilon'_r + i\varepsilon''_r$, on en déduit les relations suivantes entre l’indice optique et la permittivité complexe :

$$n^2 - k^2 = \varepsilon'_r \quad (\text{II.10a})$$

$$2nk = \varepsilon''_r \quad (\text{II.10b})$$

Ainsi dans un milieu d’indice complexe \tilde{n} , le champ électrique d’une onde électromagnétique plane et monochromatique s’écrit :

$$\underline{E} = \underline{E}_m \exp[-i\omega t - \kappa_0 \tilde{n}z] = \underline{E}_m \exp(-\kappa_0 k z) \exp[-i(\omega t - \kappa_0 n z)] \quad (\text{II.11})$$

On en déduit la vitesse de phase v :

$$v = \frac{\omega}{\kappa} = \frac{c}{n(\omega)} \quad (\text{II.12})$$

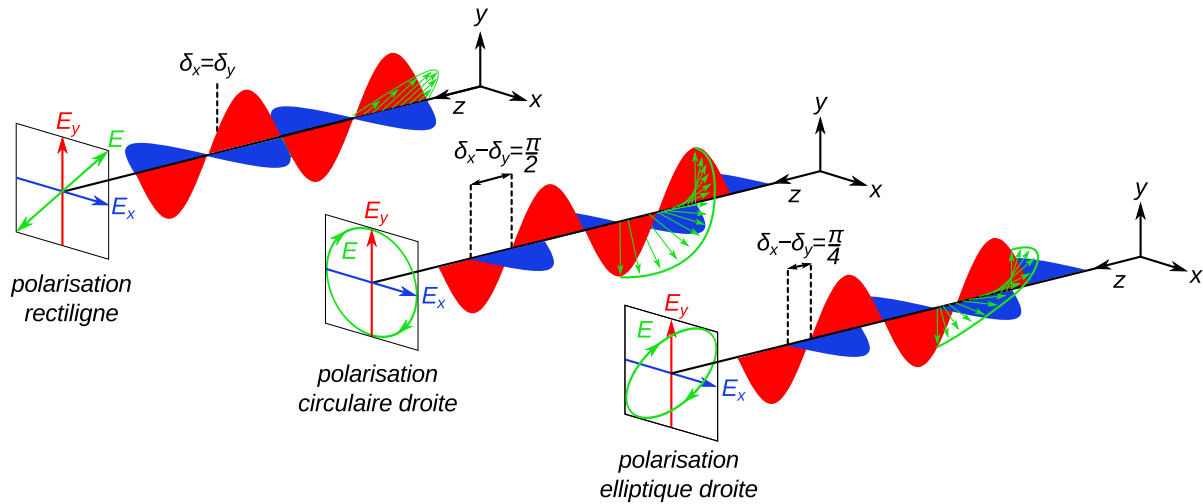


FIGURE II.2 – Les 3 différents états de polarisation : rectiligne, circulaire (droite ici) et elliptique (droite ici). [Figure modifiée de celle de Fujiwara [79]].

II.1.2 États de polarisation de la lumière

Lorsque la direction de propagation de l'onde est Oz (figure II.1), le vecteur d'onde s'écrit $\boldsymbol{\kappa}_0 = \kappa_0 \mathbf{e}_z$ avec $\kappa_0 = 2\pi/\lambda_0$. Le champ électrique est alors contenu dans les plans d'onde $z = \text{constante}$ et \mathbf{E} s'écrit dans la base $(\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z)$ comme :

$$\begin{pmatrix} E_{mx} \cos(\omega t - \kappa_0 z - \delta_x) \\ E_{my} \cos(\omega t - \kappa_0 z - \delta_y) \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{II.13})$$

Par définition, la direction de polarisation, en un point de l'onde, est celle du champ électrique. En notation complexe, celle-ci s'écrit :

$$\mathbf{E} = \underline{\mathbf{E}}_m \exp[-i(\omega t - \kappa_0 z)] \quad \text{avec} \quad \underline{\mathbf{E}}_m = \underline{E}_{mx} \mathbf{e}_x + \underline{E}_{my} \mathbf{e}_y \quad (\text{II.14})$$

Les quantités complexes \underline{E}_{mx} et \underline{E}_{my} ont pour expressions :

$$\underline{E}_{mx} = E_{mx} \exp(i\delta_x) \quad \text{et} \quad \underline{E}_{my} = E_{my} \exp(i\delta_y) \quad (\text{II.15})$$

Comme illustré dans la figure II.2, il apparaît que trois différents cas sont possibles :

- Lorsque $\delta_x = \delta_y$ ou $\delta_x = \delta_y \pm \pi$, le champ se propage en gardant une même direction, la polarisation est alors **rectiligne**.
- Quand $|\delta_x - \delta_y| = \frac{\pi}{2}$ et $E_{mx} = E_{my}$ le champ dessine un cercle dans le plan (x, y) au cours de la propagation : la polarisation est dite **circulaire**.
- Enfin, dans les autres cas, le champ suit une courbe ellipsoïde : la polarisation est **elliptique**.

Pour les polarisations circulaire et elliptique, il faut également définir le sens de rotation du champ qui est fonction du signe de $\delta_x - \delta_y$:

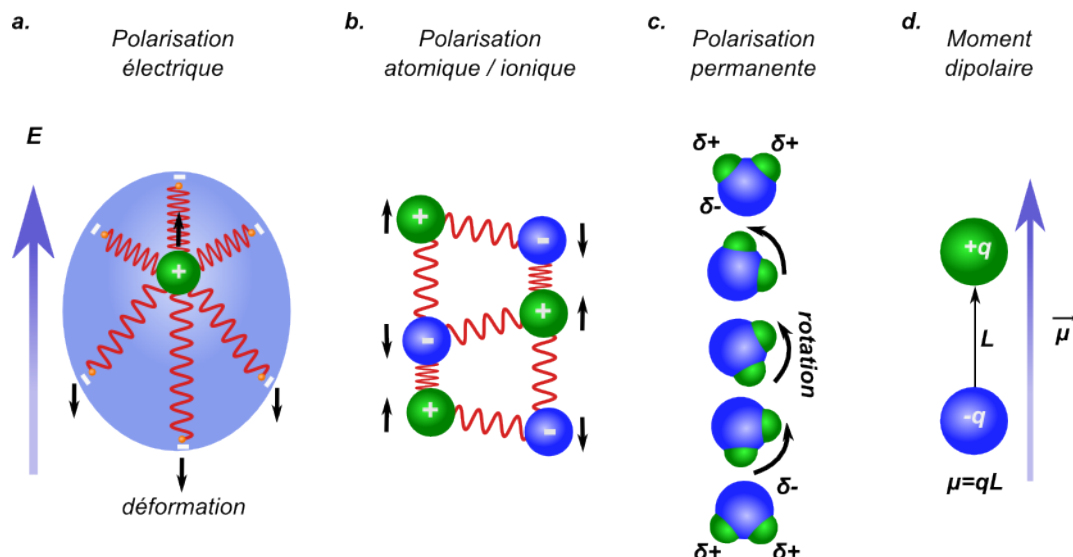


FIGURE II.3 – Représentation de différentes polarisations diélectriques [figures inspirées de celles de Fujiwara [80]] : a. électronique ; b. atomique / ionique ; c. par orientation. d. moment dipolaire

- lorsque $\delta_x - \delta_y > 0$, la rotation est dite **droite**
- lorsque $\delta_x - \delta_y < 0$, la rotation est dite **gauche**

II.1.3 Origine microscopique de l'indice de réfraction

Dans la section précédente, nous avons décrit la propagation de la lumière dans un milieu possédant un indice optique complexe. Nous nous intéressons maintenant à l'origine microscopique de cet indice. L'indice optique peut être calculé à partir de la connaissance de la polarisation diélectrique \mathbf{P} du milieu. La polarisation diélectrique provient d'une ségrégation à l'échelle microscopique des charges électriques positives et négatives présentes dans la matière, induite par le champ électrique de l'onde. Cette ségrégation donne naissance à des dipôles microscopiques. La figure II.3 montre quelques exemples de polarisations microscopiques rencontrées dans les matériaux usuels :

- a. Polarisation électrique : le noyau est chargé positivement et son nuage électronique négativement. Sous l'influence du champ électrique, le nuage se déforme, les barycentres des charges positives et négatives ne coïncident plus, entraînant l'apparition d'un dipôle induit.
- b. Polarisation atomique / ionique : comme chaque atome porte une charge opposée à celle de son voisin, sous un champ, chaque type migrera dans une direction opposée à l'autre.
- c. Polarisation d'orientation : prenons l'exemple de la molécule d'eau ; à cause la différence d'électronégativité entre un atome d'hydrogène et oxygène, les charges électroniques ne sont pas réparties uniformément dans la molécule et génèrent ainsi un dipôle permanent. En conséquence, cette molécule s'orientera sous le champ électrique, et si ce dernier est sinusoïdal, la molécule tournera en permanence sur elle-même.

Afin de pouvoir représenter mathématiquement la polarisation diélectrique, on utilise le moment dipolaire d'un dipôle électrique, défini comme une paire de charges électriques q distantes de l . Le moment dipolaire associé est défini par :

$$\mu = ql\mathbf{u} \quad (\text{II.16})$$

avec \mathbf{u} le vecteur unitaire allant de la charge négative à la charge positive. La polarisation diélectrique d'un milieu \mathbf{P} sera définie comme la somme des moments dipolaires individuels μ_i :

$$\mathbf{P} = n \sum_i \mu_i \quad (\text{II.17})$$

où n est la densité volumique de dipôles.

II.1.4 Fonction de dispersion des matériaux

II.1.4.a Matériaux diélectriques

i) Modèle de Lorentz (I) L'interaction rayonnement matière ; dans le cas de matériaux diélectriques, est dirigée par les dipôles de polarisation. Lorentz en son temps (avant l'apparition de la mécanique quantique), les décrit à l'aide de la mécanique classique en considérant que les charges dipolaires sont liées par un ressort avec frottement. L'oscillation des charges est forcée par le champ électrique. Dans le cas d'un dipôle électronique, le noyau est beaucoup plus lourd que les électrons, et seul le mouvement de ces derniers doit être considéré. On doit retenir trois forces agissant sur chaque électron :

1. la force excitatrice électrostatique du champ électrique appliqué : $\mathbf{F}_{\text{électrostat}} = q\mathbf{E}$.
2. la force de rappel exercée par le noyau sur l'électron (loi de Hooke) : elle est proportionnelle à la constante de raideur du ressort k_F : $F_{\text{rappel}} = -k_F z \mathbf{u}_z$.
3. la force du milieu visqueux appliquée sur l'oscillateur : elle est proportionnelle à la masse de l'électron m_e et à la constante d'amortissement Γ : $\mathbf{F} = -m_e \Gamma \frac{dz}{dt} \mathbf{u}_z$.

où \mathbf{E} est supposé orienté selon l'axe (Oz), z est le déplacement de l'électron vis-à-vis de sa position de repos, et \mathbf{u}_z est le vecteur unitaire selon (Oz). Considérant l'ensemble de ces forces, la relation fondamentale de la dynamique donne :

$$m_e \frac{d^2 z}{dt^2} = -m_e \Gamma \frac{dz}{dt} - m_e \omega_0^2 z - eE_0 \exp(-i\omega t) \quad (\text{II.18})$$

où $\omega_0 = \sqrt{k_F/m_e}$ et où on a supposé un champ sinusoïdal $\mathbf{E} = E_0 \exp(-i\omega t) \mathbf{u}_z$. En cherchant une solution de l'équation (II.18) de la forme $z(t) = C \exp(-i\omega t)$,

$$C = -\frac{eE_0}{m_e} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\Gamma\omega} \quad (\text{II.19})$$

Ainsi, en partant de l'équation (II.17) de la polarisabilité, et en introduisant le moment dipolaire induit $\mathbf{u} = -e_z(t) \mathbf{u}_z$, on obtient la polarisation dite "résonante" $\mathbf{P}_{\text{résonant}}$ [81] :

$$\begin{aligned} \mathbf{P} &= -eN_e z(t) \mathbf{u}_z \\ &= \frac{e^2 N_e}{m_e} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\Gamma\omega} \mathbf{E} \end{aligned} \quad (\text{II.20})$$

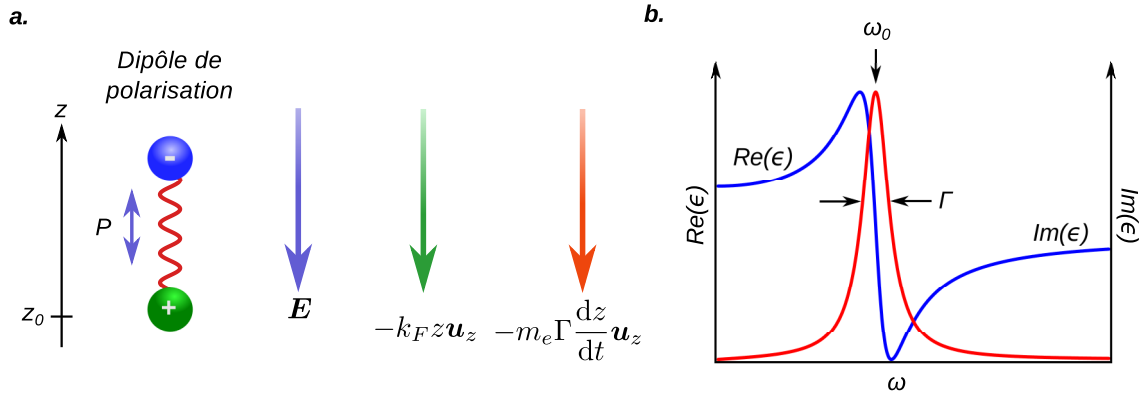


FIGURE II.4 – Modèle de Lorentz : a) schéma du modèle b) en bleu, la partie réelle, et en rouge, la partie imaginaire de la constante diélectrique.

avec N_e le nombre d'électrons, par unité de volume. Pour obtenir la polarisation totale du matériau, il faut ajouter la contribution des autres modes ne résonant pas à la fréquence ω_0 , que l'on notera $\mathbf{P}_{\text{non-résonant}}$. Le déplacement électrique s'écrit alors :

$$\begin{aligned} \mathbf{D} &= \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}_{\text{non-résonant}} + \mathbf{P}_{\text{résonant}} \\ &= \epsilon_0 \mathbf{E} + \epsilon_0 \chi \mathbf{E} + \mathbf{P}_{\text{résonant}} \end{aligned} \quad (\text{II.21})$$

où χ est la susceptibilité associée aux modes non-résonants. Dans le cas d'un matériau isotrope, on peut simplifier l'équation (II.21) en introduisant la permittivité relative définie à travers la relation :

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \epsilon_r \mathbf{E} \quad (\text{II.22})$$

Par combinaison des équations (II.20) et (II.22), on obtient :

$$\epsilon_r(\omega) = 1 + \chi + \frac{N_e e^2}{\epsilon_0 m_e} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega)} \quad (\text{II.23})$$

Aux fréquences limites $\omega \rightarrow 0$ et $\omega \rightarrow \infty$, l'équation (II.23) permet de calculer :

$$\epsilon_r(0) = 1 + \chi + \frac{N_e e^2}{\epsilon_0 m_e \omega_0^2} \quad (\text{II.24a})$$

$$\epsilon_\infty = \epsilon_r(\infty) = 1 + \chi \quad (\text{II.24b})$$

À fréquence nulle, le matériau est sous champ statique, la permittivité vaudra $\epsilon_{st} = \epsilon_r(0)$. Les relations (II.24) permettent d'écrire :

$$\omega_0^2 (\epsilon_{st} - \epsilon_\infty) = \frac{N_e e^2}{\epsilon_0 m_e} \quad (\text{II.25})$$

En combinant les équations (II.23) et (II.25), le modèle de Lorentz appliqué à un seul type de résonateur s'écrit finalement :

$$\epsilon_r(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\omega_0^2 (\epsilon_{st} - \epsilon_\infty)}{(\omega_0^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega)} \quad (\text{II.26})$$

La figure II.4 donne la variation de $\epsilon_r(\omega)$ selon ce modèle. La fréquence de résonance est définie par ω_0 et la largeur à mi-hauteur de $\text{Im}(\epsilon_r)$ par Γ . Pour modifier le modèle de Lorentz dans le cas d'un milieu à plus d'un type de dipôle de polarisation [82], on modifiera l'équation (II.23) en écrivant un résonateur par

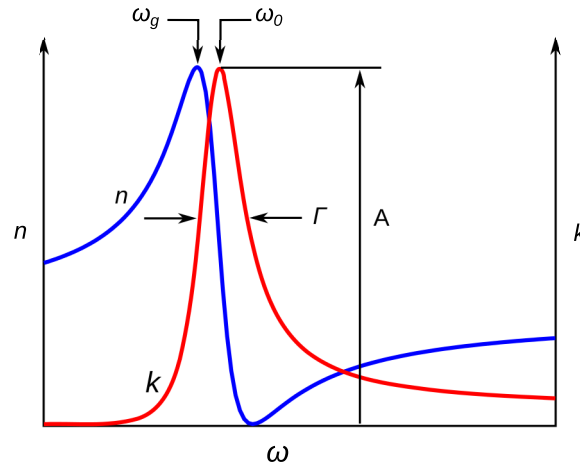


FIGURE II.5 – Modèle de Forouhi et Bloomer réécrit exprimé en terme de n et k en fonction de ω .

type de dipôle et en attribuant à chacun un coefficient f_i définissant leur force et répondant à la condition $\sum_i f_i = 1$:

$$\varepsilon_r(\omega) = 1 + \frac{N_e e^2}{\varepsilon_0 m_e} \sum_i \frac{f_i}{(\omega_{0,i}^2 - \omega^2 - i\Gamma_i \omega)} \quad (\text{II.27})$$

Les parties réelle et imaginaire de l'équation (II.26) sont représentées sur la figure II.4.b. L'influence de ω_0 et Γ y est discutée.

ii) Modèles de Forouhi et Bloomer et New Amorphous Le modèle de Lorentz précédemment exposé ne permet pas de décrire avec précision toutes les situations rencontrées dans les modélisations de matériaux diélectriques. En particulier, un problème vient du fait que le modèle de Lorentz, d'origine classique, est continu et symétrique, donnant une absorption k s'étendant des deux côtés de la fréquence de résonance. Or, nombre de matériaux voient en réalité leur absorption tomber brutalement à zéro en-dessous d'une certaine énergie : ceci est à attribuer à la nature discrète des niveaux d'énergie dans les matériaux, entraînant que les photons doivent posséder une énergie suffisante pour franchir le gap entre deux bandes d'énergie pour exciter une transition optique.

Ainsi, Forouhi et Bloomer [83, 84] ont proposé un modèle relativement simple et générique des transitions optiques dans les matériaux amorphes diélectriques ou semi-conducteurs, basé sur une description quantique des transitions optiques dans le matériau. Ces auteurs considèrent les transitions entre la bande de valence du matériau et la bande vide située immédiatement au-dessus (qui sont celles qui dominent en général les propriétés dans le domaine optique) et écrivent leurs probabilités d'occurrence en fonction des densités d'états électroniques en présence. Ces deux bandes sont supposées séparées par un gap d'énergie $E_g = \hbar\omega_g$. L'aspect amorphe des matériaux est traduit par le fait que le modèle autorise toutes les transitions optiques, sans observer la conservation de la quantité de mouvement (vecteur d'onde) apportée par le photon entre l'état initial et l'état final, normalement respectée dans un matériau cristallin.

Les calculs de Forouhi et Bloomer débouchent sur une expression de la partie complexe k de l'indice

optique :

$$k(\omega) = \begin{cases} \frac{A(\omega - \omega_g)^2}{\omega^2 - B\omega + C} = \frac{A(\omega - \omega_g)^2}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2}, & \omega > \omega_g \\ 0, & \omega \leq \omega_g \end{cases} \quad (\text{II.28})$$

qui est bien nulle pour une énergie des photons inférieure à l'énergie du gap. Dans cette expression, A, B et C sont des constantes positives non-nulles, caractéristiques du matériau et telles que $4C - B^2 > 0$. La seconde formulation de k est simplement obtenue à partir de la première en substituant [85] $B = 2\omega_0$ et $C = \omega_0^2 + \Gamma^2$.

L'indice de réfraction est ensuite obtenu en procédant à une intégration de Kramers-Kronig, qui introduit le paramètre n_∞ donnant l'indice loin de la résonance :

$$n(\omega) = n_\infty + \frac{B_0\omega + C_0}{\omega^2 - B\omega + C} \quad (\text{II.29})$$

$$\text{où} \quad \begin{cases} B_0 = \frac{A}{Q} \left(-\frac{B^2}{2} + \omega_g B - \omega_g^2 + C \right), \\ C_0 = \frac{A}{Q} \left((\omega_g^2 + C) \frac{B}{2} - 2\omega_g C \right) \\ Q = \frac{1}{2} \sqrt{4C - B^2} \end{cases}$$

Dans nos travaux, nous avons utilisé une version légèrement simplifiée (en particulier pour n) de ce modèle, appelée *New Amorphous*. Cette version simplifiée du modèle s'écrit :

$$n(\omega) = n_\infty + \frac{\tilde{B} \cdot (\omega - \omega_0) + \tilde{C}}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2} \quad (\text{II.30})$$

$$k(\omega) = \begin{cases} \frac{A \cdot (\omega - \omega_g)^2}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2}, & \omega > \omega_g \\ 0, & \omega \leq \omega_g \end{cases} \quad (\text{II.31})$$

$$\text{où} \quad \begin{cases} \tilde{B} = \frac{A}{\Gamma} \cdot (\Gamma^2 - (\omega_0 - \omega_g)^2), \\ \tilde{C} = 2A \cdot \Gamma \cdot (\omega_0 - \omega_g) \end{cases}$$

Un exemple de la courbe de dispersion donnée par ce modèle est tracé sur la figure II.5. La position de la résonance est dictée par la fréquence de résonance ω_0 , sa largeur par Γ et le début de la résonance par ω_g .

II.1.4.b Métaux

Modèle de Drude Dans la section précédente, nous avons considéré uniquement le cas des matériaux diélectriques. Nous nous intéressons maintenant aux métaux. Un métal est un matériau conducteur dans lequel existe un nombre important de charges libres portées par les électrons, dont le mouvement induit un courant électrique dans la bande de conduction. La densité de courant par unité de volume résulte de l'application d'un champ électrique E via la conductivité du milieu σ . Il est à noter que si $\sigma \rightarrow \infty$,

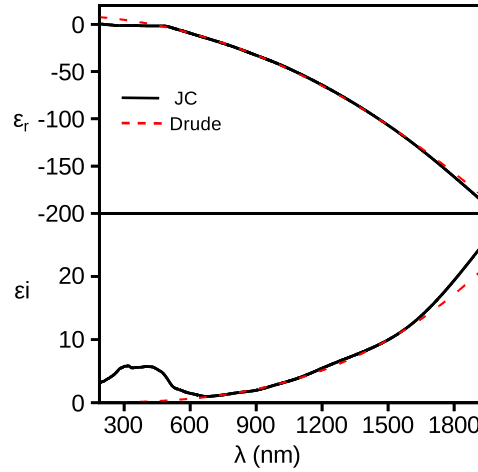


FIGURE II.6 – Modèle de Drude pour l'or comparé aux données expérimentales de Johnson et Christy [86].

alors le matériau devient un conducteur parfait. Dans un vrai métal, il faut tenir compte des processus de collision des électrons avec les phonons du réseau cristallin et les imperfections du matériau.

Pour décrire les propriétés optiques d'un métal, nous utilisons le modèle classique de Drude. Dans ce modèle, les électrons de conduction sont considérés libres : il n'y a pas de force de rappel, à la différence du modèle de Lorentz. À la manière de l'équation (II.18), on écrit l'équation du mouvement des électrons lorsqu'un champ électrique est appliqué :

$$m_e \frac{d^2 z}{dt^2} + m_e \gamma \frac{dz}{dt} = -e E_0 \exp(-i\omega t) \quad (\text{II.32})$$

où le premier terme est l'accélération des électrons et le second la force d'amortissement due aux collisions dans le milieu. Cette dernière fait intervenir le taux de collision γ . En substituant $z = C \exp(-i\omega t)$ dans l'équation (II.32), on obtient :

$$z(t) = \frac{eE(t)}{m_e(\omega^2 + i\gamma\omega)} \quad (\text{II.33})$$

La polarisation P du gaz d'électrons est égale à $-N_e e z$. L'équation (II.22) permet d'écrire :

$$D = \varepsilon_r \varepsilon_0 E = \varepsilon_0 E + P = \varepsilon_0 E - \frac{N_e e^2 E}{m_e(\omega^2 + i\gamma\omega)} \quad (\text{II.34})$$

On en déduit :

$$\varepsilon_r(\omega) = 1 - \frac{N_e e^2}{\varepsilon_0 m_e} \frac{1}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (\text{II.35})$$

De la même manière que nous avons procédé dans la section II.1.4.a pour les équations (II.24), on peut écrire ε_r sous une forme plus concise :

$$\varepsilon_r \omega = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (\text{II.36})$$

où

$$\omega_p^2 = \frac{N_e e^2}{\varepsilon_0 m_e} \quad (\text{II.37})$$

définit la fréquence plasma du métal. Sur la figure II.6, nous avons représenté le modèle de Drude pour l'or, au côté des données expérimentales classiques de Johnson et Christy [86] ; cette comparaison montre

que le modèle de Drude décrit bien la permittivité du métal au-delà de 500 ou 600 nm (zone où les transitions dites intra-bandes des électrons de conduction dominant), mais pas la partie inter-bande (transitions des électrons de valence) dans la région en-dessous de 550 nm. Pour bien décrire le comportement de l'or sur l'ensemble du spectre visible, il faudra par conséquent ajouter au modèle de Drude une description des transitions inter-bandes.

II.2 Polarisabilité d'une nanoparticule et résonance plasmon

II.2.1 Polarisabilité d'une particule dans un milieu infini

Dans cette section, nous nous intéressons à la polarisabilité d'une nanoparticule petite devant la longueur d'onde du champ électromagnétique dans lequel elle baigne. Pour en calculer la polarisabilité [87], nous considérons une sphère isotrope et homogène, de rayon a et de permittivité ε_1 placée dans un milieu de permittivité ε_m dans lequel existe un champ électrique statique et uniforme $\mathbf{E}_0 = E_0 \mathbf{e}_z$ (schéma figure II.7). Si les permittivités de la sphère et du milieu environnant sont différentes, des charges sont induites à la surface de la sphère. Le champ uniforme initial est perturbé par l'introduction de la sphère. Le champ électrique à l'intérieur \mathbf{E}_1 et à l'extérieur \mathbf{E}_2 sont dérivés du potentiel scalaire $\Phi_1(r, \theta)$ et $\Phi_2(r, \theta)$, où r représente la distance mesurée à partir du centre de la sphère, et θ est l'angle en coordonnées polaires.

$$\mathbf{E}_1 = -\nabla\Phi_1 \text{ et } \mathbf{E}_2 = -\nabla\Phi_2, \quad (\text{II.38})$$

où

$$\nabla^2\Phi_1 = 0 \text{ (} r < a \text{)} \text{ et } \nabla^2\Phi_2 = 0 \text{ (} r = a \text{)}. \quad (\text{II.39})$$

À cause de la symétrie du système, les potentiels sont indépendants de l'angle azimuthal ψ . À l'interface entre la sphère et le milieu environnant, les potentiels satisfont les relations suivantes :

$$\Phi_1 = \Phi_2 \text{ et } \varepsilon_1 \frac{\partial\Phi_1}{\partial r} = \varepsilon_m \frac{\partial\Phi_2}{\partial r} \text{ (} r = a \text{)}. \quad (\text{II.40})$$

De plus, on doit retrouver à l'infini le champ uniforme extérieur :

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \Phi_2 = -E_0 z \mathbf{u}_z. \quad (\text{II.41})$$

où z est la direction du champ uniforme et \mathbf{u}_z le vecteur unitaire selon cette direction. On en déduit que les fonctions Φ_1 et Φ_2 sont égales à :

$$\Phi_1 = -\frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m} E_0 r \cos \theta, \quad (\text{II.42a})$$

$$\Phi_2 = -E_0 r \cos \theta + a^3 E_0 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_m}{\varepsilon_1 - 2\varepsilon_m} \frac{\cos \theta}{r^2}. \quad (\text{II.42b})$$

Si l'on considère maintenant le potentiel créé par un moment dipolaire $\mathbf{p} = p \mathbf{u}_z$,

$$\Phi = \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}{4\pi\varepsilon_m r^3} = \frac{p \cos \theta}{4\pi\varepsilon_m r^2}, \quad (\text{II.43})$$

on voit que les équations (II.42) correspondent au potentiel du champ appliqué plus celui d'un dipôle situé à l'origine. Le moment de ce dipôle correspond au moment dipolaire de la sphère :

$$\mathbf{p} = 4\pi\varepsilon_m a^3 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_m}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m} \mathbf{E}_0. \quad (\text{II.44})$$

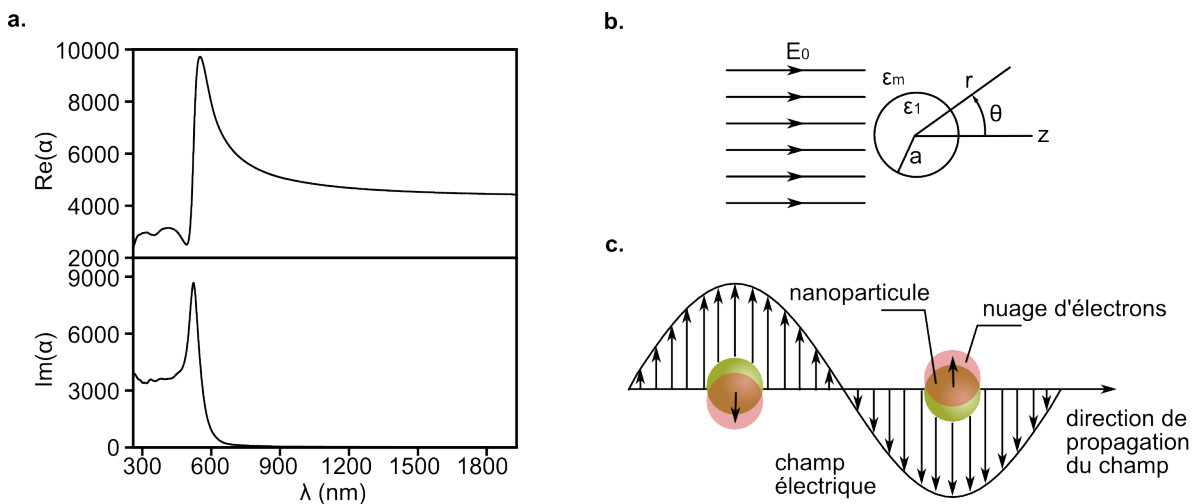


FIGURE II.7 – a. Polarizabilité d'une sphère d'or de diamètre 14nm et immergée dans l'eau. b. Représentation schématique d'une sphère dans un champ électrique statique uniforme. c. Représentation schématique de la génération d'un plasmon par un champ électrique oscillant.

La polarisabilité de la sphère est définie par la relation :

$$\mathbf{p} = \alpha \mathbf{E}_0 \quad (\text{II.45})$$

dont l'équation (II.44) permet de trouver l'expression :

$$\alpha = 3V\epsilon_m \left(\frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \right) \quad (\text{II.46})$$

où $V = \frac{4}{3}\pi a^3$ est le volume de la particule.

II.2.2 Résonance de plasmon d'une nanoparticule

Nous avons représenté sur la figure II.7.a les parties réelle et imaginaire de α pour le cas d'une particule sphérique d'or immergée dans l'eau. On observe une résonance à la fréquence $\lambda_{\text{résonance}} = 520$ nm, appelée "résonance de plasmon".

Le terme "plasmon" fait référence à une oscillation collective du gaz d'électrons libres du métal de la particule sous l'effet d'un champ électrique oscillant. Une représentation schématique de ce phénomène est proposée sur la figure II.7 pour le cas d'une nanoparticule. Cette résonance se produit lorsque, dans la formule de la polarisabilité (II.46), $\epsilon_1 = -2\epsilon_m$, c'est-à-dire quand le dénominateur devient nul. Cela implique que pour qu'un plasmon apparaisse, la permittivité du milieu environnant et celle de la particule doivent être de signe opposé ; c'est le cas pour une particule métallique placée dans un milieu diélectrique.

Nous soulignons que cette description de la résonance de plasmon d'une particule n'est valable que dans le cadre quasi-statique, c'est-à-dire quand la particule est beaucoup plus petite que la longueur d'onde (c'est-à-dire pour des particules de taille inférieure à environ 30-40 nm). Dans ce régime, la position de la résonance de plasmon ne dépend pas de la taille de la particule et reste fixée autour de 520 nm.

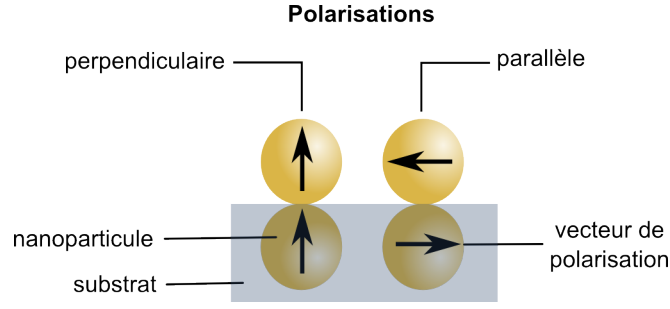


FIGURE II.8 – Représentation schématique de l'effet de dipôle image induite dans un substrat par la proximité d'une particule.

II.2.3 Polarisabilité d'une nanoparticule à proximité d'une surface

Dans la section II.2.1, nous avons présenté le calcul de la polarisabilité d'une particule immergée dans un milieu infini. Néanmoins, dans nombre de cas pratiques, les particules peuvent se situer à proximité d'une surface ; c'est en particulier le cas lorsque des particules sont déposées en monocouches sur un substrat. Dans cette situation, la polarisabilité de la particule est modifiée par la présence du substrat et elle n'est plus égale à sa valeur dans un milieu tridimensionnel infini. Il faut alors tenir compte de l'effet dit de "charge images" créées dans le substrat, illustré sur la figure II.8. À cause de ces charges images, la polarisabilité des sphères prend des valeurs différentes selon les directions parallèles et normales à la surface. Un modèle dipolaire de cet effet fut proposé pour la première fois par Yamaguchi et al. [74]. L'approche théorique de Yamaguchi est basée sur la méthode classique des charges images [88]. Quand une charge locale q est positionnée proche d'une interface plane entre deux milieux de permittivités électriques différentes ε_m et ε_s , le potentiel en un point M est donné par la somme des potentiels de la charge q et de la charge image q' [74, 89]. La polarisabilité de la particule est alors anisotrope et peut être décomposée en une composante perpendiculaire au substrat et une autre parallèle substrat (voir figure II.8). La polarisabilité perpendiculaire s'écrit :

$$\alpha_{\text{eff}}^{\perp} = \left[\frac{V(\varepsilon_i(\omega) - \varepsilon_m)}{\varepsilon_m + L_{\perp}(\varepsilon_i(\omega) - \varepsilon_m)} \right] \frac{2\varepsilon_s(\omega)}{(\varepsilon_s(\omega) + \varepsilon_m)} \quad (\text{II.47})$$

où $V = \frac{4\pi a^3}{3}$ est le volume de la particule de rayon a , et L_{\perp} est le facteur de dépolarisation perpendiculaire s'écrivant :

$$L_{\perp} = \frac{1}{3} \left[1 - \frac{1}{4} \left(\frac{d}{R} \right)^3 \left(\frac{\varepsilon_s(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon_s(\omega) + \varepsilon_m} \right) \right] \quad (\text{II.48})$$

La polarisabilité parallèle s'écrit quant à elle :

$$\alpha_{\text{eff}}^{\parallel} = \left[\frac{V(\varepsilon_i(\omega) - \varepsilon_m)}{\varepsilon_m + L_{\parallel}(\varepsilon_i(\omega) - \varepsilon_m)} \right] \frac{2\varepsilon_s(\omega)}{(\varepsilon_s(\omega) + \varepsilon_m)} \quad (\text{II.49})$$

avec L_{\parallel} le facteur de dépolarisation parallèle :

$$L_{\parallel} = \frac{1}{3} \left[1 - \frac{1}{8} \left(\frac{d}{R} \right)^3 \left(\frac{\varepsilon_s(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon_s(\omega) + \varepsilon_m} \right) \right] \quad (\text{II.50})$$

II.3 Propriétés optiques des milieux composites : loi de Maxwell-Garnett

Dans les sections précédentes, nous avons considéré des milieux homogènes. Lorsqu'on considère un matériau inhomogène, composite, à N constituants, ses propriétés optiques ne sont pas une simple combinaison linéaire de celles apportées individuellement par chaque matériau. Ainsi, il n'est pas possible d'utiliser le modèle de dispersion de Lorentz (II.27) en considérant un seul oscillateur par constituant. En effet, le modèle de Lorentz ne prend pas en considération la modification du champ électrique local dû aux interactions entre espèces. Dans cette section, nous démontrons d'abord la relation de Clausius-Mossotti donnant la permittivité d'un milieu formé de dipôles atomiques ou moléculaires. Puis nous montrerons comment cette formule peut être étendue au cas d'inclusions dipolaires, comme des nanoparticules métalliques dans une matrice diélectrique.

II.3.1 Formule de Clausius-Mossotti

Historiquement, la relation de Clausius-Mosotti (CM) [90, 91] a permis de calculer la permittivité d'un milieu de permittivité ε_m formé d'atomes ou de molécules, à partir de leur polarisabilité microscopique α .

Pour cela, on doit calculer le champ local ressenti par un dipôle donné. On suppose ce dipôle entouré d'une cavité sphérique fictive ; le champ local peut s'écrire alors comme la somme de plusieurs contributions [87] :

$$\mathbf{E}_l = \mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_1 + \mathbf{E}_2 + \mathbf{E}_3 \quad (\text{II.51})$$

où \mathbf{E}_0 est le champ externe appliqué, \mathbf{E}_1 est le champ de dépolarisation créé dans l'échantillon par ses charges superficielles, \mathbf{E}_2 est le champ de dépolarisation dû aux charges fictives sur la surface de la cavité sphérique incluant plusieurs inclusions et \mathbf{E}_3 est le champ créé par les autres dipôles dans la cavité.

Calcul de \mathbf{E}_2 . Le champ \mathbf{E}_2 est dû à la densité surfacique de charges sur la surface de la cavité fictive. Cette densité est donnée par :

$$\sigma_p = -P \cos \theta \quad (\text{II.52})$$

où $P = \|\vec{P}\|$ est la polarisation dans le milieu. On peut alors calculer le champ induit dans la cavité par la polarisation \mathbf{P} .

$$E_2 = \mathbf{E}_2 \cdot \mathbf{e}_p = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_m a^2} \int_0^\pi \sigma_p \cos \theta dS \quad (\text{II.53})$$

où \mathbf{e}_p est le vecteur unitaire parallèle à la polarisation, a le rayon de la cavité, θ l'angle avec la direction de \mathbf{P} et ε_m la permittivité électrique de la matrice. En substituant (II.52), on obtient le résultat suivant :

$$\mathbf{E}_2 = \frac{\mathbf{P}}{3\varepsilon_m} \quad (\text{II.54})$$

Calcul du champ \mathbf{E}_3 . Le champ \mathbf{E}_3 créé par les autres dipôles dans la cavité dépend de leur position précise. Pour un arrangement cubique, on peut démontrer par symétrie que toutes les contributions s'annulent et que $\mathbf{E}_3 = 0$. C'est également vrai, en moyenne, pour un arrangement aléatoire. Le champ local sur le dipôle-témoin devient alors

$$\mathbf{E}_l = \mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_1 + \frac{1}{3\varepsilon_m} \mathbf{P}, \quad (\text{II.55})$$

On peut par ailleurs noter que

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_1, \quad (\text{II.56})$$

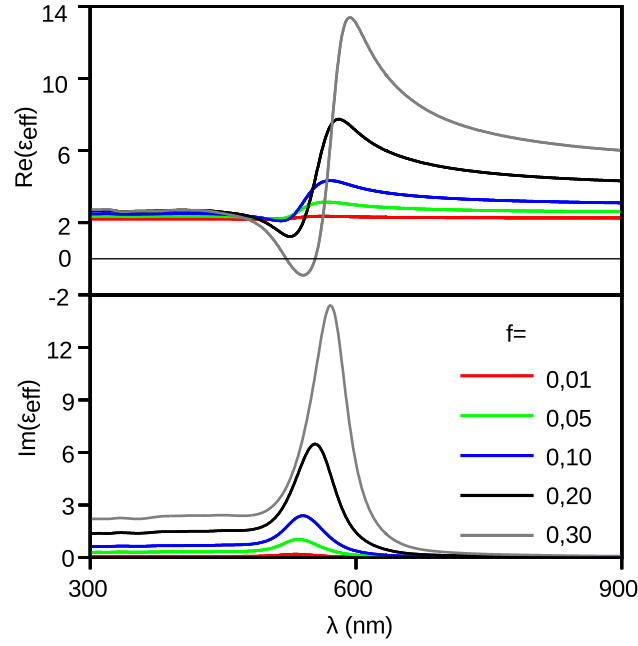


FIGURE II.9 – Modèle de Maxwell-Garnett simulé pour des particules d'or de diamètre 14nm immergées dans une matrice de polyalcool vinylique (PVA) et pour 4 différentes fractions volumiques f .

où \mathbf{E} est le champ macroscopique total dans l'échantillon dû à la fois au champ externe et au champ de dépolérisation. Le champ local sur le dipôle-témoin est donc finalement

$$\mathbf{E}_l = \mathbf{E} + \frac{\mathbf{P}}{3\epsilon_m} \quad (\text{II.57})$$

Relation de Clausius-Mossotti (CM). Selon la définition de la polarisation macroscopique \mathbf{P} et du moment dipolaire, nous avons

$$\mathbf{P} = n\mathbf{p} = n\alpha\mathbf{E}_l, \quad (\text{II.58})$$

où n est le nombre de dipole par unité de volume et α la polarisabilité. En combinant les équations (II.58) et (II.57), on obtient

$$\mathbf{P} = \frac{n\alpha\mathbf{E}}{1 - \frac{n\alpha}{3\epsilon_m}} \quad (\text{II.59})$$

En utilisant la définition de la permittivité effective,

$$\mathbf{D} = \epsilon_{\text{eff}}\mathbf{E} = \epsilon_m\mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (\text{II.60})$$

ce qui nous permet de retrouver la formule de CM :

$$\epsilon_{\text{eff}} = \epsilon_e + \frac{n\alpha}{1 - \frac{n\alpha}{3\epsilon_m}} \quad (\text{II.61})$$

II.3.2 Loi de mélange de Maxwell-Garnett (MG)

La relation de Clausius-Mossotti précédente décrit la permittivité d'un milieu contenant une collection de dipôles atomiques ou moléculaires. Dans le cas d'un milieu tridimensionnel infini (pas d'effet d'interfaces) contenant des inclusions (nanoparticules), l'extension la plus simple est de remplacer la

polarisabilité microscopique précédemment utilisée par la polarisabilité d'une particule (II.46). Après réarrangement, on trouve ainsi la loi de mélange de Maxwell-Garnett [3] :

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \varepsilon_m + 3f\varepsilon_m \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m - f(\varepsilon - \varepsilon_m)}. \quad (\text{II.62})$$

Sur la figure II.9.a, nous avons tracé la permittivité effective prédite par le modèle de MG dans le cas de nanoparticules d'or dans une matrice polymère de poly(alcool vinylique), pour différentes fractions volumiques en or f . On observe la signature de la résonance plasmon autour de 520 nm, et que lorsque f augmente, l'amplitude de la résonance devient plus importante. Ainsi, en contrôlant f dans le milieu, on peut moduler les propriétés du milieu effectif autour de la résonance. On constate également que, pour f suffisamment grand, MG prédit l'apparition d'une permittivité négative ($\varepsilon_{\text{eff}} < 0$) aux longueurs d'ondes voisines de la résonance.

Bien entendu, à haute fraction volumique, le modèle de MG devient incorrect, car il ne tient intrinsèquement pas compte des couplages entre particules.

II.4 Optique des milieux multicouches

Dans cette section, nous faisons des rappels de l'optique des milieux formés de plusieurs couches. Il s'agit en effet de la base de toutes les analyses ellipsométriques que nous avons mené dans le cadre de notre travail de thèse.

II.4.1 Réfraction de la lumière : loi de Snell-Descartes

On appelle dioptré l'interface de deux milieux d'indices optiques différents. L'axe normal est défini comme l'axe perpendiculaire au dioptré. Dans un souci de simplification et sauf indication contraire, tous les indices dans cette section seront complexes et notés simplement n . Toutes les ondes électromagnétiques sont planes et monochromatiques.

Le passage d'une onde lumineuse en incidence oblique d'un milieu à un autre est caractérisé par sa réfraction. Les lois de Snell-Descartes expriment l'angle du rayon transmis θ_t dans le milieu n_t et du rayon réfléchi θ_r , en fonction de l'angle d'incidence θ_i du rayon provenant du milieu n_i . Elles s'écrivent comme :

$$n_i \sin \theta_i = n_t \sin \theta_t \quad (\text{II.63a})$$

$$\theta_i = -\theta_r \quad (\text{II.63b})$$

II.4.2 Plan d'incidence et polarisations p et s

On définit le plan d'incidence, formé de la direction de propagation de l'onde EM incidente et la normale au plan du dioptré (figure II.10). En réflexion et transmission, on classe la lumière comme étant polarisée p ou polarisée s suivant la direction d'oscillation du champ électrique (figure II.10), par rapport au plan d'incidence. Pour une onde polarisée p , le champ électrique est contenu dans le plan d'incidence, tandis que pour la polarisation s , il est perpendiculaire. Les conditions aux limites sur le dioptré imposent que les composantes du champ électrique E et magnétique B parallèles soient continues à sa traversée. Ainsi le champ transmis doit être égal à la somme des champs incident et réfléchi. En polarisation p , on

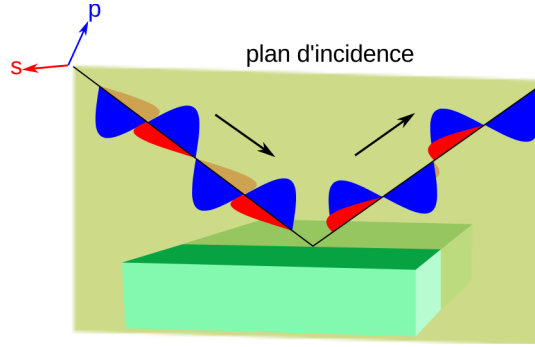


FIGURE II.10 – Représentation de la réflexion d'une onde un milieu semi-infini. Sont représentées en bleu la composante de l'onde polarisée p , et en rouge celle polarisée s . Le plan d'incidence est défini perpendiculairement au dioptre et parallèlement à la direction de propagation de l'onde.

écrit :

$$\begin{aligned} E_{ip} \cos \theta_i + E_{rp} \cos \theta_r &= E_{tp} \cos \theta_t \\ B_{ip} + B_{rp} &= B_{tp} \end{aligned} \quad (\text{II.64})$$

où les indices i , r et t correspondent aux champs incident, réfléchi et transmis respectivement. En polarisation s , on écrit :

$$\begin{aligned} E_{is} + E_{rs} &= E_{ts} \\ -B_{is} \cos \theta_i + B_{rs} \cos \theta_r &= -B_{ts} \cos \theta_t \end{aligned} \quad (\text{II.65})$$

Comme $E = \frac{c}{n}B$, on peut récrire (II.64) comme

$$n_i(E_{ip} + E_{rp}) = n_t E_{tp} \quad (\text{II.66})$$

Définissant l'amplitude du coefficient de réflexion de la composante polarisée p comme $r_p \equiv E_{rp}/E_{ip}$, on peut calculer sa valeur en éliminant E_{tp} des équations (II.64) et (II.66) et en utilisant $\theta_i = -\theta_r$.

$$r_p \equiv \frac{E_{rp}}{E_{ip}} = \frac{n_t \cos \theta_i - n_i \cos \theta_t}{n_t \cos \theta_i + n_i \cos \theta_t} \quad (\text{II.67})$$

De la même manière, on définit l'amplitude du coefficient de transmission de la composante polarisée p comme $t_p \equiv E_{tp}/E_{ip}$,

$$t_p \equiv \frac{E_{tp}}{E_{ip}} = \frac{2n_i \cos \theta_i}{n_t \cos \theta_i + n_i \cos \theta_t} \quad (\text{II.68})$$

Les quantités analogues pour les composantes polarisées s , r_s et t_s , peuvent également être définies. Elles sont les amplitudes des coefficients respectivement de réflexion et de transmission. On trouve :

$$r_s \equiv \frac{E_{rs}}{E_{is}} = \frac{n_i \cos \theta_i - n_t \cos \theta_t}{n_i \cos \theta_i + n_t \cos \theta_t} \quad (\text{II.69})$$

$$t_s \equiv \frac{E_{ts}}{E_{is}} = \frac{2n_i \cos \theta_i}{n_i \cos \theta_i + n_t \cos \theta_t} \quad (\text{II.70})$$

Les équations (II.67), (II.68), (II.69) et (II.70), définissant les amplitudes des coefficients r_p , t_p , r_s et r_p , sont connues sous le nom d'équations de Fresnel. En notation complexe, ces coefficients s'exprimeront comme

$$r_p = |r_p| \exp(i\delta_{r_p}) \quad r_s = |r_s| \exp(i\delta_{r_s}) \quad (\text{II.71})$$

$$t_p = |t_p| \exp(i\delta_{t_p}) \quad t_s = |t_s| \exp(i\delta_{t_s}) \quad (\text{II.72})$$

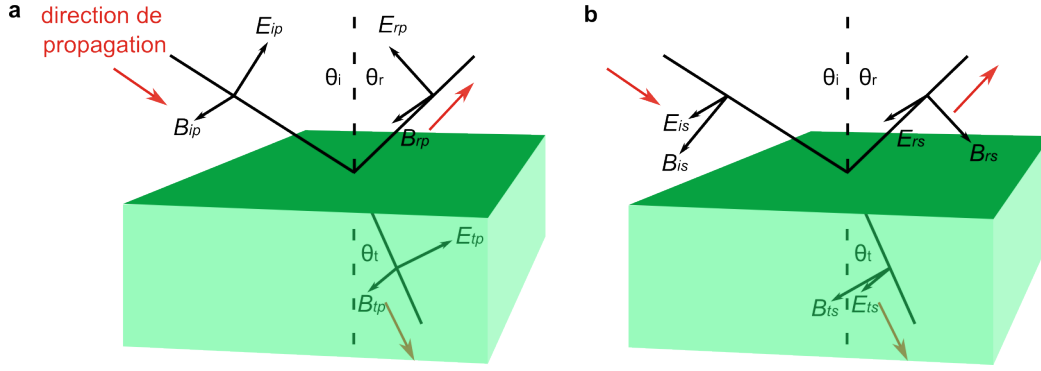


FIGURE II.11 – Représentation schématique des composantes p (a) et s (b), en réflexion et transmission, des vecteurs du champ électrique E et du champ magnétique B .

II.4.3 Intensité lumineuse

Les intensités réfléchies et transmises peuvent s'exprimer à partir des coefficients de Fresnel et correspondent à la réflectance et à la transmittance respectivement [92]. Les réflectances des composantes p et s sont égales à :

$$R_p = \frac{I_{rp}}{I_{ip}} = \left| \frac{E_{rp}}{E_{ip}} \right|^2 = |r_p|^2 \quad R_s = \frac{I_{rs}}{I_{is}} = \left| \frac{E_{rs}}{E_{is}} \right|^2 = |r_s|^2 \quad (\text{II.73})$$

Pour la transmittance cependant, il faudra utiliser la valeur de l'intensité $I = n|E|^2$ [82] et on obtiendra,

$$T_p = \frac{I_{tp} \cos \theta_t}{I_{ip} \cos \theta_i} = \left(\frac{n_t \cos \theta_t}{n_i \cos \theta_i} \right) \left| \frac{E_{tp}}{E_{ip}} \right|^2 = \left(\frac{n_t \cos \theta_t}{n_i \cos \theta_i} \right) |t_p|^2 \quad (\text{II.74})$$

$$T_s = \frac{I_{ts} \cos \theta_t}{I_{is} \cos \theta_i} = \left(\frac{n_t \cos \theta_t}{n_i \cos \theta_i} \right) \left| \frac{E_{ts}}{E_{is}} \right|^2 = \left(\frac{n_t \cos \theta_t}{n_i \cos \theta_i} \right) |t_s|^2 \quad (\text{II.75})$$

II.4.4 Interférences optiques

Les interférences optiques sont un phénomène très utilisé pour déterminer les propriétés optiques et structurales de matériaux (épaisseur, par exemple). Elles constituent également, une source d'erreurs récurrentes dans les dispositifs optiques. Dans les matériaux multicouches, elles interviennent lorsqu'on considère une superposition d'au moins trois milieux (deux dioptries) d'indices différents. Prenons comme exemple un matériau d'indice n_1 et d'épaisseur D , inséré entre deux matériaux n_0 et n_2 de dimensions semi-infinies. Parce que D a une dimension finie et que $n_1 \neq n_0 \neq n_2$, des réflexions multiples se produisent aux dioptries, et ces différents faisceaux interfèrent.

Dans ce qui suit, nous calculons le chemin parcouru par l'onde dans notre système. Le but est de déterminer la différence de phase entre les ondes réfléchies pour rendre compte des interférences. La différence de phase entre deux ondes qui interfèrent peut être exprimée de la manière suivante (figure II.12) :

$$\alpha = \frac{2\pi n_1}{\lambda} (\overline{AB} + \overline{BC}) - \frac{2\pi n_0}{\lambda} \overline{AD}. \quad (\text{II.76})$$

Or $\overline{AD} = \overline{AC} \sin \theta_0$ et $\overline{AC} = 2D \tan \theta_1$ qu'on peut transformer par la loi de Snell-Descartes pour obtenir,

$$\overline{AD} = 2D \frac{\sin^2 \theta_1}{\cos \theta_1} \cdot \frac{n_1}{n_0} \quad (\text{II.77})$$

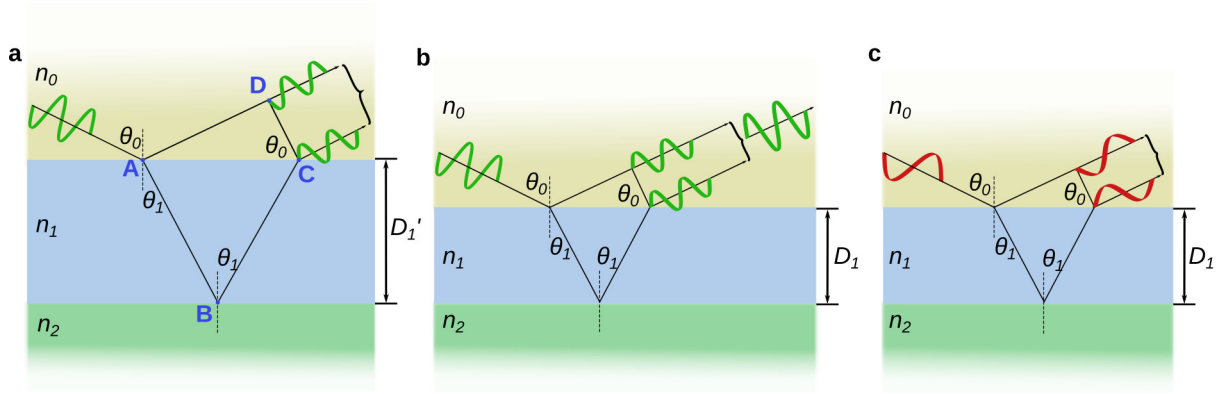


FIGURE II.12 – Représentations schématiques de l'interférence entre les ondes réfléchies par le 1^{er} et 2nd dioptres. Pour une longueur d'onde donnée, le résultat de l'interférence dépend de l'épaisseur de la couche intermédiaire (épaisseur D dans la figure a et $D' \neq D$ dans la figure b). Si l'on garde l'épaisseur de la couche intermédiaire constante, on constate que le résultat de l'interférence dépend de la longueur d'onde d'illumination (longueur d'onde λ dans la figure b, et $\lambda' \neq \lambda$ dans la figure c).

En substituant dans l'équation (II.77) et $\overline{AB} = \overline{BC} = D/\cos\theta_1$ dans l'équation (II.76), on obtient :

$$\alpha = \frac{4\pi D n_1}{\lambda} \left(\frac{1 - \sin^2\theta_1}{\cos\theta_1} \right) = \frac{4\pi D n_1}{\lambda} \cos\theta_1 \quad (\text{II.78})$$

Parce que α définit la différence de phase entre la surface et l'interface, il est plus commode pour la généraliser à l'ensemble des interfaces d'utiliser β défini de la manière suivante :

$$\beta = \frac{\alpha}{2} = \frac{2\pi D n_1}{\lambda} \cos\theta_1 = \frac{2\pi D n_1}{\lambda} \sqrt{n_1^2 - n_0^2 \sin^2\theta_0} \quad (\text{II.79})$$

Nous pouvons maintenant complètement décrire un système de plusieurs dioptres à partir des équations de Fresnel (II.67), (II.68), (II.69) et (II.70), et de la différence de phase β . Par exemple pour un système à 3 milieux, comme celui donné en figure II.13, les amplitudes des coefficients de réflexion et transmission pour un système composé d'un milieu d'épaisseur finie inséré entre deux milieux semi-infinis peuvent s'exprimer comme la somme de toutes les amplitudes. Pour la réflexion, on a :

$$r_{012} = r_{01} + t_{01}t_{10}r_{12}e^{-i2\beta} + t_{01}t_{10}r_{10}r_{12}^2e^{-i4\beta} + t_{01}t_{01}r_{10}^2r_{12}^3e^{-i6\beta} + \dots \quad (\text{II.80})$$

Nous avons donc une suite infinie de la forme $y = a + ar + ar^2 + ar^3 + \dots$ qui peut se réduire à $y = a/(1-r)$ avec $a = t_{01}t_{10}r_{12}e^{-i2\beta}$ et $r = r_{10}r_{12}e^{-i2\beta}$. (II.80) se réécrit alors de la manière suivante,

$$r_{012} = r_{01} + \frac{t_{01}t_{10}r_{12}e^{-i2\beta}}{1 - r_{10}r_{12}e^{-i2\beta}} \quad (\text{II.81})$$

Puisque $-r_{10} = r_{01}$ et $t_{01}t_{10} = 1 - r_{01}^2$, l'équation (II.81) devient,

$$r_{012} = \frac{r_{01} + r_{12}e^{-i2\beta}}{1 + r_{01}r_{12}e^{-i2\beta}} \quad (\text{II.82})$$

De façon similaire, on peut faire la somme des amplitudes des coefficients en transmission

$$t_{012} = t_{01}t_{12}e^{-i\beta} + t_{01}t_{12}r_{10}r_{12}e^{-i3\beta} + t_{01}t_{12}r_{10}^2r_{12}^2e^{-i5\beta} + \dots \quad (\text{II.83})$$

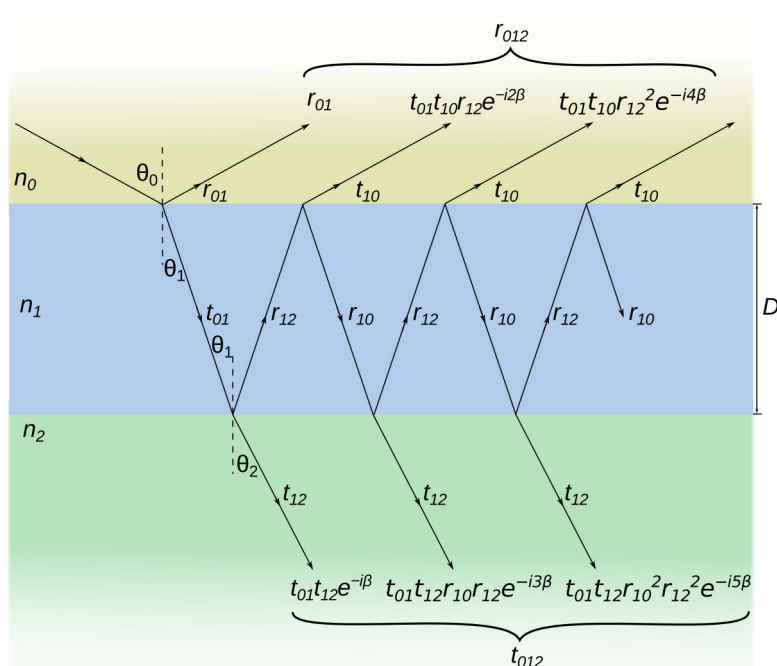


FIGURE II.13 – Représentation d'un système à trois milieux. Pour chaque réflexion et transmission, on peut écrire le produit des coefficients de Fresnel et de la phase.

Cette suite infinie aura comme paramètre $a = t_{01}t_{12}e^{-i\beta}$ et $r = r_{10}r_{12}e^{-i2\beta}$, de sorte que t_{012} se réécrit :

$$t_{012} = \frac{t_{01}t_{12}e^{-i\beta}}{1 - r_{10}r_{12}e^{-i2\beta}} \quad (\text{II.84})$$

Dans le cas d'une superposition de couches d'épaisseurs finies, qu'on appelle multicouche, on doit réaliser un calcul récursif partant de la dernière couche N (dernier milieu de dimension finie), et considérer à chaque étape du calcul un environnement de 3 milieux. Ainsi on considère $m-1$ et $m+1$ comme des milieux semi-infinis encadrant la couche m prise de dimension finie D_m . On calcule progressivement les coefficients de réflexion et de transmission de chaque couche en incorporant le calcul issu de la couche précédente. Le coefficient de réflexion de la couche m étant calculé comme suit,

$$r_{m-1,m,m+1} = \frac{r_{m-1,m} + r_{m,m+1}e^{-i2\beta_m}}{1 + r_{m-1,m}r_{m,m+1}e^{-i2\beta_m}} \quad (\text{II.85})$$

avec

$$\beta_m = \frac{2\pi D_m n_m}{\lambda} \cos \theta_m \quad (\text{II.86})$$

l'amplitude du coefficient de réflexion de la multicouche se calculera alors selon

$$r_{0\dots m+1} = \frac{r_{01} + r_{1\dots m+1}e^{-i2\beta_1}}{1 + r_{01}r_{1\dots m+1}e^{-i2\beta_1}} \quad (\text{II.87})$$

On comprendra facilement que le calcul de chaque couche a une grande influence sur le résultat final : c'est un aspect à ne jamais oublier dans la construction d'un modèle ellipsométrique.

Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons rappelé les notions de base de l'électromagnétisme nécessaires à la compréhension de ce mémoire. Nous avons ensuite passé en revue l'optique des milieux matériels, en

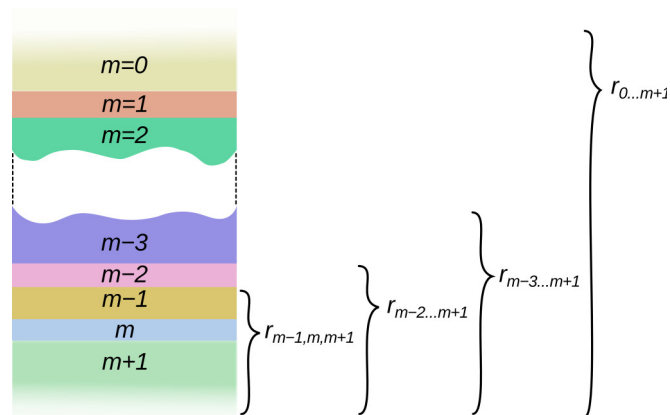


FIGURE II.14 – Organigramme de la procédure du calcul des coefficients de réflexion et transmission de matériaux multicouches.

particulier sous l'angle des différents modèles de dispersion permettant d'en calculer l'indice et la permittivité. Nous nous sommes ensuite intéressés à la description des propriétés optiques de nanoparticules sphériques, à travers les notions de polarisabilité et de résonance de plasmon. Ces notions nous ont permis d'introduire le concept de milieu effectif et de décrire le modèle de Maxwell-Garnett pour les milieux composites tridimensionnels. Le cas des milieux bidimensionnels (monocouches de particules), les effets de surface dus à la proximité du substrat ont été exposés, à travers l'apparition de dipôles images. Pour finir, nous avons rappelé les notions d'optique des milieux multicouches, préambule nécessaire à la compréhension de l'analyse ellipsométrique.

Techniques expérimentales

Sommaire

III.1 Spectrophotométrie	37
III.2 Ellipsométrie spectroscopique	39
III.2.1 Aspects généraux	39
III.2.2 Détermination expérimentale des propriétés optiques	40
III.2.2.a Matériaux massifs	40
III.2.2.b Matériaux multicouches	41
III.2.3 Montage d'ellipsométrie spectroscopique et ses composants	44
III.2.3.a Ellipsométrie spectroscopique	44
III.2.3.b Polariseur et analyseur	45
III.2.3.c Modulateur photoélastique	45
III.2.4 Représentation de Jones	46
III.2.5 La mesure en ellipsométrie à modulation de phase	48
III.2.6 Méthodologie d'analyse et extraction des constantes optiques	49
III.2.7 Description technique de l'appareil	49
III.2.8 Méthodologie de mesure sur substrat de verre	50
III.3 Techniques structurales	51
III.3.1 La microscopie électronique en transmission (TEM)	51
III.3.2 La microscopie à force atomique (AFM)	52
III.3.3 La réflectivité des rayons X (RRX)	54

III.1 Spectrophotométrie

Description des montages La spectrophotométrie est l'étude de l'intensité lumineuse réfléchie et/ou transmise par un matériau en fonction de la longueur d'onde. Elle donne accès à la transmittance et la réflectance d'un échantillon. Pour la mesurer, on utilise une source lumineuse de longueur d'onde variable qui éclaire l'échantillon avec une intensité I_0 . À l'aide d'un détecteur on mesure l'intensité transmise et/ou réfléchie $I(\lambda)$.

$$R(\lambda) = \frac{I_r}{I_0} \text{ et } T(\lambda) = \frac{I_t}{I_0} \quad (\text{III.1})$$

Dans ce travail de thèse, nous avons utilisé trois montages expérimentaux.

Le premier, nous a été prêté par Yves Borenzstein à l'INSP¹ et est décrit dans le schéma de la figure III.1.a (configuration standard). Une source lumineuse illumine un échantillon puis la transmittance est

1. Institut des NanoSciences de Paris

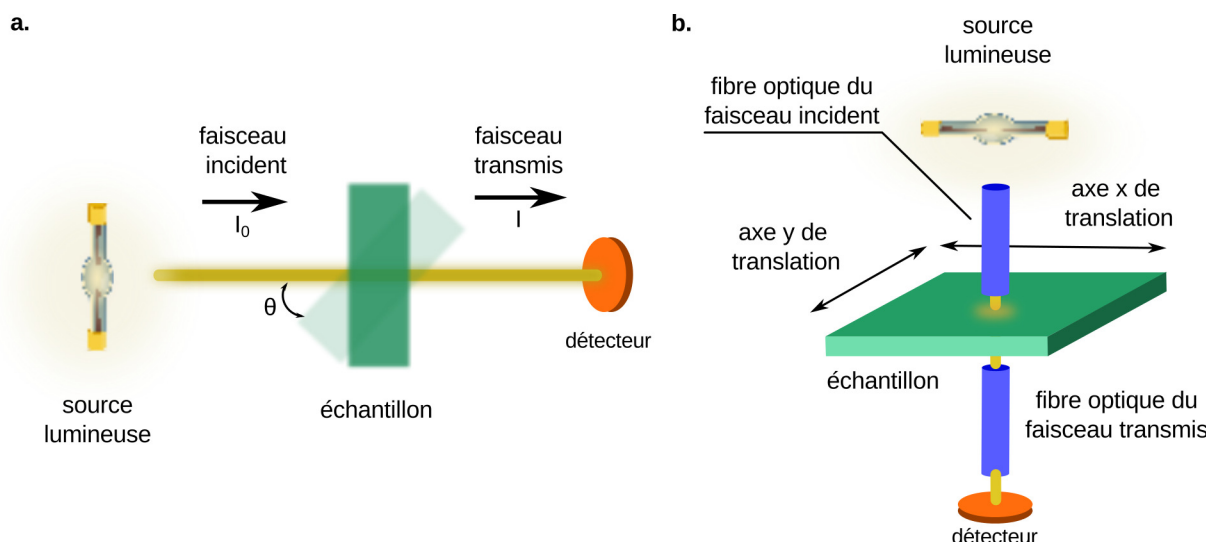


FIGURE III.1 – Montages expérimentaux de spectrophotométrie. a. Montage standard. b. Montage à résolution spatiale.

mesurée par un détecteur. Un monochromateur situé avant ou après l'échantillon (suivant le modèle) permet de sélectionner la longueur d'onde λ . La gamme spectrale accessible est comprise entre 330 et 1000nm. En changeant l'orientation de l'échantillon, on peut choisir l'angle d'incidence θ . La zone effective d'éclairement sur l'échantillon est de l'ordre de 50mm^2 . Nous utilisons ce montage pour la mesure de la transmittance en incidence normale et oblique de films minces (au maximum quelques centaines de nanomètres) déposés sur un substrat. En incidence oblique, on ajoute un polariseur afin de mesurer les transmittances suivant les polarisations p et s . La mesure que nous exploitons, correspond au rapport de la transmittance de l'échantillon et du substrat.

Le second montage nous a été prêté par Jacques Leng au LOF². Il utilise un spectrophotomètre à Transformée de Fourier monté sur une table robotisée xy (voir figure III.1). La gamme spectrale accessible est comprise entre 197 et 768nm. Le faisceau lumineux incident est amené très proche de l'échantillon par une fibre optique. Le faisceau transmis est collecté par une autre fibre optique qui l'achemine jusqu'au détecteur. Contrairement au montage précédent, ici la zone d'illumination peut être sélectionnée grâce à la platine xy sur laquelle repose l'échantillon. Couplé à un spectromètre à Transformée de Fourier qui permet une mesure rapide, ce montage permet de faire de l'imagerie spectrophotométrique. L'image est construite à partir des mesures prises à chaque déplacement (un pixel = une mesure). Le déplacement minimal du robot est de $0,25\text{mm}$. La taille du spot lumineux qui éclaire l'échantillon dépend de la distance fibre optique - échantillon³. Il s'agit d'un paramètre que nous ne contrôlons pas, mais il est de l'ordre de grandeur de la section de la fibre optique. Afin d'exploiter les données, nous utilisons un logiciel spécialement développé pour cet usage par Roman Kötitz du LOF. Une de ses fonction les plus intéressantes est qu'il permet une visualisation des résultats pour chaque longueur d'onde sous forme d'images à l'échelle de l'échantillon. Nous utilisons ce montage pour la mesure de la transmittance en incidence normale de films minces (au maximum quelques centaines de nanomètres) déposé sur un substrat. Ce montage est en particulier utilisé pour répondre aux questions

2. Laboratoire du Futur (LOF) UMR 5258 Rhodia-CNRS-Université Bordeaux 1

3. L'appareillage n'a pas de dispositif permettant de mesurer cette distance.

d'homogénéité de composition.

Un troisième montage standard est utilisé au CRPP pour les mesures d'absorption de suspensions diluées de particules. Sa configuration est la même que le premier montage (celui de l'INSP, figure III.1.a). Il n'est toutefois pas équipé d'un porte échantillon autorisant les mesures en incidence oblique. La gamme spectrale accessible est comprise entre 290 et 900nm.

La suspension de particule (ou le solvant) est placée dans une cuve de largeur $d = 1\text{cm}$. Elle est ensuite illuminée en incidence normale par un faisceau lumineux. On mesure la transmittance du solvant T_{solvant} qu'on divise par celle de l'échantillon $T_{\text{échantillon}}$ afin d'obtenir l'absorption des particules A .

$$A = -\log_{10} \left(\frac{T_{\text{échantillon}}}{T_{\text{solvant}}} \right). \quad (\text{III.2})$$

Dans le cas de suspensions diluées de particules et sans lumière diffusée, la loi empirique de Beer-Lambert est observée :

$$A \cdot \ln 10 = \sigma_{\text{ext}} \cdot N_{\text{Au}} \cdot d \quad (\text{III.3})$$

où σ_{ext} est la section efficace d'extinction d'une particule, N_{Au} est le nombre de particules par unité de volume, et d est la distance traversée par le faisceau et qui correspond ici à la largeur de la cuve. On notera que le respect de la loi Beer-Lambert est conditionné à ce que la diffusion de la lumière par les particules soit négligeable et donc que l'extinction soit dominée par l'absorption :

$$\sigma_{\text{ext}} = \sigma_{\text{abs}} \quad (\text{III.4})$$

où σ_{abs} est la section efficace d'absorption.

En utilisant la mesure de l'absorption A , on peut calculer la section efficace d'extinction des particules et ainsi accéder aux propriétés optiques des particules.

III.2 Ellipsométrie spectroscopique

III.2.1 Aspects généraux

L'ellipsométrie est l'étude de la modification de la polarisation de la lumière lors de la réflexion et transmission par un matériau. Elle se traduit par la mesure de ρ qui est défini comme le ratio des coefficients de Fresnel en polarisation p et s . Ce ratio est à associer à la configuration choisie : réflexion r ou transmission t .

$$\rho_r = \frac{r_p}{r_s} \quad (\text{III.5a})$$

$$\rho_t = \frac{t_p}{t_s} \quad (\text{III.5b})$$

où les coefficients de Fresnels s'écrivent (voir section II.4.2) :

$$r_p = \frac{n_t \cos \theta_i - n_i \cos \theta_t}{n_t \cos \theta_i + n_i \cos \theta_t}, \quad (\text{III.6a})$$

$$r_s = \frac{n_i \cos \theta_i - n_t \cos \theta_t}{n_i \cos \theta_i + n_t \cos \theta_t}, \quad (\text{III.6b})$$

$$t_p = \frac{2n_i \cos \theta_i}{n_t \cos \theta_i + n_i \cos \theta_t}, \quad (\text{III.6c})$$

$$t_s = \frac{2n_i \cos \theta_i}{n_i \cos \theta_i + n_t \cos \theta_t}. \quad (\text{III.6d})$$

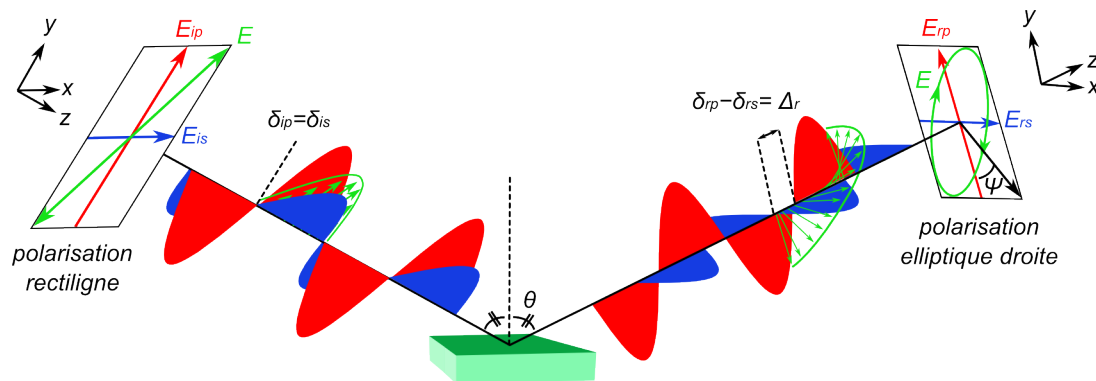


FIGURE III.2 – Principe de fonctionnement de l'ellipsométrie.

En remplaçant r_p , r_s , t_p et t_s par les équations (II.71), on obtient,

$$\rho_r = \left| \frac{r_p}{r_s} \right| e^{i(\delta_{rp} - \delta_{rs})} \quad (\text{III.7a})$$

$$\rho_t = \left| \frac{t_p}{t_s} \right| e^{i(\delta_{tp} - \delta_{ts})} \quad (\text{III.7b})$$

où ρ_r et ρ_t sont des nombres complexes. Pour les mesurer expérimentalement, on définit les angles ellipsométriques Δ et Ψ tels que :

$$\rho_r = \tan \Psi_r e^{i\Delta_r} \quad (\text{III.8a})$$

$$\rho_t = \tan \Psi_t e^{i\Delta_t} \quad (\text{III.8b})$$

En comparant les équations (III.7) et (III.8), on voit que Ψ est l'angle formé entre les vecteurs des champs électriques polarisés p et s . Δ correspond au déphasage entre le champ électrique polarisé p et s . À titre d'exemple, le schéma de la figure III.2 décrit le changement de polarisation induit par la réflexion sur un substrat. L'onde initialement rectiligne devient elliptique après la réflexion. Expérimentalement, cette configuration est une manière directe de mesurer Ψ et Δ .

III.2.2 Détermination expérimentale des propriétés optiques

Dans la section II.4.4, on a montré la relation entre propriétés optiques et les coefficients de Fresnel. Mais en ellipsométrie, on ne mesure pas directement ces coefficients mais un ratio ρ défini par Δ et Ψ . Nous allons maintenant discuter de la relation entre mesures et propriétés optiques. On peut distinguer deux configurations d'échantillons possibles : une avec un matériau massif et une autre où il est sous forme d'une multicouche de matériaux. La première est la seule à posséder une solution analytique qui permet la mesure directe des composantes réelle et imaginaire de l'indice optique. Dans le second cas, il est nécessaire d'utiliser un ajustement numérique. Ce point sera discuté plus en détails car il constitue la majorité des situations qui doivent être traitées.

III.2.2.a Matériaux massifs

Un matériau massif est défini comme un milieu semi-infini. Dans un système où un faisceau incident provenant d'un milieu semi-infini noté 1 est réfléchi par un second milieu noté 2, il est possible d'écrire

une solution analytique au problème $\rho_r = \frac{r_{12,p}}{r_{12,s}}$, définissant les indices optiques des deux milieux en fonction de ρ_r et donc de Δ et Ψ . En développant l'écriture de $r_{12,p}$ et $r_{12,s}$, on obtient,

$$\rho_r = \frac{r_{12,p}}{r_{12,s}} = \left[\frac{n_2 \cos \theta_1 - n_1 \cos \theta_2}{n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2} \right] / \left[\frac{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1 - n_2 \cos \theta_2} \right] \quad (\text{III.9})$$

puis en utilisant les lois de Snell-Descartes (II.63) on peut écrire la relation entre les indices optiques des deux milieux comme [93] :

$$\frac{n_1}{n_2} = \sin \theta \sqrt{\left[1 + \frac{1 - \rho^2}{1 + \rho} \tan^2 \theta \right]}. \quad (\text{III.10})$$

Ainsi, si on connaît un des deux indices, la mesure directe de l'autre peut être faite. C'est généralement le cas puisque le milieu 1 est souvent composé d'un gaz ou liquide dont l'indice optique est connu, comme l'air par exemple.

III.2.2.b Matériaux multicouches

Comme il a été décrit en section II.4.4, dans le cas où l'échantillon est une succession de matériaux, les ondes lumineuses réfléchies et transmises vont interférer. À partir de l'équation II.87, on peut écrire le $\rho_{0\dots m+1,r}$ résultant pour une succession de $m + 1$ milieu :

$$\begin{aligned} \rho_{0\dots m+1,r} &= \frac{r_{0\dots m+1,p}}{r_{0\dots m+1,s}} \\ &= \left[\frac{r_{01,p} + r_{1\dots m+1,p} e^{-i2\beta_1}}{1 + r_{01,p} r_{1\dots m+1,p} e^{-i2\beta_1}} \right] / \left[\frac{r_{01,s} + r_{1\dots m+1,s} e^{-i2\beta_1}}{1 + r_{01,s} r_{1\dots m+1,s} e^{-i2\beta_1}} \right]. \end{aligned} \quad (\text{III.11})$$

L'équation (III.11) ne peut être inversée analytiquement que dans le cas d'un système à une couche entre un substrat et l'ambiant, avec tous les indices de réfraction connus et l'épaisseur de la couche comme seul paramètre inconnu. En dehors de ce cas, il est nécessaire d'utiliser des méthodes numériques.

Une autre approche a été proposée par Abelès [94, 95] et consiste à utiliser deux matrices 2×2 pour décrire le passage d'un milieu à un autre : la première matrice représente la transformation optique générée par le diôptre et la deuxième rend compte de la propagation de l'onde dans la couche. Cette approche est rendue possible car les équations de propagation de la lumière sont linéaires et que la continuité du champ tangentiel à travers un diôptre peut être décrite par une transformation matricielle linéaire 2×2 . Dans ce qui suit, nous décrivons plus en détail cette approche.

Nous considérons une structure consistant en un empilement type "sandwich" de 1, 2, 3, ..., j , ..., m couches parallèles comprises entre deux milieux semi-infinis. Chaque couche est un milieu linéaire, isotrope, et possède un indice complexe n_j et une épaisseur D_j . Les grandeurs n_0 et n_{m+1} correspondent aux indices complexes des milieux semi-infinis bordant l'empilement (substrat et air). Une onde incidente plane et monochromatique provenant du milieu m génère une onde réfléchie dans le même milieu ainsi qu'une onde transmise dans le milieu $m+1$. Le champ total dans la $j^{\text{ième}}$ couche, qui est excitée par l'onde incidente, sera composé d'une onde vers l'avant, dans le sens ambiant-substrat noté (+), et d'une onde vers l'arrière dans le sens inverse. L'ensemble des vecteurs d'onde sont dans le même plan, et les vecteurs d'onde dans la $j^{\text{ième}}$ couche forment le même angle avec l'axe z . Cet axe est lui-même perpendiculaire au substrat. Si on considère dans le milieu ambiant une onde incidente polarisée rectilignement p ou s , toutes les ondes excitées dans l'empilement le sont de façon similaire. Dans ce qui suit, nous considérons

les ondes polarisées p ou s . Les amplitudes du champ électrique des ondes avant et arrière se trouvant dans le plan z sont notées $E^+(z)$ et $E^-(z)$ respectivement. On peut exprimer le champ total suivant z par une matrice colonne :

$$E(z) = \begin{Bmatrix} E^+(z) \\ E^-(z) \end{Bmatrix} \quad (\text{III.12})$$

Maintenant si on considère deux ondes z' et z'' parallèles au plan z et se trouvant respectivement de part et d'autre de l'empilement, on peut écrire une matrice 2×2 définissant la transformation de leurs champs.

$$\begin{Bmatrix} E^+(z') \\ E^-(z') \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} E^+(z'') \\ E^-(z'') \end{Bmatrix} \quad (\text{III.13})$$

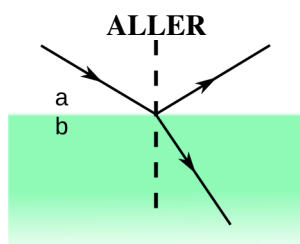
La matrice S correspond à la diffusion de l'onde due aux réflexions multiples. On peut la décomposer en deux parties : une correspondant aux transformations induites par le dioptre, que l'on développera à travers la matrice I ; et une autre correspondant à sa propagation dans chaque couche, qu'on décrira à travers la matrice L . Si on réécrit en forme réduite l'équation (III.13) avec I et S pour l'empilement de couches décrit précédemment, on obtiendra :

$$S = I_{01}L_1I_{12}L_2\dots I_{(j-1)}L_j\dots L_mI_{m(m+1)} \quad (\text{III.14})$$

Matrice de transformation au dioptre I La matrice I_{ab} s'écrira comme,

$$\begin{Bmatrix} E_a^+ \\ E_a^- \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} I_{11} & I_{12} \\ I_{21} & I_{22} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} E_b^+ \\ E_b^- \end{Bmatrix} \quad (\text{III.15})$$

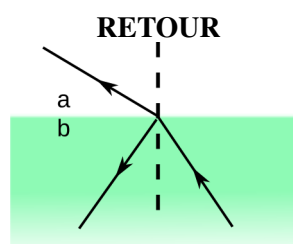
Pour déterminer les paramètres de I , on pose le problème en distinguant deux situations. La première sur chemin aller de l'onde dans le système et la seconde sur le chemin retour.



$$\begin{aligned} E_a^- &= r_{ab}E_a^+ \\ E_b^+ &= t_{ab}E_a^+ \end{aligned} \quad (\text{III.16})$$

comme $E_b^- = 0$, l'équation (III.15) se réécrit,

$$\begin{Bmatrix} E_a^+ \\ E_a^- \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} I_{11} & I_{12} \\ I_{21} & I_{22} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} E_b^+ \\ 0 \end{Bmatrix} \quad (\text{III.17})$$



$$\begin{aligned} E_a^- &= t_{ba}E_b^- \\ E_b^+ &= r_{ba}E_b^- \end{aligned} \quad (\text{III.18})$$

comme $E_a^+ = 0$, l'équation III.15 se réécrit,

$$\begin{Bmatrix} 0 \\ E_a^- \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} I_{11} & I_{12} \\ I_{21} & I_{22} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} E_b^+ \\ E_b^- \end{Bmatrix} \quad (\text{III.19})$$

Par comparaison des différentes équations ((III.16) et (III.17), (III.18) et (III.21)), on peut identifier

I_{11} , I_{12} , I_{21} et I_{22} , ce qui nous permet d'écrire la matrice I :

$$\begin{Bmatrix} 0 \\ E_a^- \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} 1/r_{ab} & r_{ba}/t_{ab} \\ r_{ab}/t_{ab} & (t_{ba}t_{ab} - r_{ab}r_{ba})/t_{ab} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} E_b^+ \\ E_b^- \end{Bmatrix} \quad (\text{III.20})$$

En utilisant les relations entre les coefficients de Fresnel $r_{ab} = -r_{ba}$ et $t_{ab}t_{ba} = 1 - r_{ab}^2$, on peut réécrire I_{ab} comme :

$$I_{ab} = \begin{Bmatrix} 1/t_{ab} & r_{ab}/t_{ab} \\ r_{ab}/t_{ab} & 1/t_{ab} \end{Bmatrix} = \frac{1}{t_{ab}} \begin{Bmatrix} 1 & r_{ab} \\ r_{ab} & 1 \end{Bmatrix} \quad (\text{III.21})$$

Matrice de propagation L La matrice de propagation est plus simple à écrire que celle de transformation au dioptre. Si on considère une couche d'épaisseur D , l'amplitude du champ des ondes lorsqu'elles ont parcouru une distance équivalente à l'épaisseur D de la couche, s'écrira :

$$\begin{Bmatrix} E_0^+ \\ E_0^- \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} e^{i\beta} & 0 \\ 0 & e^{-i\beta} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} E_D^+ \\ E_D^- \end{Bmatrix} \quad (\text{III.22})$$

où β est le déphasage de l'onde qu'on écrira comme,

$$\beta = \frac{4\pi}{\lambda} n \cos \theta \quad (\text{III.23})$$

et E_D est le champ à l'entrée de la couche. Maintenant nous avons tous les éléments pour décrire la matrice de diffusion S .

Matrice de diffusion S On considère une onde incidente provenant d'un milieu semi-infini a et se réfléchissant sur un substrat noté s sur lequel l'empilement de couches est posé. À partir des matrices (III.21) et (III.22), on peut réécrire l'équation (III.13) en fonction de notre problème :

$$\begin{Bmatrix} E_a^+ \\ E_a^- \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} E_s^+ \\ 0 \end{Bmatrix} \quad (\text{III.24})$$

et donc les amplitudes des coefficients de réflexion et transmission s'écriront comme :

$$r_{a,1,2,\dots,m,s} = \frac{E_a^-}{E_a^+} = \frac{S_{21}}{S_{11}} \quad (\text{III.25})$$

$$t_{a,1,2,\dots,m,s} = \frac{E_s^+}{E_a^+} = \frac{1}{S_{11}} \quad (\text{III.26})$$

Conclusion sur les déterminations des propriétés optiques

Seulement deux matrices sont nécessaires à la description d'un milieu. Ainsi cette représentation matricielle permet de représenter facilement des systèmes stratifiés avec un grand nombre de couches. Enfin cette méthode peut être facilement programmée et facilite les méthodes d'ajustement numérique.

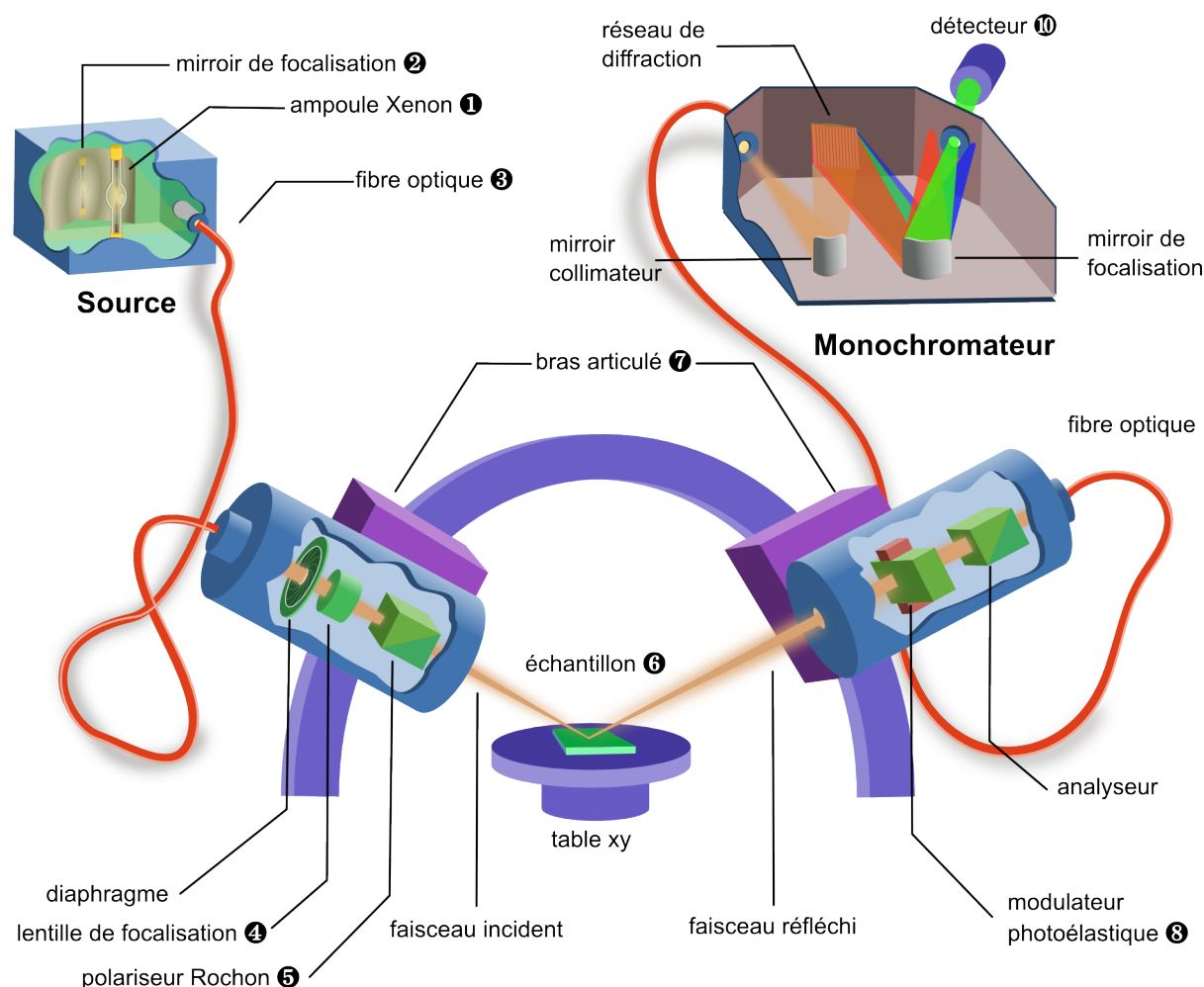


FIGURE III.3 – Montage expérimental d'un ellipsomètre à modulation de phase (Modèle UVISEL de chez Horiba Scientific).

III.2.3 Montage d'ellipsométrie spectroscopique et ses composants

III.2.3.a Ellipsométrie spectroscopique

Fondamentalement un ellipsomètre est constitué d'une source de lumière et de différents éléments optiques (polariseur, retardateur, modulateur photoélastique, etc.). À cela peut venir s'ajouter un monochromateur autorisant des mesures spectroscopique (SE) et des bras articulés permettant un balayage en angle (VA). D'un point de vue expérimental, il existe plusieurs méthodes pour mesurer Δ et Ψ . Dans ce travail de thèse il est utilisé un ellipsomètre à modulation de phase. Cette technologie a été développée dans les années 60 par Jaspersen et al.[96].

Dans ce mémoire de thèse, il ne sera décrit que le montage de l'ellipsométrie à modulation de phase où il s'agit de moduler la phase de lumière puis d'en regarder la modulation d'intensité. Le montage expérimental est constitué comme il suit (figure III.3) :

un faisceau de lumière non-polarisé est généré par une lampe Xenon ① dans une gamme spectrale de longueur d'onde allant de 260nm à 2066nm puis renvoyé par un miroir de focalisation ② dans une fibre optique ③ qui conduit la lumière jusqu'à une lentille focalisante ④. Le faisceau de lumière passe alors par un polariseur Rochon ⑤ qui la polarise rectilignement avant d'éclairer l'échantillon ⑥ à un angle θ

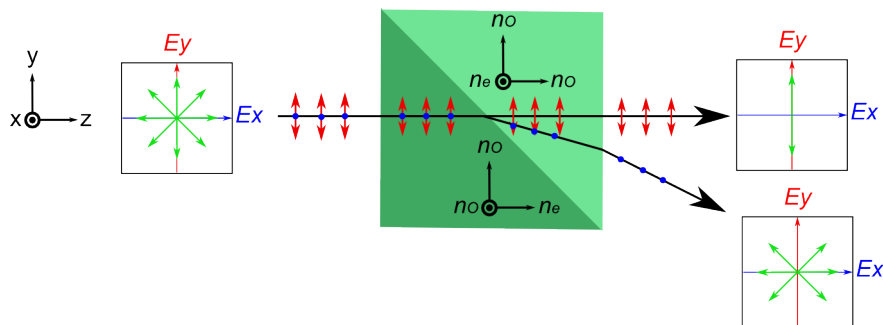


FIGURE III.4 – Schéma de fonctionnement d'un polariseur Rochon. L'axe z est la direction de propagation.

contrôlé par des bras articulés ⑦. La lumière réfléchie, dont la polarisation induite par l'échantillon est elliptique, traverse un modulateur photoélastique ⑧ dont le rôle est de moduler le déphasage entre les composantes p et s . Enfin, le faisceau vient traverser un analyseur ⑨, qui n'est autre qu'un polariseur, avant d'atteindre un monochromateur ⑩ dont le rôle est de sélectionner la longueur d'onde devant être mesurée par le détecteur. Afin de comprendre le fonctionnement de cet appareillage, chaque élément clé va être décrit plus en détails.

III.2.3.b Polariseur et analyseur

Le rôle d'un polariseur ou d'un analyseur est de polariser rectilignement la lumière. La différence entre les deux vient de leur position dans le montage optique mais il s'agit du même élément. Généralement, un polariseur vient après une source de lumière (non-polarisée) tandis que l'analyseur est positionné avant le détecteur. Il en existe bien sûr plusieurs types, mais ici nous nous intéresserons uniquement au polariseur Rochon (figure III.4). Il est composé de deux prismes identiques, collés l'un à l'autre et fabriqués dans un matériau optiquement anisotrope uniaxial. Il a donc deux indices, un extraordinaire n_e pour la lumière polarisée le long d'une direction, et un indice ordinaire n_o dans les deux autres directions. Le premier prisme sera orienté de telle manière que n_e soit parallèle à la propagation de l'onde tandis que dans le second ne soit perpendiculaire. Cela implique qu'au niveau du dioptre formé par les deux prismes, l'indice est identique suivant l'axe y mais différent suivant x , y formant ainsi un contraste d'indice. Étant donné que le champ est parallèle au plan (x, y) , le faisceau sera réfracté dans le plan où apparaît le contraste : (x, z) mais se propagera sans perturbation dans le plan (y, z) . En sortie du polariseur, il y a donc deux faisceaux : un le long de l'axe z qui sera polarisé rectilignement dans le plan (y, z) et l'autre non-polarisé, formant un angle α avec le premier.

III.2.3.c Modulateur photoélastique

Un modulateur photoélastique (figure III.5) est un composant optique constitué d'un matériau isotrope auquel est appliquée une contrainte mécanique afin de faire varier sa densité électronique et ainsi modifier l'indice optique suivant la direction de la contrainte. Généralement la contrainte est appliquée par un matériau piézoélectrique dont la fréquence d'oscillation est celle de modulation ω . La version du modulateur photoélastique [97] que nous utilisons en est une modifiée de celle de Jaspersen et al. en 1969 [96]. Comme montré en figure III.5, un piézo vient appliquer une contrainte sur un barreau de silice suivant la direction y et à la fréquence de 50Hz. Quand la contrainte est nulle, le barreau est optiquement

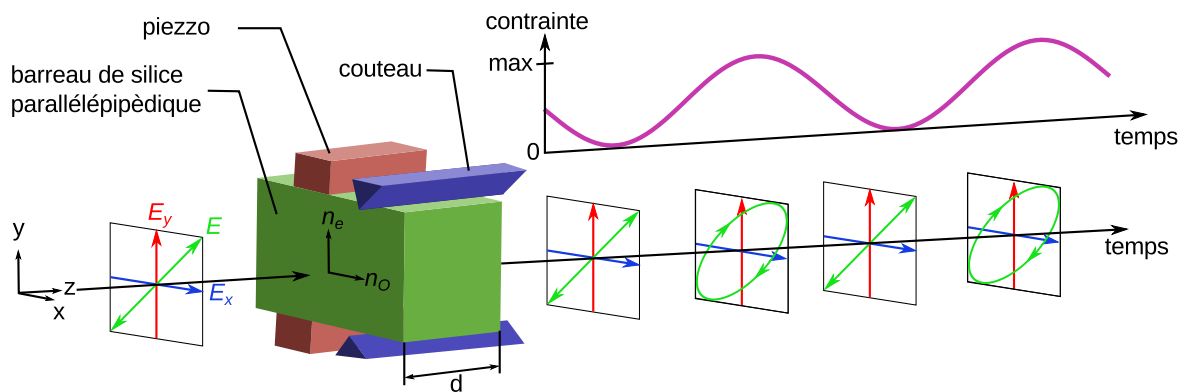


FIGURE III.5 – Schéma de fonctionnement d'un modulateur photoélastique [96].

isotrope. Quand la contrainte est non-nulle, un indice extraordinaire n_e , qui lui est proportionnel [98], se forme sur le même axe, ce qui a pour conséquence de déphaser les composantes de polarisation p et s de l'onde traversant le milieu. Ainsi une onde polarisée rectilignement en entrée du modulateur le sera elliptiquement en sortie. Le déphasage δ entre les polarisations p et s s'écrit comme,

$$\delta(t) = \frac{2\pi d}{\lambda_0} (n_e - n_o) P \sin(\omega t) \quad (\text{III.27})$$

où P est un nombre proportionnel à l'amplitude du pic de la contrainte. L'amplitude de la contrainte et le facteur de qualité sont proportionnels au voltage appliqué. Jasperson et al. ont trouvé que pour leur système, la dépendance de P à λ est négligeable [96]. Toutefois, comme nous travaillons dans une large gamme spectrale, nous ne pouvons pas faire la même approximation. La tension appliquée au piézo est régulièrement réajustée en fonction de la longueur d'onde afin de maximiser Q et ainsi la qualité de la modulation. On peut réécrire l'équation III.27 d'une manière simplifiée,

$$\delta(t) = \mathcal{A} \sin(\omega t) \quad (\text{III.28})$$

où \mathcal{A} est relatif à l'amplitude de la phase et considéré comme étant seulement une fonction du ratio V/λ , V étant le voltage du courant alternatif appliqué.

III.2.4 Représentation de Jones

Maintenant, que nous avons décrit le fonctionnement de chaque élément optique, nous allons introduire la représentation proposée par le physicien R. Jones en 1941 [99]. Il s'agit de représenter chaque élément optique par une matrice qui décrit les états de polarisation de la lumière par un vecteur parallèle et proportionnel à l'amplitude complexe de chaque composante (p et s) de l'onde électromagnétique. On transposera ces vecteurs dans une matrice colonne dont les lignes sont proportionnelles aux amplitudes complexes du champ électrique. Les transformations de l'état de polarisation de l'onde induites par chaque élément optique peuvent être ainsi décrites en termes de matrices dont on utilisera les propriétés mathématiques pour déterminer la polarisation en sortie du montage. La représentation de Jones est particulièrement adaptée à l'ellipsométrie puisqu'ils ont en commun de considérer la lumière comme totalement polarisée.

$$E(z, t) = e^{i(\omega t - Kz)} \begin{Bmatrix} E_{p0} e^{i\delta_p} \\ E_{s0} e^{i\delta_s} \end{Bmatrix} = e^{i(\omega t - Kz)} \begin{Bmatrix} |E_p| e^{i\delta_p} \\ |E_s| e^{i\delta_s} \end{Bmatrix} = e^{i(\omega t - Kz)} \begin{Bmatrix} E_p \\ E_s \end{Bmatrix} \quad (\text{III.29})$$

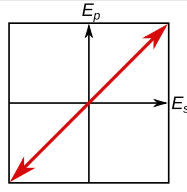
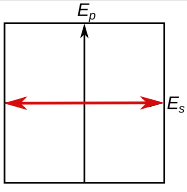
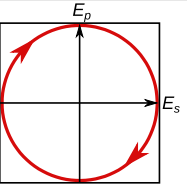
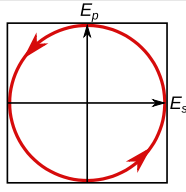
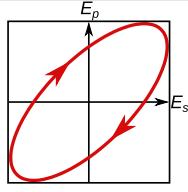
Rectiligne 45°	Rectiligne 0°	Circulaire droit	Circulaire gauche	Elliptique droit
				
$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 0 \\ 1 \end{Bmatrix}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{Bmatrix} -i \\ 1 \end{Bmatrix}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{Bmatrix} i \\ 1 \end{Bmatrix}$	$S = \begin{Bmatrix} \sin(\Psi)e^{i\Delta} \\ \cos(\Psi) \end{Bmatrix}$

Tableau III.1 – Matrices de Jones pour les différents états de polarisation.

Afin de simplifier l'écriture, on omettra volontairement le facteur $e^{i(\omega t - Kz)}$ qui ne nous est pas utile pour ce qui suit. On peut exprimer l'équation (III.29) en fonction de la différence de phase,

$$E(z, t) = \begin{Bmatrix} |E_p| e^{i(\delta_p - \delta_s)} \\ |E_s| \end{Bmatrix} \quad (III.30)$$

et l'intensité lumineuse sera donnée par (Chapitre II) :

$$I = \begin{Bmatrix} I_p \\ I_s \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} E_{p0}^2 \\ E_{s0}^2 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} |E_p|^2 \\ |E_s|^2 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} E_p E_p^* \\ E_s E_s^* \end{Bmatrix} \quad (III.31)$$

Maintenant, on est capable d'exprimer le vecteur et la matrice de Jones par chacun des éléments optiques. Néanmoins, parce que chaque élément peut être orienté d'une manière différente suivant l'axe z, il est nécessaire pour les calculs de les considérer tous dans le même plan. Pour ce faire on doit calculer le changement de coordonnées. Si on considère une rotation d'un angle α suivant le sens horaire et l'axe z, la matrice rotationnelle R correspondante s'écrira,

$$R(\alpha) = \begin{Bmatrix} \cos(\alpha) & -\sin(\alpha) \\ \sin(\alpha) & \cos(\alpha) \end{Bmatrix} \quad (III.32)$$

Ainsi pour obtenir les nouvelles coordonnées de la matrice de Jones du champ électrique $E(z, t)'$, il suffit de lui appliquer la matrice rotationnelle :

$$E'(z, t) = E(z, t) \times R(\alpha) = \begin{Bmatrix} \cos(\alpha) & -\sin(\alpha) \\ \sin(\alpha) & \cos(\alpha) \end{Bmatrix} \times \begin{Bmatrix} E_p \\ E_s \end{Bmatrix} \quad (III.33)$$

Conclusion sur la représentation de Jones

À partir des équations décrites ci-dessus, on peut écrire les matrices de chaque état de polarisation et des éléments optiques. Les vecteurs correspondant aux différents états de polarisations sont donnés dans le tableau III.1 et les différentes matrices de transformations (P,A,M,R,S) sont données dans le tableau III.2. Pour ces dernières, on considère que les pertes d'intensité lumineuse dans le système sont négligeables, ce qui nous permet de les normaliser par le champ électrique. Ces matrices constituent les briques élémentaires qui nous permettent d'écrire la matrice L_d , définissant toutes les transformations subies par l'onde électromagnétique émise par la source.

Polariseur/ Analyseur	Modulateur photoélastique	Rotationnelle	Échantillon
$P = A = \begin{Bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{Bmatrix}$	$M = \begin{Bmatrix} e^{i\delta} & 0 \\ 0 & 1 \end{Bmatrix}$	$R = \begin{Bmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha \\ \sin \alpha & \cos \alpha \end{Bmatrix}$	$S = \begin{Bmatrix} \sin(\Psi)e^{i\Delta} \\ \cos(\Psi) \end{Bmatrix}$

Tableau III.2 – Matrices de Jones pour chaque élément optique.

III.2.5 La mesure en ellipsométrie à modulation de phase

La matrice exprimant la transformation de l'onde électromagnétique à travers les différents éléments optiques du montage (III.2.4) s'écrit comme,

$$\begin{aligned} L_d &= AR(A)R(-M)MR(M)SR(P)P \\ &= AR(A - M)MR(M)SR(P)P \end{aligned} \quad (\text{III.34})$$

En appliquant L_d au champ électrique incident polarisé p ,

$$\begin{aligned} \begin{Bmatrix} E_p \\ 0 \end{Bmatrix} &= \begin{Bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \cos \alpha_{(A-M)} & -\sin \alpha_{(A-M)} \\ \sin \alpha_{(A-M)} & \cos \alpha_{(A-M)} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} e^{i\delta} & 0 \\ 0 & 1 \end{Bmatrix} \\ &\times \begin{Bmatrix} \cos \alpha_M & -\sin \alpha_M \\ \sin \alpha_M & \cos \alpha_M \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \sin(\Psi)e^{i\Delta} & 0 \\ 0 & \cos(\Psi) \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \cos \alpha_P & \sin \alpha_P \\ -\sin \alpha_P & \cos \alpha_P \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{Bmatrix} \end{aligned} \quad (\text{III.35})$$

En développant l'équation (III.34), on obtient :

$$\begin{aligned} E_p &= [\cos(A - M) \cos M e^{i\delta} - \sin(A - M) \sin M] \sin \Psi e^{i\Delta} \cos P \\ &+ [\sin M \cos(A - M) e^{i\delta} + \sin(A - M) \cos M] \cos \Psi \sin P \end{aligned} \quad (\text{III.36})$$

L'intensité détectée, définie comme étant égale à $|E_A|^2$ sera,

$$I(t) = I[I_0 + I_s \sin \delta(t) + I_c \cos \delta(t)] \quad (\text{III.37})$$

avec

$$\begin{aligned} I_0 &= 1 - \cos 2\Psi \cos 2A + \cos 2(A - M) \cos 2M (\cos 2A - \cos 2\Psi) \\ &+ \sin 2A \cos \Delta \cos 2(A - M) \sin 2\Psi \sin 2M \\ I_s &= \sin 2(P - M) \sin 2A \sin 2\Psi \sin \Delta \\ I_c &= \sin 2(P - M) [(\cos 2\Psi - \cos 2A) \sin 2M \\ &+ \sin 2A \cos 2M \sin 2\Psi \cos \Delta] \end{aligned} \quad (\text{III.38})$$

Même si en théorie il est possible d'utiliser toutes les combinaisons d'angles, expérimentalement seulement deux sont utiles. Elles sont habituellement appelées configuration II pour $P = \pm 45^\circ$, $M = 0^\circ$, $M - A = \pm 45^\circ$, et configuration III pour $P = \pm 45^\circ$, $M = 45^\circ$, $M - A = \pm 45^\circ$ [100]. Il existe une troisième configuration, noté I, où le polariseur est absent. Elle est utilisée avec un système de détection ne dépendant pas de la polarisation incidente [101].

A chaque longueur d'onde, les termes I_0 , I_s et I_c contiennent l'information sur δ et ψ . En remplaçant δ par $\mathcal{A} \sin \omega t$, on met en évidence que les fonctions $\sin(\mathcal{A} \sin \omega t)$ et $\cos(\mathcal{A} \sin \omega t)$ présentent plusieurs harmoniques ce qui permet de définir une série de Fourier [102].

$$\sin \delta(t) = 2 \sum_{m=0}^{\infty} J_{2m+1}(\mathcal{A}) \sin[(2m+1)\omega t] \quad (\text{III.39})$$

$$\cos \delta(t) = J_0(\mathcal{A}) + 2 \sum_{m=0}^{\infty} J_{2m}(\mathcal{A}) \cos[2m\omega t] \quad (\text{III.40})$$

où J_n sont des fonctions de Bessel de \mathcal{A} . L'analyse de la transformée de Fourier du signal détecté nous donnera accès aux mesures de I_0 , I_s et I_c . À partir de ces valeurs, nous pouvons remonter aux propriétés optiques de l'échantillon.

III.2.6 Méthodologie d'analyse et extraction des constantes optiques

Pour extraire les propriétés optiques à partir des mesures ellipsométriques, nous définissons les échantillons en termes de couches (voir section III.2.2.b) dont les paramètres sont n , k et D . Dans notre travail, les échantillons sont constitués d'une couche unique dont on souhaite déterminer les propriétés, déposée sur substrat. Le substrat est soit un wafer de silicium recouvert d'une couche d'oxyde, soit une lame de verre. On caractérise avec précision les substrats nus de façon à les introduire comme connues dans les modèles ellipsométriques (voir figure V.12). On s'intéresse à l'extraction des propriétés optiques d'une seule couche en considérant que pour les autres elles sont déjà connues. Deux méthodes différentes sont utilisées pour extraire les propriétés optiques. La première consiste en l'ajustement d'une fonction de dispersion appropriée sur la mesure de (I_s, I_c) ou sur (Δ, Ψ) . Cette fonction peut être une construction phénoménologique par des oscillateurs. L'ajustement se fait sur une gamme spectrale donnée, ainsi qu'un nombre limité de paramètres ($D +$ paramètres de la fonction). Cette méthode présente le risque d'utiliser des fonctions certes appropriées du point de vue mathématique de l'ajustement, mais qui ne présentent pas nécessairement de significations physiques.

La seconde méthode est une inversion numérique de (I_s, I_c) en (n, k) à chaque λ . Son application nécessite des mesures à plusieurs angles θ ainsi que la connaissance au préalable de D . Ce premier point est important car un couple d'angles ellipsométriques (Δ, Ψ) permet d'aboutir à plusieurs solutions de (n, k) . Une manière de lever ces indéterminations est d'ajuster sur plusieurs angles. La détermination de l'épaisseur peut se faire en utilisant la première méthode : on ajuste une partie du spectre où le comportement optique peut être décrit par une fonction de dispersion simple comme un oscillateur de Lorentz par exemple. L'inversion numérique nécessite également de donner des valeurs de départ de n et k pour chaque λ . Nous disposons de deux possibilités dans leurs choix. La première est de fixer des valeurs constantes à toutes les valeurs de λ . Cela implique qu'on s'attend à un résultat proche de ces valeurs. Si cette hypothèse est fautive, la solution donnée par l'inversion ne sera pas correcte. Un avantage de cette méthode est que, d'un point de vue numérique, chaque point (λ) est indépendant. La seconde est de fixer la valeur de départ d'un seul point du spectre, et d'utiliser le résultat de l'inversion comme point de départ pour le plus proche voisin. Ainsi l'inversion se propage de proche en proche sur tout le spectre. Les choix du premier point et des valeurs (n, k) déterminent la réussite de l'inversion. Cette méthode interdit d'obtenir des solutions montrant des variations de (n, k) brutales et n'ayant pas de sens physique. Cela permet ainsi de garder une cohérence dans le comportement entre chaque point. Enfin, elle offre un maximum de liberté à l'inversion en limitant l'intervention qu'on peut avoir par le choix de la valeur de départ. L'évaluation de la qualité de l'inversion se fait sur le résultat de l'écart type noté χ^2 : une inversion quasi-parfaite possède un χ^2 qui tend vers 0.

III.2.7 Description technique de l'appareil

Nous utilisons l'ellipsomètre spectroscopique à modulation de phase UVISEL de chez Horiba Scientific (anciennement Jobin Yvon). La source de lumière est constituée d'une lampe Xénon sans émission

Tension (mV)	λ_{min} (nm)	λ_{max} (nm)	Nombre de raie	λ_{min} (nm)	λ_{max} (nm)
876	258	289	1200	260	699
1000	290	449	600	700	X
3000	450	999	300	X	2066
5000	1000	2066			

Tableau III.3 – À gauche, les tensions de modulations du modulateur photoélastique (PEM) et leurs domaines d'applications. À droite, le nombre de raies des réseaux de diffraction et les fréquences qu'ils couvrent.

d'ozone de chez Hamamatsu (Ref. L2194-01) d'une puissance de 75W et donnée pour une gamme spectral de 240 à 2000nm. Des bras motorisés permettent d'ajuster l'angle d'incidence θ entre 48° et 90° avec une résolution de $0,01^\circ$. Un modulateur photoélectrique est placé sur le chemin du faisceau après sa réflexion par le substrat. Le piézo du modulateur photoélastique oscille à la fréquence $f = 50000$ Hz. La tension électrique qui lui est appliquée, est ajustée quatre fois en fonction de la longueur d'onde de mesure (voir tableau III.3). Le but est de maintenir une qualité de modulation suffisante pour l'analyse. Pour couvrir l'ensemble de la gamme spectrale, le monochromateur comporte trois réseaux de diffraction. Leurs caractéristiques sont données en tableau III.3. Le monochromateur est positionné entre le modulateur et les détecteurs. Les détecteurs sont au nombre de deux. Un pour l'UV / visible / proche infrarouge fonctionnant pour $\lambda \in [260; 869]$ nm et un pour l'infrarouge fonctionnant pour $\lambda \in [870; 2066]$ nm. L'échantillon est positionné sur une platine robotisée xy permettant un déplacement maximum en x et y de $[-100; +100]$ mm pour un pas minimal de 0,1nm. La platine dispose d'un ajustement vertical contrôlé par une vis micrométrique d'une course de 4mm. L'horizontalité est gérée par le réglage de deux vis diamétralement opposées. Un objectif permet de contrôler l'horizontalité de l'échantillon. L'ensemble du montage est positionné sur un marbre qui repose sur quatre pieds non-isolés des vibrations.

III.2.8 Méthodologie de mesure sur substrat de verre

Dans le cas d'une couche d'épaisseur supérieure à la longueur de cohérence de la source, les faisceaux réfléchis n'interfèrent plus. L'intensité totale réfléchi est alors la somme des intensités qui sont réfléchies par chaque dioptré. Quand la couche est suffisamment épaisse, les parcours des faisceaux réfléchis sont décorrélés les uns des autres et il devient possible de les distinguer. Ainsi, en considérant une taille de spot de 1mm, comme ce qui est illustré en figure III.6.a, les faisceaux des 1^{ère} et 2^{ème} réflexions ne se recouvrent que partiellement. En utilisant un faisceau plus étroit, il est possible de décorréler encore un peu plus les faisceaux. Sauf dans le cas d'une couche très épaisse et d'un spot très petit, les deux faisceaux atteignent le détecteur. Afin de n'enregistrer que le faisceau de la première réflexion, on cache la seconde réflexion. De cette manière le détecteur enregistre uniquement la 1^{ère} réflexion. D'un point de vue modèle ellipsométrique, la couche épaisse apparaît alors comme un milieu semi-infini.

Les substrats de verre que nous utilisons sont d'une épaisseur de 1mm, épaisseur largement au-dessus celle de cohérence de la source qui est donnée à 100μ m. L'ellipsomètre que nous utilisons dispose de micro-spots adaptés à ce type de mesure. En utilisant une taille de spot de 100μ m et des angles d'incidence compris entre 65° , et 70° , nous décorrélons suffisamment les faisceaux pour en cacher un. Le microspot est obtenu grâce à un diaphragme en sortie de la fibre optique. Le faisceau perd alors une partie de son intensité et donc le détecteur reçoit moins de signal. Notre appareillage utilise un détecteur

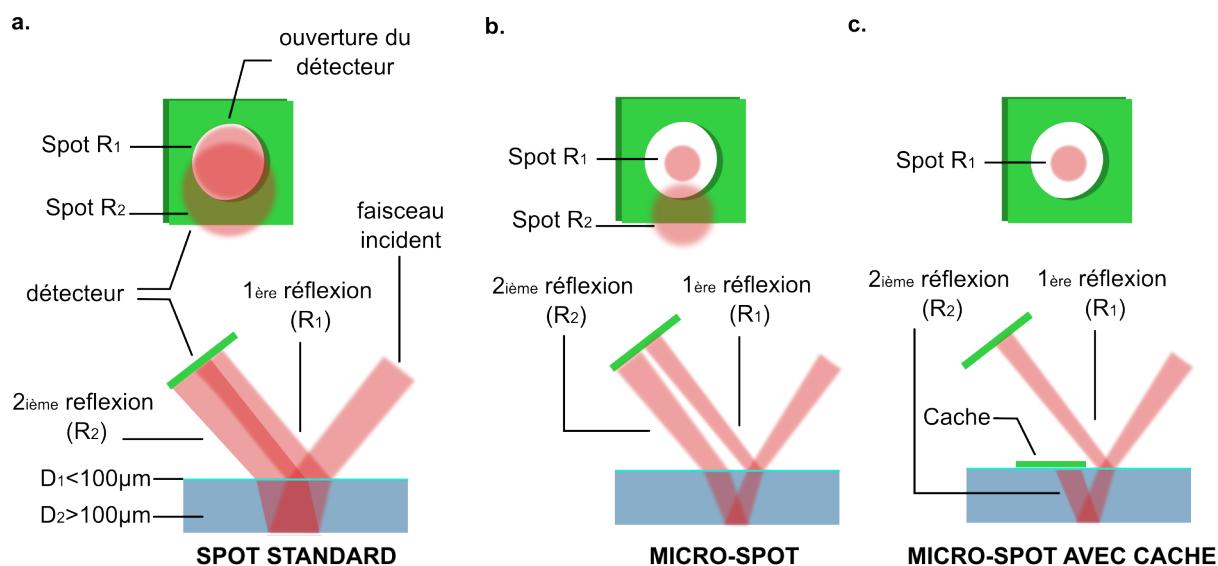


FIGURE III.6 – Méthodologie de mesure de film sur substrat de verre épais ($D > 100\mu\text{ m}$).

pour l'UV-Visible-proche infrarouge et un pour l'infrarouge. Le détecteur IR est beaucoup moins sensible que celui de l'UV, et ne permet pas de faire des mesures avec une intensité faible comme celle fournie par le micro-spot. Les mesures faites avec le microspot sont donc restreintes à la gamme du détecteur UV-visible-proche infrarouge c'est-à-dire [260 : 870] nm.

III.3 Techniques structurales

III.3.1 La microscopie électronique en transmission (TEM)

Description de la technique La microscopie électronique à transmission (TEM) [103, 104], est une technique de microscopie qui permet d'imager des structures de tailles micrométriques et nanométriques. Sa configuration générale est globalement similaire à celle d'un microscope optique, avec des substitutions adaptées (figure III.7). Le canon à électrons est composé d'un filament ❶, généralement de tungstène, pour produire les électrons et d'une anode ❷. La différence de potentiel entre les deux permet d'accélérer les électrons dans la colonne. Une lentille magnétique ❸ vient condenser le flux d'électron sur l'échantillon ❹. Puis le faisceau traverse l'échantillon et les électrons qui n'ont pas été absorbés ou réfléchis par l'échantillon, passent par un jeu de lentilles magnétiques ❺❻ avant d'être détecté par une caméra ❼. L'image ❽ obtenue correspond à la transmittance de l'échantillon aux électrons et dépend de l'interaction électron-matière. Ainsi, on ne peut imaginer que des échantillons suffisamment denses et de faible épaisseur : en d'autres termes, ceux présentant une absorbance et une transmittance non nulles.

L'appareillage de TEM On utilise un microscope électronique à transmission H-600 de chez Hitachi. La colonne du flux d'électron est placée sous un vide poussé. Il utilise un filament tungstène sur lequel on peut appliquer des voltages de 10, 25, 50, 75 ou 100kV. Dans notre travail, nous utilisons uniquement une tension de 75kV (condition nécessaire à l'utilisation de la caméra). Les tailles de spot du faisceau d'électrons disponibles sont de 0.2, 0.3, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5 et 10 $\mu\text{ m}$ de diamètre. Les grossissements d'images accessibles vont de $\times 700$ à $\times 300000$. Une caméra AMT CCD camera de type DVC permet de capturer les images numériques. Les échantillons sont préparés sur des grilles Agar© de maillage 200,

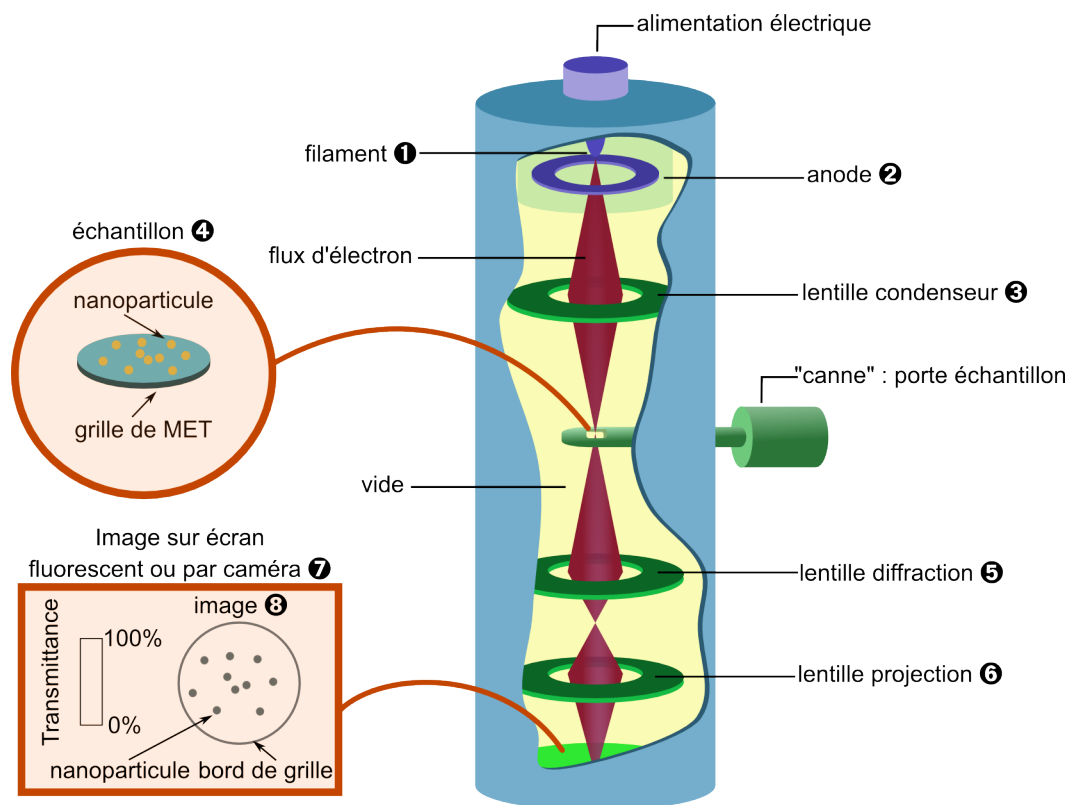


FIGURE III.7 – Schéma de fonctionnement d'un microscope électronique à transmission (TEM).

composées d'une grille de cuivre recouverte d'un composite de carbone et de Formvar (matériau de chez le fabricant). Un goutte de $5 \mu\text{L}$ de suspension de particules est déposée sur la grille puis laissée sécher au minimum 1h sous une hôte à flux laminaire afin d'éviter une pollution par la poussière.

III.3.2 La microscopie à force atomique (AFM)

Description de la technique La microscopie à force atomique (AFM) est une microscopie à champ proche. Inventée par Calvin F. Quate and Christoph Gerber en 1986 [105], elle est dérivée de la microscopie à effet tunnel (STM) initialement développée par Gerd Binnig and Heinrich Rohrer au laboratoire de recherche d'IBM à Zurich et pour laquelle ils reçurent le prix Nobel de physique en 1986. Contrairement à la STM, qui utilise l'effet tunnel, l'AFM s'intéresse principalement aux forces de Van der Waals (VDW) et d'adhésion pour sonder la surface d'échantillons à des échelles nanométriques.

Un schéma de fonctionnement général de l'AFM est montré en figure III.8

La sonde de taille nanométrique, appelée pointe (1), est fixée sur un levier (2) contrôlé par des matériaux-piézo électriques qui permettent de contrôler la torsion du levier (3). La distance sonde-échantillon (axe z) ainsi que les déplacements latéraux (axes x et y) sont contrôlées par un autre piézo situé sous l'échantillon étudié (4). Les mouvements du levier sont observés à l'aide d'un faisceau laser (5) qui vient se réfléchir sur la tête du levier avant de rencontrer un détecteur composé d'un quadrant de photodiodes (6). Ainsi, lorsque le mouvement du levier est perturbé par la surface de l'échantillon (7) cela se traduit par un déplacement du faisceau qui peut être quantifié spatialement par le quadrant. Par le biais d'une boucle de rétroaction ce mouvement est traduit en image (8). La résolution de l'appareil est intrinsèquement liée à celle du piézo mais aussi du quadrant. Le grain, qui correspond à la fidélité avec laquelle la surface

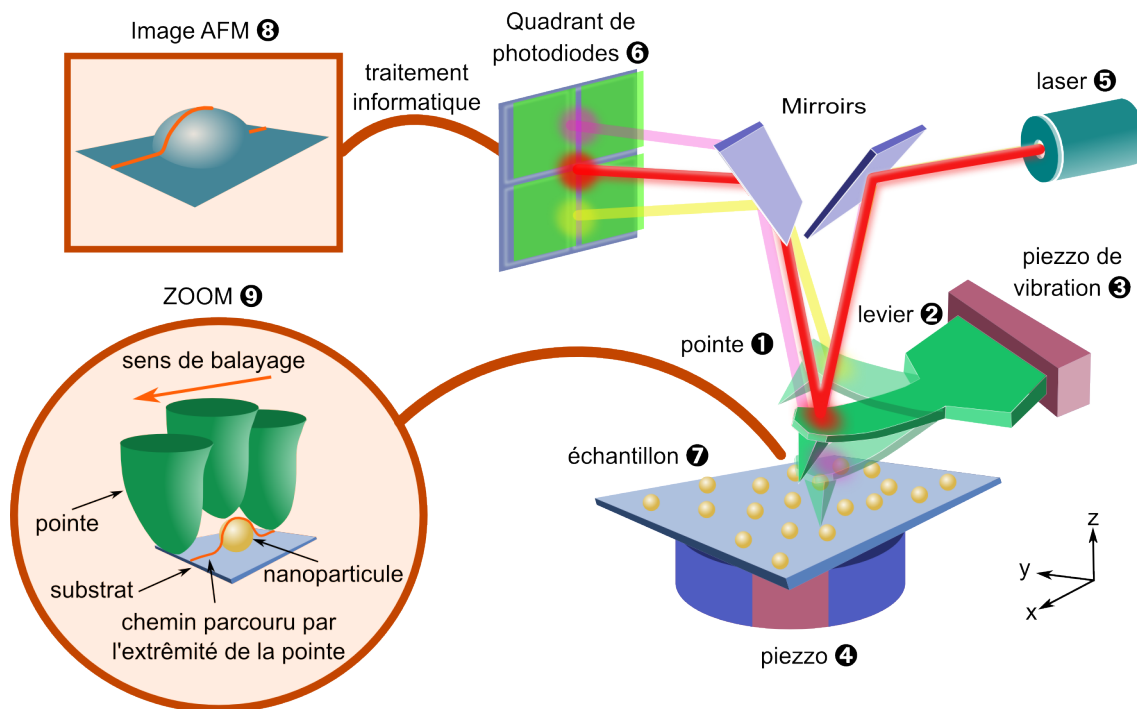


FIGURE III.8 – Schéma de fonctionnement d'un microscope à force atomique (AFM).

est reconstituée, évolue avec le rayon de courbure de la pointe : plus celui-ci est petit et plus le grain est petit. Parce que l'échantillon est sondé de manière mécanique (et non optique), l'image est fonction de la forme géométrique de la sonde, c'est-à-dire convoluée : cet effet est visible schématiquement sur la figure III.8 lorsqu'on compare l'image 8 à la configuration réelle de l'échantillon 9.

Les principaux modes de travail sont le statique et le dynamique. En statique ou "mode contact", lorsqu'on s'intéresse à la topographie de surface de l'échantillon, on recherche un contact permanent entre la pointe et la surface. Parce que la plupart des échantillons développent un ménisque d'eau avec la pointe (figure III.9.a), des forces d'adhésion viennent s'ajouter, et génèrent des artefacts. À cause de cette adhésivité supplémentaire, la pointe risque d'endommager la surface. Il devient alors intéressant de faire osciller très rapidement la pointe pour s'en affranchir : c'est ce qui est appelé le mode dynamique ou aussi le "mode tapping". Dans ce travail, nous nous intéresserons uniquement à ce mode. Il nous permet de faire deux types d'images. Des images de topographie de surface qui renseignent sur le relief de la surface et des images de phase. Les perturbations de l'oscillation de la pointe peuvent nous informer sur les différences de dureté. Le principe est de mesurer le déphasage entre l'oscillation libre de la pointe et celle perturbée (figure III.9.b). Winkler et al. [106, 107] ont montré que la phase augmente lorsque le module élastique augmente. Ainsi plus le matériau est rigide et plus le déphasage augmente. Dans un échantillon composite, on peut ainsi distinguer les entités constituantes à condition que le contraste de dureté soit suffisamment grand entre les matériaux. On verra dans le chapitre suivant qu'en jouant sur les paramètres du mode tapping on peut obtenir différentes informations sur la structure des films composites.

L'appareillage de l'AFM Deux montages sont utilisés dans ce travail de thèse. Le premier est un appareil commercial Veeco[©] Nanoscope, Dimension Icon équipé d'une pointe en silicium ayant un rayon de courbure nominal de 5 nm et une fréquence de résonance de 300kHz. Il a l'avantage de

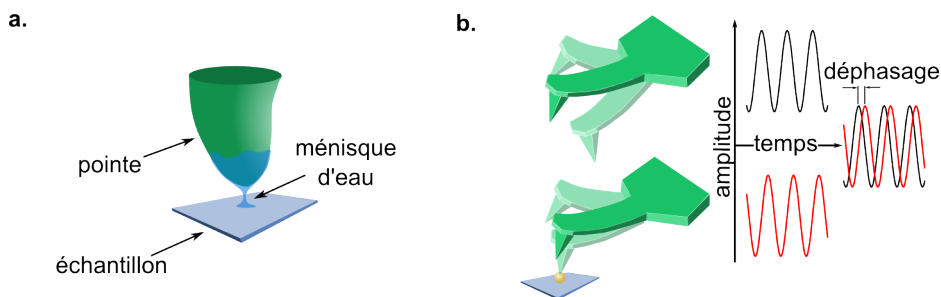


FIGURE III.9 – a. Représentation schématique de la formation d'un ménisque d'eau à l'interface une pointe d'AFM et une surface ; b. principe de la mesure du déphasage entre deux oscillations.

permettre d'imager des échantillons de grande taille. Le second montage est également un appareil commercial Veeco[©] Nanoscope. Il permet de regarder des échantillons d'une taille maximale $10 \times 15 \text{mm}^2$. Les pointes utilisées sont les mêmes que pour le premier montage.

III.3.3 La réflectivité des rayons X (RRX)

Montage expérimental RRX Nous utilisons la réflectivité des rayons pour mesurer l'épaisseur de films minces. Le montage utilisé a été développé au Centre de Recherche Paul Pascal en 1989-90 et modifié récemment. La figure III.10 présente le montage. Le générateur de rayons X est composé d'une anode tournante de cuivre Rigaku[©] MM007HF supportant une puissance de 1200W et produisant une source de $70 \times 70 \mu\text{m}^2$. Un goniomètre 4 cercles (θ , 2θ ont des axes de rotation verticaux, et χ , ψ ont des axes de rotation horizontaux) permet d'orienter l'échantillon par rapport au faisceau incident. Le monochromateur, constitué d'un miroir multicouche parabolique osmic, placé à la sortie de la source de rayons X permet de sélectionner la longueur d'onde K_α du cuivre $\lambda_{K_\alpha} = 1,54 \text{\AA}$. La succession de fentes F_1 à F_3 permet de fixer la taille du faisceau à $0,25(L) \times 2(H) \text{mm}$. L'angle d'incidence du faisceau sur l'échantillon θ est contrôlé par le mouvement du goniomètre et du détecteur. On asservit la position du détecteur en 2θ pour rester en conditions de réflexion spéculaire. La partie en amont de l'échantillon est fixe. L'intensité du faisceau réfléchi est collectée par un détecteur solide à semi-conducteur Amptek[©] de bruit $< 10^{-2} \text{coups/s}$ et de linéarité 5000coups/s . Les tubes à vide placés avant et après l'échantillon permettent de limiter l'absorption des rayons X par l'air. Le profil de résolution du faisceau qui dépend du réglage des fentes est de largeur $0,025^\circ$.

Mesure de réflectivité et analyse du signal La mesure de réflectivité est faite en incidence rasante. On se place initialement dans les conditions de réflexion totale, puis on augmente l'angle θ . On mesure l'intensité réfléchie en fonction de l'angle d'incidence θ . Cette intensité décroît avec l'augmentation de θ . À cause de l'incidence rasante la taille du spot sur l'échantillon est très grande. Son étalement est fonction de l'angle d'incidence qui est généralement compris entre $0,1 \text{deg}$ et 1deg . La figure III.11.b représente la taille du spot en fonction de l'angle d'incidence. Elle montre que l'étalement est compris entre $1,2 \text{cm}$ et 12cm , c'est-à-dire toujours plus grand que la taille des échantillons.

Les systèmes que nous observons, sont constitués d'un film déposé sur un substrat. L'optique des rayons X est régie par les loi de Snell-Descartes comme l'optique dans le spectre visible. Les indices optiques dans les longueurs d'onde X s'écrivent :

$$\tilde{n} = 1 - \delta - i\beta \quad (\text{III.41})$$

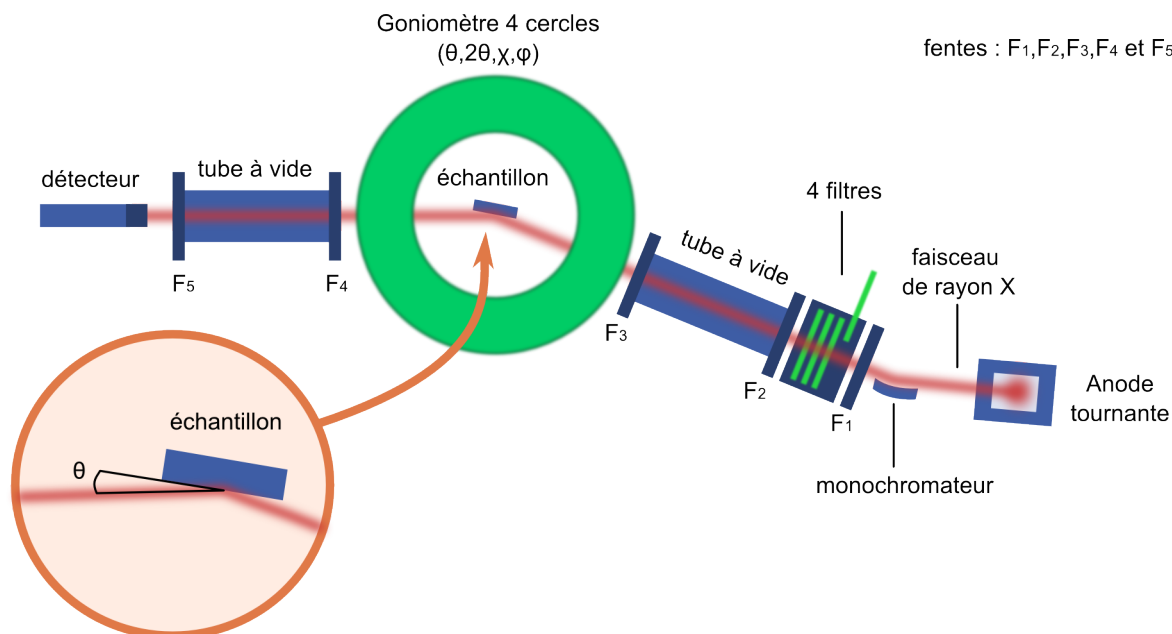


FIGURE III.10 – Schéma du montage expérimental de réflectivité des rayons X.

où δ est l'indice de réfraction et β l'indice d'absorption. Les valeurs de δ sont très faibles, de l'ordre de 10^{-6} , ce qui implique que l'indice de réfraction, quelque soit le matériau, tend vers 1. Pour extraire l'épaisseur de cette mesure, on considère un modèle air-film-substrat et on écrit les coefficients de Fresnel correspond aux réflexions et transmissions (décrit en figure III.11.a). En utilisant l'équation (II.82), on détermine la réflectance $R_{012} = r_{012} \cdot r_{012}^*$ et on l'ajuste sur les données expérimentales. Les paramètres ajustables sont le D et le δ du film. Parce qu'il tend vers 1, l'influence de l'indice de réfraction sur l'ajustement est faible, ce qui implique que D est quasiment le seul paramètre à être ajusté. Cela simplifie l'ajustement et permet de trouver l'épaisseur d'un film sans à avoir à connaître au préalable son indice optique. On comprend alors l'intérêt de la RRX par rapport aux techniques d'optique dans le domaine UV-visible-Infrarouge pour déterminer l'épaisseur de matériaux dont les propriétés optiques sont ignorées. Un exemple d'ajustement sur une mesure expérimentale est montré en section V.2.2.b dans la figure V.4. Dans le cadre de notre travail on utilise le modèle décrit en figure III.11.a que se soit pour les substrats de verre ou pour les substrats de wafer de silicium. Dans le cas de ces derniers, la couche d'oxyde est négligée.

Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différentes techniques expérimentales à la fois optiques et structurales auxquelles nous avons fait appel pour nos travaux de thèse. Nous avons en particulier exposé le principe et les aspects techniques de l'ellipsométrie. Nous avons mis en évidence la problématique de l'extraction des constantes optiques par cette technique, qui requiert un processus indirect d'analyse des données à travers un modèle ellipsométrique multicouche. Pour cette analyse, l'alternative à laquelle l'expérimentateur est classiquement confronté est : (i) soit l'utilisation d'un modèle de dispersion existant pour ajuster les données ellipsométriques, approche dont la puissance réside dans l'ajustement d'un petit nombre de paramètres régissant la fonction de dispersion sur l'ensemble des points d'acquisition

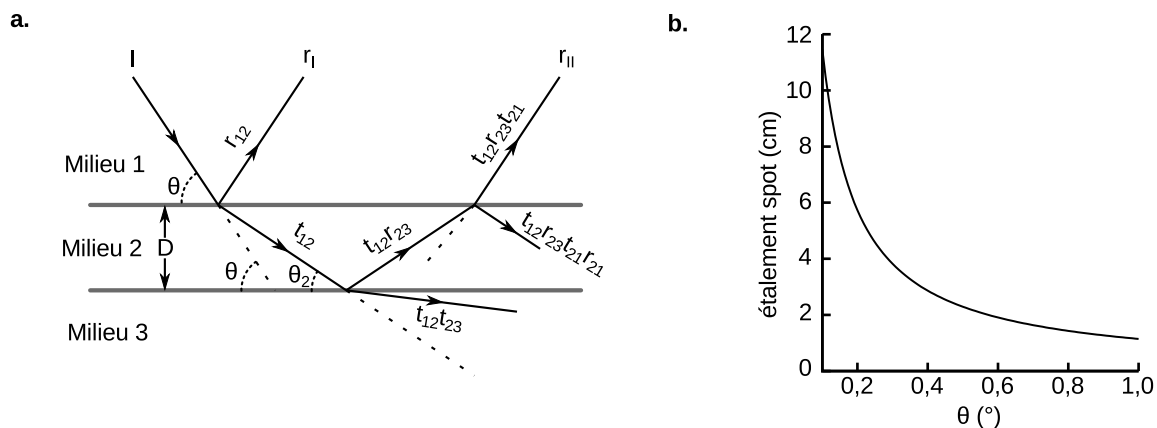


FIGURE III.11 – a. Modèle utilisé pour représenter les réflexions du faisceau sur l'échantillon. b. Taille du spot en fonction de l'angle d'incidence

du spectre expérimental. Il est cependant nécessaire de disposer d'un modèle de dispersion décrivant efficacement le matériau considéré. (ii) soit la mise en œuvre d'une inversion numérique à chaque longueur d'onde des données brutes ellipsométriques (couple Ψ, Δ ou I_s, I_c), obtenues à angle variable. Cette approche permet de reconstruire point-par-point la valeur des indices de réfraction et d'absorption du matériau, sans connaissance préalable de sa fonction de dispersion, mais nécessite des mesures plus précises et les ajustements numériques sont plus difficiles.

Système étudié et méthodes de fabrication

Sommaire

IV.1 Objectifs	57
IV.2 Nanoparticules d'or	58
IV.2.1 Synthèse des nanoparticules d'or	58
IV.2.2 Étude des nanoparticules d'or	59
IV.2.2.a Microscopie électronique en transmission (TEM) sur nanoparticules d'or	59
IV.2.2.b Microscopie à force atomique (AFM) sur nanoparticules d'or	59
IV.2.2.c Diffusion des rayons X aux petits angles sur nanoparticules d'or	61
IV.2.3 Propriétés optiques de suspensions de nanoparticules d'or	62
IV.2.3.a Modification du modèle de Drude pour les nanoparticules	62
IV.2.3.b Spectrophotométrie sur suspension de nanoparticules	64
IV.3 La matrice poly(alcool vinylique) (PVA) et sa mise en forme	66
IV.3.1 Le spin-coating	66
IV.3.2 Synthèse du poly(alcool vinylique)	66
IV.3.3 Fabrication de film de PVA par spin-coating	67
IV.3.4 Étude des films de PVA	68
IV.3.4.a Étude structurale des films de PVA par AFM	68
IV.3.4.b Étude optique des films de PVA par ellipsométrie	69
IV.4 Abaque : formulation des films	70
IV.5 Travaux préparatoires	73

IV.1 Objectifs

Une première étape sur la voie du métamatériau par auto-assemblage, est la construction d'un matériau avec des résonateurs de permittivité électrique négative immergés dans une matrice de permittivité positive afin d'obtenir une réponse effective négative. Les caractéristiques principales de ce matériau "modèle" sont les suivantes :

Le résonateur doit être optiquement isotrope, ne pas diffuser la lumière (pour ne pas entraîner de pertes additionnelles) et n'avoir qu'un seul mode de résonance. Quant à la matrice, elle doit être isotrope et ne pas absorber la lumière. Pour faciliter la mesure optique par ellipsométrie, le matériau doit être fin et avoir ses deux faces parallèles.

Nos choix sont les suivants :

- Le résonateur consiste en une particule sphérique d’or plasmonique de petite taille par rapport à la longueur électromagnétique. La forme sphérique et la petite taille lui permet de pas diffuser et d’avoir un seul mode de résonance. Les résonateurs plasmoniques présentent l’avantage d’interagir fortement avec l’onde électromagnétique et ainsi de maximiser l’effet optique. On utilise la synthèse dite de Turkevich qui est largement documentée dans la littérature [108, 109, 110].
- la matrice est faite en polymère, ce qui permet d’avoir une matrice amorphe et qui se façonne avec des outils simples. On choisit en particulier le polyalcool vinylique qui est soluble dans l’eau et qui est transparent dans le domaine du visible et l’infrarouge. Le spin-coating est utilisé pour fabriquer des films minces et plats.

IV.2 Nanoparticules d’or

IV.2.1 Synthèse des nanoparticules d’or

Les nanoparticules d’or que nous utilisons sont issues d’une synthèse largement répandue proposée par Turkevich en 1951 [108] et améliorée plus tard par Frens en 1973 [109]. Elle utilise seulement deux composés : un sel d’or, l’acide auric (HAuCl_4), et du citrate de sodium ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$). Le citrate réduit l’or qui va alors former des nanocristaux qui sont stabilisés par le citrate. Le citrate possède donc un rôle de réducteur et un rôle de ligand. Le détail des processus intervenant lors de la formation des particules sont décrit par Xiaohui et al. [110]. On utilise la méthode développée par Frens de contrôle de la taille des particules par l’ajustement du ratio [Citrate :Au]. Lors de nos synthèses, ce ratio est de 3,5. Le protocole de synthèse utilisé est le suivant :

Toute la verrerie est nettoyée par de l’eau régale et rincée à l’eau désionisée. 0,14g de sel d’or ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) sont dissous dans 0,7 ml d’eau désionisée. Parallèlement, une solution de 9 ml d’eau désionisée dans laquelle sont dissous 0,385g de Citrate de Sodium ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) est préparée. 0,246ml de solution d’or sont versés dans 500ml d’eau désionisée chauffée à 100°C , sous reflux et forte agitation. Enfin 3ml de solution de Citrate de Sodium sont ajoutés. Après environ 2min, une coloration violette foncée apparaît, caractéristique de la formation des nanoparticules d’or. Au bout de 20min, la réaction est considérée comme totale et la solution présente une couleur rouge Bordeaux. La synthèse est alors terminée.

En considérant la réaction de réduction comme totale, la quantité de nanoparticules est donnée par celle de l’acide auric. Ainsi, la fraction volumique en nanoparticule d’or est égale à :

$$\phi_{\text{Au},1} = \frac{m_{\text{Au}}/\rho_{\text{Au}}}{V_{\text{eau}} + V_{\text{solution acide auric}} + V_{\text{solution citrate}}} \quad (\text{IV.1})$$

où m_{Au} est la masse d’or et $\rho_{\text{Au}} = 19,3\text{g.cm}^{-3}$ la densité volumique de l’or. Le résultat donne $\phi_{\text{Au},1} = 2,53 \cdot 10^{-6}$, soit $[\text{Au}] = 2,49 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ ou encore $N_{\text{AuNps}} = 1,76 \cdot 10^{12} \text{ Nps.L}^{-1}$ pour un diamètre de 14 nm. Cette synthèse produit des suspensions de nanoparticules très diluées.

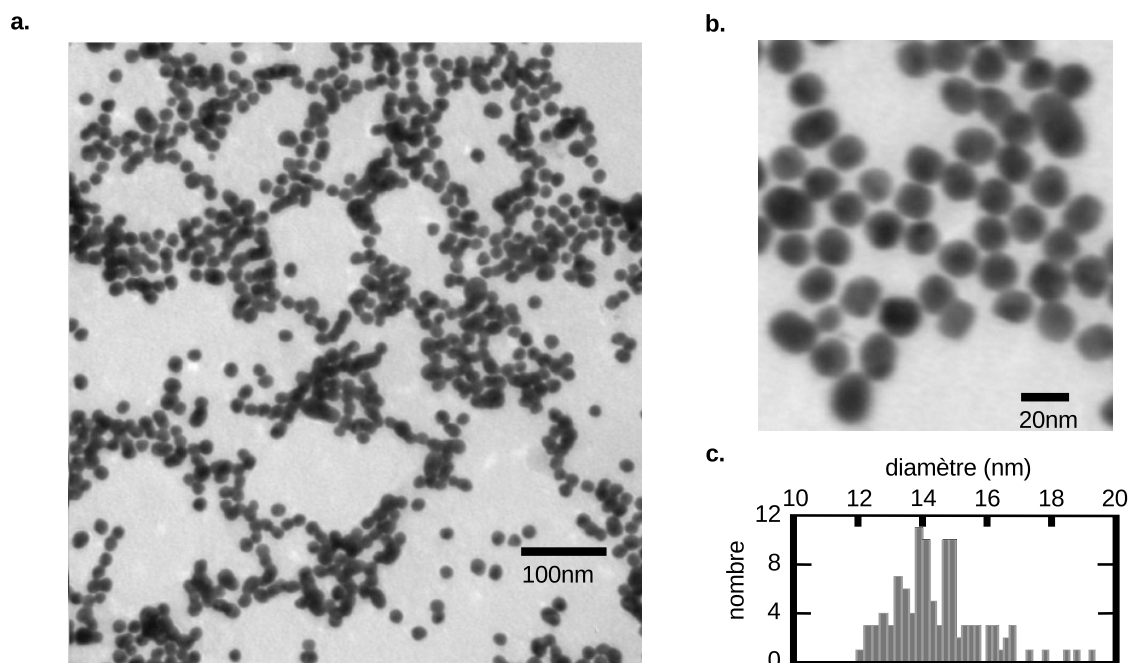


FIGURE IV.1 – a. Image de TEM des nanoparticules Turkevich. b. Image de TEM localisée sur un amas de nanoparticules Turkevich. c. Distribution de taille des nanoparticules présentent sur l'image IV.1.a.

IV.2.2 Étude des nanoparticules d'or

Deux caractérisations sont systématiquement réalisées pour vérifier les particules obtenues et sont décrites ci-dessous : la microscopie électronique en transmission (TEM) et diffusion des rayons aux petits angles (SAXS). Par ailleurs, nous présentons également ici les résultats obtenus lorsqu'on image ces nanoparticules par microscopie à force atomique (AFM), résultat utilisé comme référence pour la suite. Les différents lots de synthèses utilisés au cours de ce travail se sont révélés très reproductibles.

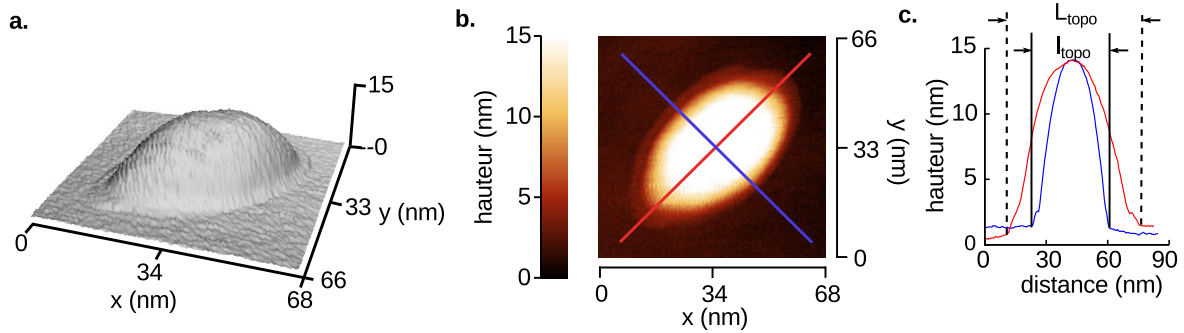
IV.2.2.a Microscopie électronique en transmission (TEM) sur nanoparticules d'or

Le TEM permet d'avoir une image directe des nanoparticules. Une goutte de la suspension de nanoparticules ($\phi_{Au,1} = 2,53 \cdot 10^{-6}$) est déposée sur une grille de TEM puis laissée sécher. Les images des nanoparticules sont montrées en figure IV.1a. et IV.1b. Les points noirs sont les nanoparticules. À cause de l'étape de séchage, elles sont regroupées en amas, mais on peut voir qu'elles ne sont pas agrégées. On voit que les particules sont sphériques et leur distribution en taille, comptée sur l'image de la figure IV.1.a est centrée sur 14 nm. La largeur de distribution est comprise entre des diamètres de 14nm et 16nm (figure IV.1.c) ce qui en fait une distribution de taille étroite. Ce résultat est en accord avec celui de Xiahui [110].

IV.2.2.b Microscopie à force atomique (AFM) sur nanoparticules d'or

Afin d'étudier les particules par AFM, on dépose une goutte de la suspension de particules diluée 5 fois sur un wafer de silicium. Le but de cette dilution est de pouvoir observer les particules individuellement et non pas en amas comme observé en TEM. Ces images nous serviront de références lors de l'interprétation de l'étude de films de particules entourées de polymère. En figure IV.2 sont montrées

TOPOGRAPHIE



PHASE

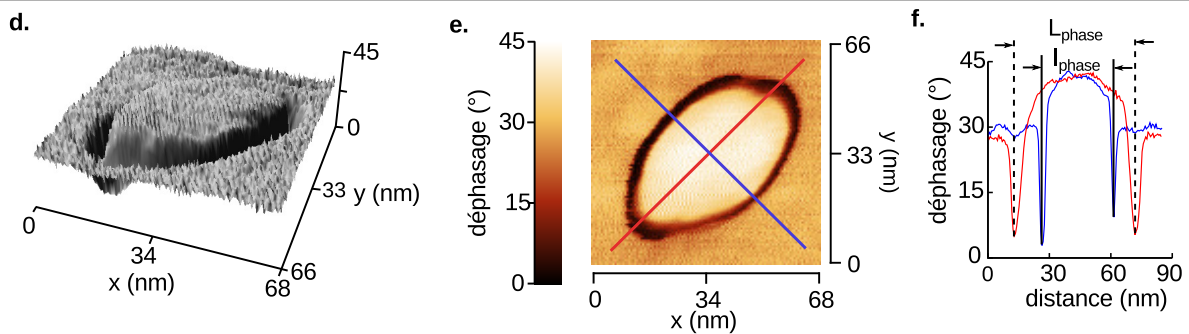


FIGURE IV.2 – Mesure en topographie (a,b et c) et en phase (d, e et f) d'une particule individuelle posée sur un substrat de wafer de silicium. a. et d. image 3D ; b et e image 2D ; c et d profils

les images de topographie et de phase d'une nanoparticule individuelle provenant de l'échantillon présenté précédemment. La forme de la particule est elliptique et ses dimensions sont pour la topographie une hauteur $H = 14\text{nm}$, $L_{\text{topo}} = 60\text{nm}$, $l_{\text{topo}} = 33\text{nm}$ (figure IV.2.c) et pour la phase $L_{\text{phase}} = 55\text{nm}$ et $l_{\text{phase}} = 32\text{nm}$ (figure IV.2.f). La taille des particules apparaît plus grande en AFM qu'en TEM. Une autre image de cette particule est également réalisée en changeant la direction de balayage de la pointe (non montré ici) et on peut y observer que l'orientation des ellipsoïdes est la même que dans l'image (figure IV.2.a). Enfin un déphasage nul est observé autour de la particule.

La forme elliptique des particules peut venir soit de la pointe, soit du mouvement des particules, ou encore du mouvement de l'échantillon. Puisque l'orientation des ellipsoïdes n'a pas été changée lors du changement de direction du balayage, on privilégie l'hypothèse du mouvement du substrat. À partir des mesures d'AFM et de TEM, on peut estimer la taille de la pointe. En faisant l'approximation qu'à son extrémité la pointe est sphérique, on peut estimer que son diamètre minimale est $D_{\text{pointe}}^{\text{min}} = (D_{\text{AFM}} - D_{\text{TEM}})/2 = (30 - 14)/2 = 8\text{nm}$. Ce résultat est en accord avec les données constructeur qui donne le diamètre de la pointe pour 5-6nm. Sur l'image de phase, le déphasage nul autour de la particule n'est pas dû à la texture du matériau. Il est dû au temps nécessaire à la boucle de retro-action pour ajuster la distance pointe-échantillon. Ce déphasage nul est un artefact de mesure inhérent à l'appareillage. Les images de topographie et de phase nous permettent ainsi de connaître l'influence de la pointe sur les images d'AFM. Ces résultats sont utilisés pour l'interprétation des films composites (cf. chapitres V et VI).

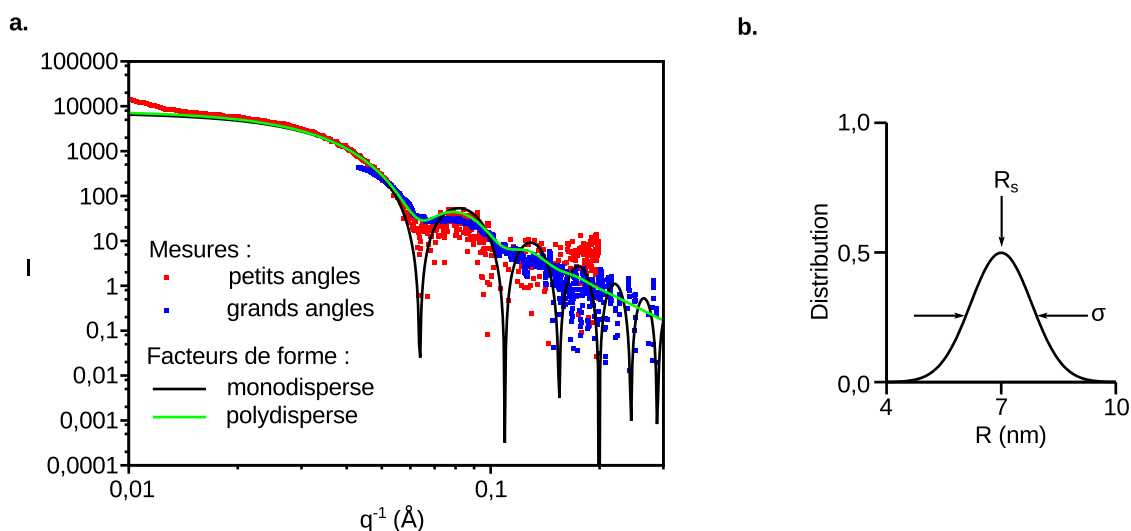


FIGURE IV.3 – a. Mesure de l'intensité diffusée par la suspension en fonction de l'angle de diffusion. Les configurations PA (points rouges) et GA (points bleus) sont utilisées afin de couvrir une large gamme d'angle. La mesure est ajustée par les modèles théoriques du facteur de forme monodisperse (IV.2) (ligne noire) et du facteur de forme polydisperse (IV.4) (ligne verte). b. fonction gaussienne correspondante au meilleur ajustement.

IV.2.2.c Diffusion des rayons X aux petits angles sur nanoparticules d'or

Par TEM et AFM on a observé la forme des particules et on mesure leur taille sur un nombre restreint de particules. Afin de confirmer ces mesures par une mesure statistique, on utilise la diffusion des rayons des X aux petits angles (SAXS). La suspension de nanoparticules issue de la synthèse (non-diluée) est placée dans un capillaire de type Lindman. Les expériences de SAXS sont réalisées au CRPP avec un montage « Nanostar » conçu par l'entreprise Bruker AXS. La source est constituée d'un tube anode de cuivre fonctionnant sous une tension de 40 kV et un courant de 35 mA. Un système optique composé de deux miroirs de Göbels sélectionne la raie K_{α} ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) du cuivre. Le faisceau incident est obtenu après collimation par trois trous. Le faisceau diffusé par l'échantillon, placé sur son trajet, est recueilli par un détecteur à fils « Histar », également fourni par Bruker AXS, de dimensions $22 \times 22 \text{ cm}^2$. Ce dernier est placé à la distance Z de l'échantillon. Un spectre bidimensionnel est enregistré puis intégré s'il est isotrope pour obtenir l'intensité diffusée $I(q)$, en unités arbitraires, en fonction du module du vecteur d'onde de diffusion q . Le Nanostar permet d'avoir accès à une large gamme de vecteurs de diffusion en modifiant la distance échantillon-détecteur : en mode « petits angles » (PA), on a $Z = 106 \text{ cm}$, ce qui correspond à une gamme de vecteurs d'onde de diffusion $q = [0,02; 0,2] \text{ \AA}^{-1}$, et en mode « grands angles » (GA), $Z = 25,3 \text{ cm}$ ce qui correspond à $q = [0,04; 0,8] \text{ \AA}^{-1}$ avec une résolution de l'ordre de $0,006 \text{ \AA}^{-1}$. Les échantillons sont contenus dans des capillaires cylindriques en verre (type Lindman) scellés et de diamètre compris entre 1,5 à 2 mm et placés dans un passeur d'échantillons pouvant être thermostaté à 25°C par une circulation d'eau. L'ensemble du montage est placé sous vide pour éviter la diffusion par l'air qui est importante aux petits angles.

La suspension en nanoparticules après la synthèse est placée telle quelle dans le capillaire. Le temps de collecte des rayons X est de 3h. Le résultat de la mesure est montré en figure IV.3. Aux grands angles l'intensité du signal est trop faible pour l'analyse des données. Pour en déduire la taille des particules, on

utilise un modèle prenant en compte le facteur de forme. Le facteur de forme dans le cas monodisperse s'écrit :

$$P_s^m(q, R_s) = \frac{(\sin qR_s - qR_s \cos qR_s)^2}{q^6}. \quad (\text{IV.2})$$

On considère une polydispersité en taille de distribution décrite par une fonction Gaussienne $D(R, R_s, \sigma)$:

$$D(R, R_s, \sigma) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(R - R_s)^2}{2\sigma^2}}. \quad (\text{IV.3})$$

Le facteur de forme dans le cas polydisperse s'écrit [111] :

$$\overline{P_s^p}(q, R_s, \sigma) = \frac{\alpha - (\beta \cos 2qR_s + \gamma \sin 2qR_s) \cdot e^{-2q^2\sigma^2}}{2q^6}, \quad (\text{IV.4})$$

où

$$\begin{aligned} \alpha &= 1 + q^2(\sigma^2 + R_s^2) \\ \beta &= 1 - q^2(\sigma^2 + R_s^2) + 4q^2\sigma^2(1 + q^2\sigma^2) \\ \gamma &= (1 + 2q^2\sigma^2)2qR_s. \end{aligned}$$

On peut vérifier l'égalité des équations (IV.2) et (IV.4) lorsque $\sigma = 0$. La figure IV.3.a montre l'ajustement de la mesure par le facteur de forme monodisperse. L'ajustement est bon dans la première partie mais dans la seconde, les bosses du facteur de forme sont fortement amorties contrairement ce que le modèle prédit. On trouve $R_s = 7\text{nm}$. En prenant en compte la polydispersité (figure IV.3.a et IV.3.b), le modèle reproduit ces amortissements. On trouve $R_s = 6, 9\text{nm}$ et $\sigma = 0, 76\text{nm}$ ce qui est en accord avec ce qui a été trouvé en TEM (section IV.2.2.a) et en AFM (section IV.2.2.b).

IV.2.3 Propriétés optiques de suspensions de nanoparticules d'or

IV.2.3.a Modification du modèle de Drude pour les nanoparticules

Or massif Dans le cas de petites particules métalliques, les propriétés optiques du métal les constituant peuvent différer de celles du métal sous forme massive [112, 113]. Il n'existe pas de fonction analytique permettant de décrire la permittivité diélectrique de l'or sur toute la gamme spectrale UV-IR. Les modèles ellipsométriques du matériau "or" sont en général construits sur des données expérimentales de référence. En particulier, les données de Johnson et Christy (JC) [86] couvrent la gamme 188 nm à 1937 nm. On les a interpolées à l'aide d'une fonction spline¹ sur la gamme 188 nm à 1937 nm. Cette permittivité peut être décrite comme la somme de deux contributions : celle des électrons de conduction (aussi appelée intrabande) et celle des électrons liés (interbande).

$$\varepsilon_{(\text{Au, massif})} = \varepsilon_{\text{intra}}^{\text{massif}} + \varepsilon_{\text{inter}}^{\text{massif}} \quad (\text{IV.5})$$

Le modèle de Drude (voir II.1.4.b), qui est couramment utilisé pour décrire la composante de la permittivité diélectrique liée aux électrons de conduction d'un métal s'écrit comme (IV.6) :

$$\varepsilon_{\text{intra}}^{\text{massif}}(\omega) = \varepsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma_0\omega} \quad (\text{IV.6})$$

1. Travail réalisé par Alessandro Veltri, post-doctorant au CRPP dans l'équipe CAAM.

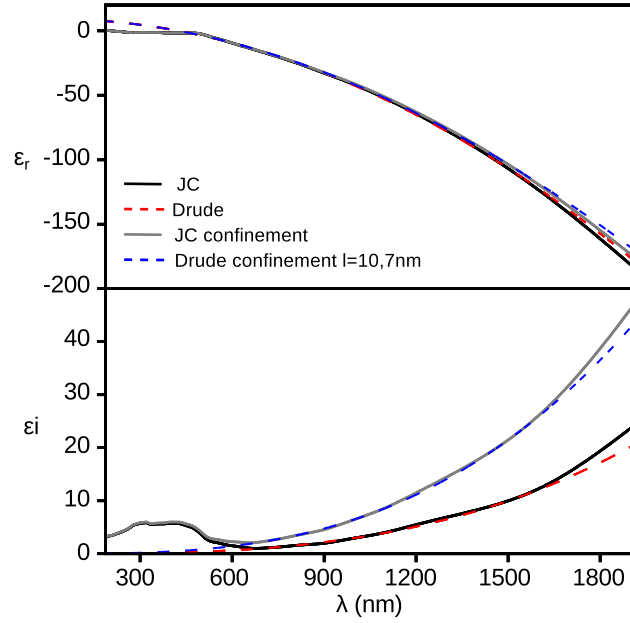


FIGURE IV.4 – Propriétés optiques de l'or avec et sans confinement des électrons. En lignes pointillées sont représentés les modèles de Drude utilisés pour modifier les données de Johnson et Christy (JC) [86].

Dans cette équation, γ_0 correspond au taux d'amortissement et est inversement proportionnel au taux de collision des électrons délocalisés avec le réseau cristallin. On peut en déduire le libre parcours moyen L qui correspond à la distance parcourue entre deux collisions :

$$\gamma_0 = \frac{v_F}{L}, \quad (\text{IV.7})$$

où $v_F = 1,4 \cdot 10^8 \text{ cm.s}^{-1}$ est la vitesse de Fermi. On trace sur la figure IV.4 la comparaison entre les données JC et le modèle de Drude en ajustant les paramètres à $\gamma_0 = 0,071 \text{ eV}$, $\omega_p = 8,94 \text{ eV}$ et $\varepsilon_\infty = 9,4$. On voit sur cette figure que la contribution intrabande correspond à la réponse électromagnétique (EM) des électrons libres et décrite par le modèle de Drude est dominante sur la gamme spectrale [600;1600]nm. En revanche, la contribution interbande des électrons liés au réseau cristallin, domine dans la gamme UV. De l'ajustement de l'équation (IV.6) sur les données de JC, on détermine γ_0 et on déduit le libre parcours moyens des électrons dans l'or massif $L = 12,98 \text{ nm}$.

Nanoparticules Lorsque la particule est petite, la proportion des surfaces est importante ce qui vient confiner un peu plus les électrons. Cela a pour effet d'ajouter des collisions et donc de diminuer le libre parcours moyen. On introduit cet effet dans le modèle en modifiant le terme d'amortissement γ_0 . La modification prend la forme d'un terme supplémentaire d'amortissement γ_A

$$\gamma = \gamma_0 + \gamma_A = \gamma_0 + A \frac{v_F}{e} \quad (\text{IV.8})$$

où e est la correction du libre parcours moyen et A une constante relative aux collisions supplémentaires [112, 113]. On prend $A = 1$, ce qui est la valeur la plus souvent proposée dans la littérature. Cette formule permet, en utilisant le modèle de Drude, de prendre en compte les collisions supplémentaires, et ainsi de reconstruire une fonction de dispersion pour les nanoparticules. La partie interbande est considérée comme insensible aux effets de taille finie, ce qui signifie que $\varepsilon_{\text{inter}}^{\text{massif}} = \varepsilon_{\text{inter}}^{\text{particule}}$. N'existant pas

de modèle permettant d'ajuster de manière satisfaisante la partie interbande, on choisit de la calculer à partir des données expérimentales de JC. Pour ce faire, on utilise l'équation (IV.5) et les données de JC ($\varepsilon_{(\text{Au, massif})} = \varepsilon^{\text{JC}}$) :

$$\varepsilon_{\text{inter}}^{\text{particule}} = \varepsilon^{\text{JC}} - \varepsilon_{\text{intra}}^{\text{massif}} \quad (\text{IV.9})$$

En utilisant l'équation (IV.9), la fonction de dispersion des nanoparticules d'or s'écrit alors :

$$\varepsilon_{(\text{Au, particule})} = \varepsilon^{\text{JC}} - \varepsilon_{\text{intra}}^{\text{massif}} + \varepsilon_{\text{intra}}^{\text{particule}} \quad (\text{IV.10})$$

En combinant les équations (IV.10), (IV.8) et (IV.6), on en déduit la fonction de dispersion diélectrique de l'or dans les particules qui dépend entre autre du terme supplémentaire de collision.

$$\varepsilon_{(\text{Au, particule})} = \varepsilon^{\text{JC}} + \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma_0\omega} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i(\gamma_0 + A\frac{v_F}{e})\omega} \quad (\text{IV.11})$$

De cette manière on obtient les propriétés optiques de l'or où le confinement des électrons est pris en compte par le paramètre e .

IV.2.3.b Spectrophotométrie sur suspension de nanoparticules

La spectrophotométrie sur la suspension de nanoparticules constitue la première mesure optique sur notre système. La suspension de particules est contenue dans une cuve optique d'épaisseur 1 cm. L'intensité transmise par l'air ambiant I_{air} est pris comme référence $I_{\text{air}} = I_0$. On mesure les intensités transmises par le solvant I_{solvant} et par la suspension de particules $I_{\text{particules}}$. Les transmittances du solvant et de la suspension de particules s'écrivent :

$$T_{\text{solvant}} = \frac{I_{\text{solvant}}}{I_0}, \quad (\text{IV.12a})$$

$$T_{\text{particules}} = \frac{I_{\text{particules}}}{I_0}. \quad (\text{IV.12b})$$

Dans le cas de petites particules, c'est-à-dire très inférieures à la longueur d'onde, l'absorbance est égale à l'extinction. La densité optique de la suspension de particules en fonction des transmittances du solvant et de la suspension de particules est donnée comme :

$$D.O = -\log_{10} \left(\frac{T_{\text{particules}}}{T_{\text{solvant}}} \right) \quad (\text{IV.13})$$

$D.O$ est reliée à la section efficace d'extinction σ_{ext} par l'équation de Beer-Lambert :

$$D.O \cdot \ln 10 = \sigma_{\text{ext}} \cdot N_{\text{Au}} \cdot l \quad (\text{IV.14})$$

En remplaçant $N_{\text{Au}} = \frac{\phi_{\text{Au},1}}{V_{\text{AuNps}}}$, on obtient une équation exprimant l'absorbance en fonction de la fraction volumique en nanoparticules $\phi_{\text{Au},1}$ et du volume des particules V_{AuNps} . À partir de cette équation IV.14, on calcule la section efficace d'extinction expérimentale pour une particule :

$$\sigma_{\text{ext}}^{\text{exp}} = \frac{D.O \cdot \ln 10 \cdot V_{\text{AuNps}}}{l \cdot \phi_{\text{Au},1}} \quad (\text{IV.15})$$

On utilise cette équation ainsi que la mesure de $D.O$ pour déterminer $\sigma_{\text{ext}}^{\text{exp}}$ de la suspension de particules : ces résultats sont tracés sur la figure IV.5. On utilise pour $\phi_{\text{Au},1}$ la valeur obtenue en section IV.2.1, en

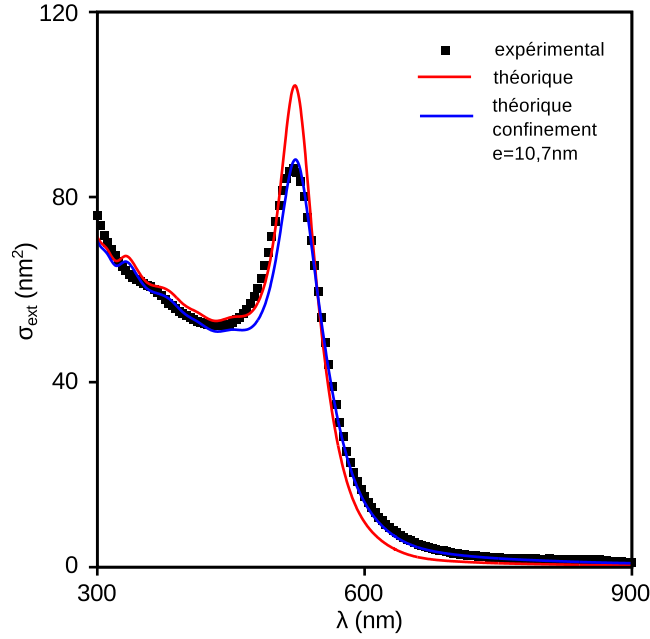


FIGURE IV.5 – Sections efficaces d’extinction expérimentale et théorique, avec et sans prise en compte de l’effet du confinement des électrons pour $e = 10,7\text{nm}$.

considérant que la réduction est totale lors de la synthèse et donc le volume total de nanoparticules d’or est donné par la quantité d’atomes d’or initialement introduits sous forme d’acide aurique. La courbe expérimentale est tracée en figure IV.5. On peut observer la résonance plasmon à $\lambda = 520\text{nm}$.

Afin d’extraire les propriétés optiques, on compare les sections efficaces d’extinction expérimentale et théorique. La section efficace d’extinction d’une particule sphérique est donnée par :

$$\sigma_{\text{ext}}^{\text{theo}} = \frac{2\pi}{\lambda} 9V \varepsilon_m(\lambda)^{\frac{3}{2}} \frac{\text{Im}(\varepsilon_i)}{|\varepsilon_i + 2\varepsilon_m|^2}, \quad (\text{IV.16})$$

où ε_i est la permittivité électrique des particules, et ε_m la permittivité électrique de la matrice, ici l’eau soit 1,7689. Le volume est calculé pour des particules sphériques de diamètre 14nm. La courbe rouge de la figure IV.5 est calculée par l’équation (IV.16) en prenant pour ε_i les données de l’or de JC. La partie UV du spectre est correctement reproduite par la théorie tandis que l’amplitude du plasmon est plus faible expérimentalement que théoriquement. On remplace dans l’équation (IV.16) le ε_i par l’expression donnée en équation (IV.11) et on ajuste la section efficace ainsi obtenue $\sigma_{\text{ext}}^{\text{theo}}$ sur les données expérimentales avec e comme unique paramètre ajustable.

Afin de rendre compte de l’amortissement du plasmon, on interprète l’écart au niveau de la bande plasmon comme étant dû aux effets de taille finie et on en fera l’analyse ci-dessous. Le bon accord entre σ^{theo} et σ^{exp} sur le reste de la gamme spectrale (et en particulier dans le domaine UV, dans lequel la permittivité des nanoparticules est supposée identique aux valeurs (JC) de l’or massif) valide la valeur prise pour $\phi_{\text{Au},1}$ et l’hypothèse de réduction totale lors de la synthèse. On obtient un très bon ajustement sur l’ensemble du spectre pour une valeur de $e = 10,7\text{nm}$ (courbe bleue sur la figure IV.5.b). Étant donné que $\gamma_0 = \frac{v_F}{L}$, on peut en déduire le libre parcours moyen corrigé L' :

$$L' = \frac{1}{\frac{1}{L} + \frac{A}{e}} = \frac{Le}{e + AL}. \quad (\text{IV.17})$$

Pour $L = 12,98\text{nm}$ et $e = 10,7\text{nm}$, le libre parcours moyen corrigé est $L' = 5,87\text{nm}$. Cette valeur est raisonnable compte tenu de la taille des particules. Cette modification des données de Johnson et Christy [86] permet de rendre compte des propriétés optiques des nanoparticules. La spectrophotométrie nous a donc permis de déterminer la permittivité diélectrique de l'or dans les nanoparticules (courbe grise sur la figure IV.5.a) et de confirmer la réaction totale de réduction de l'acide auric. La permittivité ainsi déterminée nous sera utile pour analyser les films composites.

IV.3 La matrice poly(alcool vinylique) (PVA) et sa mise en forme

IV.3.1 Le spin-coating

Le spin-coating (tournette en français) consiste à former un film mince d'un composé par étalement et séchage d'une solution. Une goutte de solution est déposée sur un substrat qui est ensuite mis en rotation, ce qui a pour effet d'étaler la solution. Lorsque le film liquide est formé, le solvant s'évapore. À la fin du processus un film mince et plat est obtenu. L'étalement de la solution dépend de la vitesse et l'accélération initiale de la rotation, de la nature chimique de la solution et du substrat, mais aussi de la viscosité de la solution. Un modèle pour décrire la formation d'un film de liquide newtonien a été proposé par Emslie et al. [114]. Ils ont défini dans l'équation (IV.18) que l'épaisseur du liquide dépend de la vitesse de rotation ω , de la densité du liquide et de η_0 la viscosité initiale du liquide.

$$\frac{dh}{dt} = -\frac{2\rho\omega^2 h^3}{3\eta_0}. \quad (\text{IV.18})$$

Quand l'amincissement du film atteint un taux d'évaporation spécifique noté t_{vap} , le film est traité comme étant essentiellement immobile et le stade à partir duquel l'amincissement est dû exclusivement à l'évaporation commence. En s'appuyant sur la proposition de Bornside et al. [115] d'utiliser l'expression de transfert de masse pour calculer t_{vap} , Hall et al. [116] ont résolu cette équation :

$$h_\omega = \left[\left(\frac{3\eta_0}{2\rho\omega^2} \right) k(x_1^0 - x_{1\infty}) \right]^{\frac{1}{3}}. \quad (\text{IV.19})$$

En introduisant la seconde étape, celle de séchage, ils ont obtenu :

$$\begin{aligned} h_f &= (1 - x_1^0)h_\omega \\ &= (1 - x_1^0) \left[\left(\frac{3\eta_0}{2\rho\omega^2} \right) k(x_1^0 - x_{1\infty}) \right]^{\frac{1}{3}}. \end{aligned} \quad (\text{IV.20})$$

On peut remarquer que l'épaisseur dépend entre autres de la viscosité initiale du milieu η_0 . Cela signifie qu'en gardant les autres paramètres constant, l'épaisseur peut être contrôlée quasi-exclusivement par η_0 . Dans le cas de solutions diluées de polymère, la viscosité peut être contrôlée par la fraction massique en polymère $\alpha_{\text{pol},2}$. $\alpha_{\text{pol},2}$ est un paramètre de formulation simple à contrôler. Nous l'utilisons pour contrôler l'épaisseur des films.

IV.3.2 Synthèse du poly(alcool vinylique)

On choisit d'utiliser le polyalcool vinylique (PVA) comme matrice. Le PVA est un polymère à chaîne linéaire. Sa formule est donnée en figure IV.6. Le PVA est obtenu par hydrolyse du poly(acétate de vinyle) (PVAc) (formule chimique figure IV.6) qui est lui même synthétisé à partir du monomère acétate

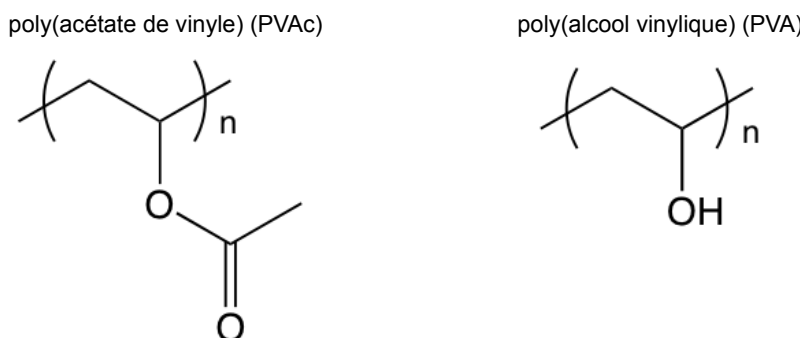


FIGURE IV.6 – Formules chimiques du poly(acétate de vinyle) (PVAc) et du poly(alcool vinylique) (PVA).

de vinyle. La réaction d'hydrolyse n'est jamais totale, elle est contrôlée de manière à ce qu'il reste des groupements acétate de vinyle sur la chaîne de PVA. Les segments hydrolysés interagissent entre eux par liaisons hydrogène, et le PVA dont l'hydrolyse est totale est insoluble dans l'eau du fait de la force de ces liaisons. Ainsi pour assurer sa solubilité dans l'eau le PVA est toujours un copolymère $[PVA]_m[PVAc]_{(n-m)}$. On choisit un polymère hydrolysé à 98,4%. Il s'agit d'un PVA industriel de chez Mowiol[®], le mowiol 56-98, de masse molaire en poids $M_w = 195000 \text{ g.mol}^{-1}$, de degré de polymérisation en poids $P_w = 4300$.

IV.3.3 Fabrication de film de PVA par spin-coating

La première étape de fabrication des films est la préparation de la solution de PVA. On prépare toujours des solutions à $\alpha_{\text{pol},2} = 0,05$ puis on les dilue pour obtenir des solutions de concentration inférieure souhaitée. Les indications du fournisseur sont suivies pour dissoudre le PVA dans l'eau. On utilise de l'eau désionisée dans laquelle on ajoute le PVA sous forme solide. La solution est chauffée à 60° pendant 30 min, puis la température est augmentée durant 1h progressivement jusqu'à 95° . Cette température est maintenue pendant 1h, puis la solution est laissée à refroidir à l'air libre jusqu'à ce qu'elle atteigne la température ambiante.

Pour fabriquer les films, on prépare par clivage des wafers de silicium carrés de taille $10 \times 10 \text{ mm}$. Ils sont ensuite soufflés par un flux d'air afin d'enlever les éventuelles poussières. Pour la fabrication des films par spin-coating, une goutte de $50 \mu\text{m}$ de solution PVA est déposée sur le wafer de silicium. Pour optimiser les paramètres du spin-coating, des films sont préparés à partir de solutions de $\alpha_{\text{pol},2} = 0,01, 0,02, 0,03, 0,04$ et $0,05$. Les films obtenus présentent des couleurs et irisations. Celles-ci sont la conséquence des interférences lumineuses et sont donc sensibles à l'épaisseur du film. En changeant l'angle d'incidence de l'observation, elles permettent de faire une première analyse précise de l'état de surface. Sans avoir besoin de faire de mesure, ces couleurs sont une très bonne indication sur l'épaisseur du film et sa qualité de surface, ce qui permet d'optimiser les paramètres du spin-coating. Les paramètres sélectionnés pour nos préparations d'échantillons sont une vitesse de rotation $\omega = 2000 \text{ tr.min}^{-1}$ et une accélération $a = 1000 \text{ tr.min}^{-1}.\text{s}^{-1}$ et temps de total de rotation $t = 500 \text{ s}$. Le temps total de rotation est volontairement long afin de s'assurer du séchage complet du film. 18 films sont fabriqués en faisant varier la concentration en PVA (Tableau IV.1) afin d'avoir une courbe étalon de l'épaisseur en fonction de $\alpha_{\text{pol},2}$ ainsi que d'étudier les propriétés optiques et structurales de films de PVA seul.

Nom	$\alpha_{\text{pol},m}$	D_{PVA} (nm)	ΔD_{PVA} (nm)	Nom	$\alpha_{\text{pol},m}$	D_{PVA} (nm)	ΔD_{PVA} (nm)
PVA1	0,001	3,909	0,017	PVA10	0,010	33,581	0,021
PVA2	0,002	7,813	0,017	PVA11	0,015	52,389	0,012
PVA3	0,003	8,249	0,018	PVA12	0,020	80,221	0,013
PVA4	0,004	12,739	0,019	PVA13	0,025	116,815	0,015
PVA5	0,005	18,688	0,020	PVA14	0,030	158,308	0,015
PVA6	0,006	18,850	0,020	PVA15	0,035	191,951	0,017
PVA7	0,007	25,951	0,023	PVA16	0,040	333,298	0,024
PVA8	0,008	27,231	0,023	PVA17	0,045	510,430	0,035
PVA9	0,009	28,569	0,023	PVA18	0,050	599,000	0,040

Tableau IV.1 – Liste des films de PVA donnant la composition de la solution de départ, l'épaisseur mesurée par ellipsométrie (D_{PVA}) et l'incertitude associée (ΔD_{PVA}).

IV.3.4 Étude des films de PVA

IV.3.4.a Étude structurale des films de PVA par AFM

Afin de connaître l'état de surface de nos films de PVA, nous utilisons l'AFM. En figure IV.7 sont montrées les images topographique et de phase de l'échantillon PVA12. On observe que la surface est plane. Une manière d'évaluer l'état de surface de ce film est d'utiliser les paramètres de rugosité unidimensionnelle de surface standardisés. On utilise les outils déjà implémentés dans le logiciel sous licence libre de traitement d'image Gwyddion [117]. Le paramètre qui nous intéresse plus spécifiquement est la rugosité moyenne quadratique R_q , notée Root Mean Square en anglais (RMS). Il correspond à la moyenne quadratique des écarts de hauteur sur la longueur d'évaluation et mesurés par rapport à une ligne moyenne. Afin de calculer ce paramètre, on définit tout d'abord la valeur moyenne r_j comme,

$$r_j = z_j - \bar{z} \quad (\text{IV.21})$$

où, sur une ligne, z_j est la hauteur au point j et \bar{z} la hauteur moyenne. R_q sera alors défini par :

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N r_j^2} \quad (\text{IV.22})$$

Pour obtenir une valeur moyenne de R_q sur une surface importante de l'échantillon, on choisit un ensemble de 128 lignes parallèles les unes aux autres, et on calcule la moyenne arithmétique \bar{R}_q définie comme :

$$\bar{R}_q = \frac{1}{128} \sum_1^{128} R_q^n \quad (\text{IV.23})$$

Pour l'échantillon PVA12 \bar{R}_q vaut 0,119nm, ce qui indique que la surface est très peu rugueuse et confirme la première impression visuelle. L'image de phase (figure IV.7.b), montre que la dureté en surface est uniforme. On peut donc supposer qu'il n'y pas eu formation d'entités plus dures telles que des cristallites. Au vu de ces images et de leurs analyses, on peut dire que le film est plat et homogène.

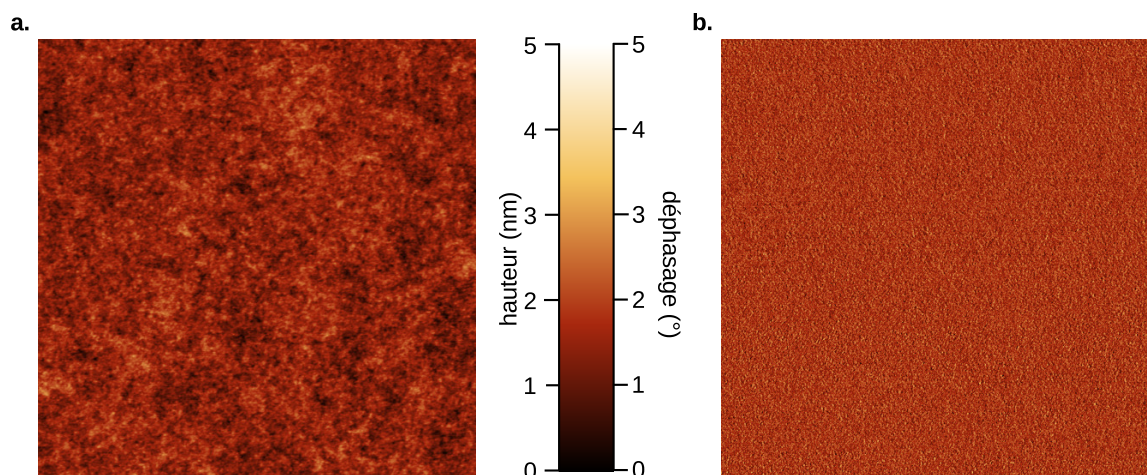


FIGURE IV.7 – images $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ du film PVA12 par AFM : a. image de topographie et b. image de phase.

IV.3.4.b Étude optique des films de PVA par ellipsométrie

Afin de mesurer les épaisseurs des films, on utilise l'ellipsométrie. On mesure à différents angles d'incidence et dans une gamme spectrale comprise entre 260 nm et 2066 nm. En figure IV.8.a, est montrée en exemple la mesure de l'échantillon PVA16. Les oscillations correspondent aux franges d'interférences. Pour décrire les propriétés optiques du PVA, on choisit d'utiliser une fonction de dispersion New amorphous (NA) (II.30). Ne connaissant ni l'épaisseur ni les propriétés optiques du PVA, on ajuste les mesures d'ellipsométrie avec un modèle NA. Les paramètres ajustement sont D_{PVA} , n et k . Les 18 films sont composés du même matériau mais n'ont pas la même épaisseur. On ajuste en même temps l'ensemble des films par une fonction de dispersion NA. Simultanément, on ajuste les épaisseurs individuellement. Ainsi on obtient les propriétés optiques du PVA à partir de 16 ajustements. Ces propriétés sont décrites par la fonction de dispersion NA représentée en figure IV.8 dont les paramètres sont : $n_{\infty} = 1,4771913$, $\omega_g = 4,9635544$ eV, $A = 0,1168728$ eV, $\omega_0 = 7,9616528$ eV et $\Gamma = 3,0635026$ eV (voir équations (II.30) et (II.31)). L'absorption k dans cette gamme spectral est nulle. Les épaisseurs obtenues sont comprises entre 4nm et 600nm. La relation entre D_{PVA} et $\alpha_{\text{pol},2}$, suit deux régimes. Dans le premier, l'épaisseur croît lentement jusqu'à $\alpha_{\text{pol},2} = 0,035$. Dans le second régime cette croissance est plus forte. Une rupture de pente les délimite l'un de l'autre. Les épaisseurs atteintes dans le premier régime répondent à l'objectif fixé initialement de fabrication de film épais : D_{PVA} varie de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètre. Dans la suite de ce travail nous nous intéressons uniquement à ce régime.

L'utilisation d'une méthode d'ajustement simultané sur 18 échantillons différents du même matériau permet une grande fiabilité dans la détermination des propriétés optiques. Les deux régimes observés sur la courbe $D_{\text{PVA}}(\alpha_{\text{pol},2})$ s'expliquent par la relation entre l'épaisseur et la viscosité de la solution décrite par l'équation (IV.20). Qualitativement, le régime de croissance lente correspond à celui où la solution de polymère a un comportement purement visqueux, et dans le régime de forte croissance, le comportement de la solution est visco-élastique. Dans cette hypothèse, la rupture de pente, correspond à la concentration d'enchevêtrement du polymère C^* . Notre but étant simplement d'avoir un étalonnage de $D_{\text{PVA}}(\alpha_{\text{pol},2})$, nous n'avons pas étudié plus en détail la viscosité de la solution.

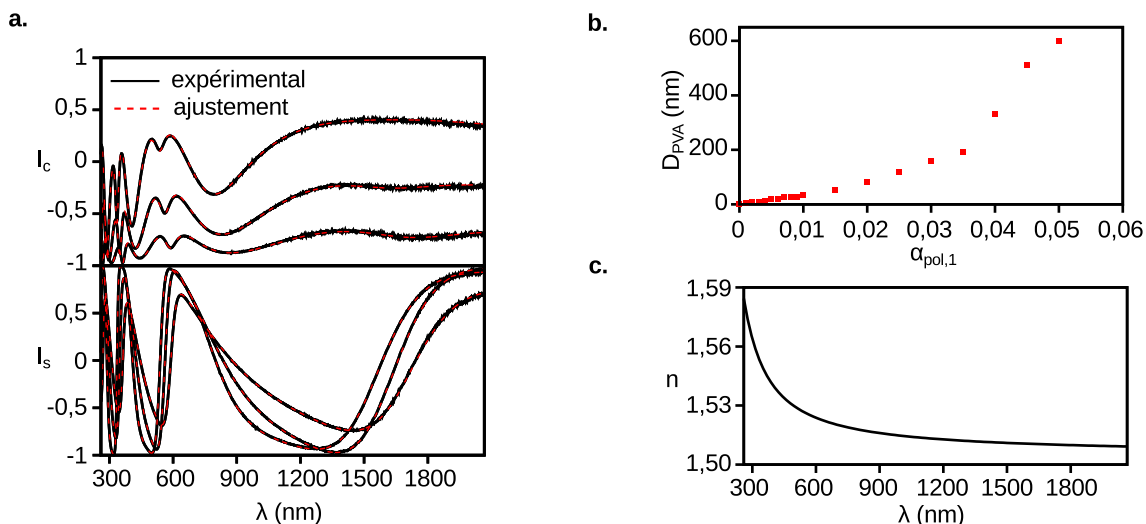


FIGURE IV.8 – a. mesure de l'échantillon PVA16 par ellipsométrie avec 3 angles d'incidence. b. fraction massique en PVA $\alpha_{pol,2}$ en fonction de l'épaisseur D_{PVA} du film de PVA. c. Indice de réfraction n du PVA en fonction de la longueur d'onde λ . L'absorption k est nulle dans cette gamme spectrale.

IV.4 Abaque : formulation des films

Avant d'aborder l'étape de formulation, il est nécessaire de comprendre l'importance de chacun des paramètres de formulation. Dans cette optique, nous avons construit un abaque qui prend la forme d'équation de conservation de la matière. Sa construction et les informations que nous en avons acquises sont l'objet de cette section.

Nous souhaitons réaliser par spin-coating des films contenant du polymère et des nanoparticules. Nous devons donc préparer dans un solvant commun (de l'eau) le mélange des deux entités. Pour cela nous disposons des nanoparticules uniquement sous forme de suspension et du polymère en solution ou à l'état solide. Ainsi deux protocoles sont possibles. Le premier, nommé protocole 1, est le mélange de la solution de PVA et de la suspension de nanoparticules. Le second, nommé protocole 2, est la dissolution du PVA directement dans la suspension de nanoparticules. Les paramètres que nous pouvons modifier lors de la formulation sont la fraction massique en polymère dans la solution de polymère $\alpha_{pol,2}$, la fraction de polymère dans le mélange qui est utilisé pour le spin-coating $\alpha_{pol,m}$ et dont l'épaisseur du film dépend et la fraction volumique en nanoparticules dans la suspension de particules $\phi_{AuNps,1}$. À partir de ces trois paramètres et en faisant la première hypothèse de formulation que le ratio nanoparticules / polymère est constant au cours du processus de spin-coating, on peut calculer la fraction volumique en nanoparticules dans le film sec $\phi_{AuNps,f}$.

– Pour le protocole 1, on obtient :

$$\phi_{AuNps,f}^1 = \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{1 - \frac{\alpha_{pol,m}}{\alpha_{pol,2}}} - 1 \right) \left[\left(\frac{1}{\phi_{AuNps,1}} - 1 \right) \rho_{eau} + \rho_{Au} \right] \frac{\alpha_{pol,2}}{\rho_{pol}}} \quad (IV.24)$$

– Et pour le protocole 2, on obtient :

$$\phi_{\text{AuNps},f}^2 = \frac{1}{1 + \frac{\alpha_{\text{pol},m}}{\rho_{\text{pol}}} \left(\frac{1}{1 - \alpha_{\text{pol},m}} \right) \left[\left(\frac{1}{\phi_{\text{AuNps},1}} - 1 \right) \rho_{\text{eau}} + \rho_{\text{Au}} \right]} \quad (\text{IV.25})$$

Ces équations permettent de simuler la composition des films composites. Toutefois, un paramètre de notre système n'est pas représenté directement ici. Il s'agit de l'épaisseur du film D . On fait la seconde hypothèse de formulation selon laquelle la viscosité de la solution n'est pas affectée par la présence des nanoparticules, c'est-à-dire qu'on s'attend à $D_{\alpha_{\text{pol},m}} = D_{\text{PVA}}(\alpha_{\text{pol}})$. Par l'étalonnage précédent (voir section IV.3.4), on peut donc définir des lois semi-empiriques permettant de prédire l'épaisseur des films composites pour chacun des protocoles. L'utilisation de ces lois est limitée aux nombres de points de l'étalonnage des films de PVA, c'est-à-dire 15. Afin d'obtenir des lois plus flexibles d'utilisation, on extrapole les points intermédiaires. On ajuste par un polynôme d'ordre trois le premier régime, celui visqueux IV.3.4.b. Le coefficient de degré nul est égal à zéro afin de traduire le fait qu'il n'y a pas de film sans polymère. Le résultat de l'ajustement est montré en figure IV.9. La fonction analytique $\alpha_{\text{pol},2}(D_{\text{PVA}})$ reproduit parfaitement les données expérimentales.

$$\alpha_{\text{pol},2}(D_{\text{PVA}}) = a \cdot D_{\text{PVA}}^3 + b \cdot D_{\text{PVA}}^2 + c \cdot D_{\text{PVA}} \quad (\text{IV.26})$$

avec $a = 3,19001 \cdot 10^{-9}$, $b = -1,43406 \cdot 10^{-6}$ et $c = 3,39017 \cdot 10^{-4}$ et avec D_{PVA} . Ensuite en remplaçant dans les équations (IV.24) et (IV.25), $\alpha_{\text{pol},m}$ par la relation empirique (IV.26), on obtient des lois semi-empiriques permettant de prédire l'épaisseur des films composites pour une gamme $\alpha_{\text{pol},m}$ comprise entre 0 et 0,035. En figure IV.9.b sont tracées les valeurs de $\phi_{\text{AuNps},f}^1(D)$ pour différents $\alpha_{\text{pol},2}$ et pour $\phi_{\text{AuNps},1}$ constant pour le protocole 1. Les films accessibles pour chaque cas se situent sous la courbe correspondante. Lorsque $\phi_{\text{AuNps},1}$ augmente, alors la gamme de films accessibles s'élargit. On observe la même situation lorsque $\alpha_{\text{pol},2}$ augmente. Quand $\phi_{\text{AuNps},1}$ et $\alpha_{\text{pol},2}$ sont suffisamment faibles, il existe un régime (zone grise sur la figure IV.9.b) où l'épaisseur du polymère est inférieure à la taille des particules. Enfin pour $\alpha_{\text{pol},2} = 0,03$, les courbes convergent à $D \approx 158\text{nm}$, ce qui correspond bien à l'épaisseur du film sans particules. En ce qui concerne le protocole 2, le paramètre $\alpha_{\text{pol},2}$ n'intervient pas. Des simulations de $\phi_{\text{AuNps},f}^2(D)$ sont montrées en figure IV.9.c. Tous comme pour le protocole 1, lorsque $\phi_{\text{AuNps},1}$ augmente alors la gamme de films accessibles s'élargit. Et de même, il existe un régime où l'épaisseur du polymère est inférieure à celle des particules. Afin de comparer les possibilités offertes par chacun de ces protocoles, on trace $J = \phi_{\text{AuNps},f}^2 / \phi_{\text{AuNps},f}^1$ (figure IV.9.d.) en gardant $\alpha_{\text{pol},2}$ et $\phi_{\text{AuNps},1}$ constants. D'une manière générale le protocole 2 permet d'obtenir une large gamme de films. La différence entre les deux protocoles est quasi-nulle pour des épaisseurs très faibles, mais elle s'accroît avec l'augmentation de l'épaisseur. Maintenant, si on regarde séparément l'influence de $\alpha_{\text{pol},2}$ et $\phi_{\text{AuNps},1}$, on voit que $\alpha_{\text{pol},2}$ a beaucoup plus d'influence que $\phi_{\text{AuNps},1}$. La différence entre les deux protocoles est fortement accentuée lorsque $\alpha_{\text{pol},2}$ est petit.

Ces deux protocoles sont sensibles aux apports de solvant dans le système. Comme visible dans les figures IV.9.b et IV.9.c, la gamme de films accessibles diminue avec la diminution de $\phi_{\text{AuNps},1}$ et donc l'augmentation de la proportion de solvant dans le système. Dans le cas du protocole 2, la quantité de solvant est minimale puisque le polymère est directement dissous dans la suspension de particules. Par contre dans le cas du protocole 1, la solution de polymère ajoute une quantité de solvant non négligeable. Dans ce cas, il est préférable d'utiliser une solution la plus concentrée en polymère possible. Ce point

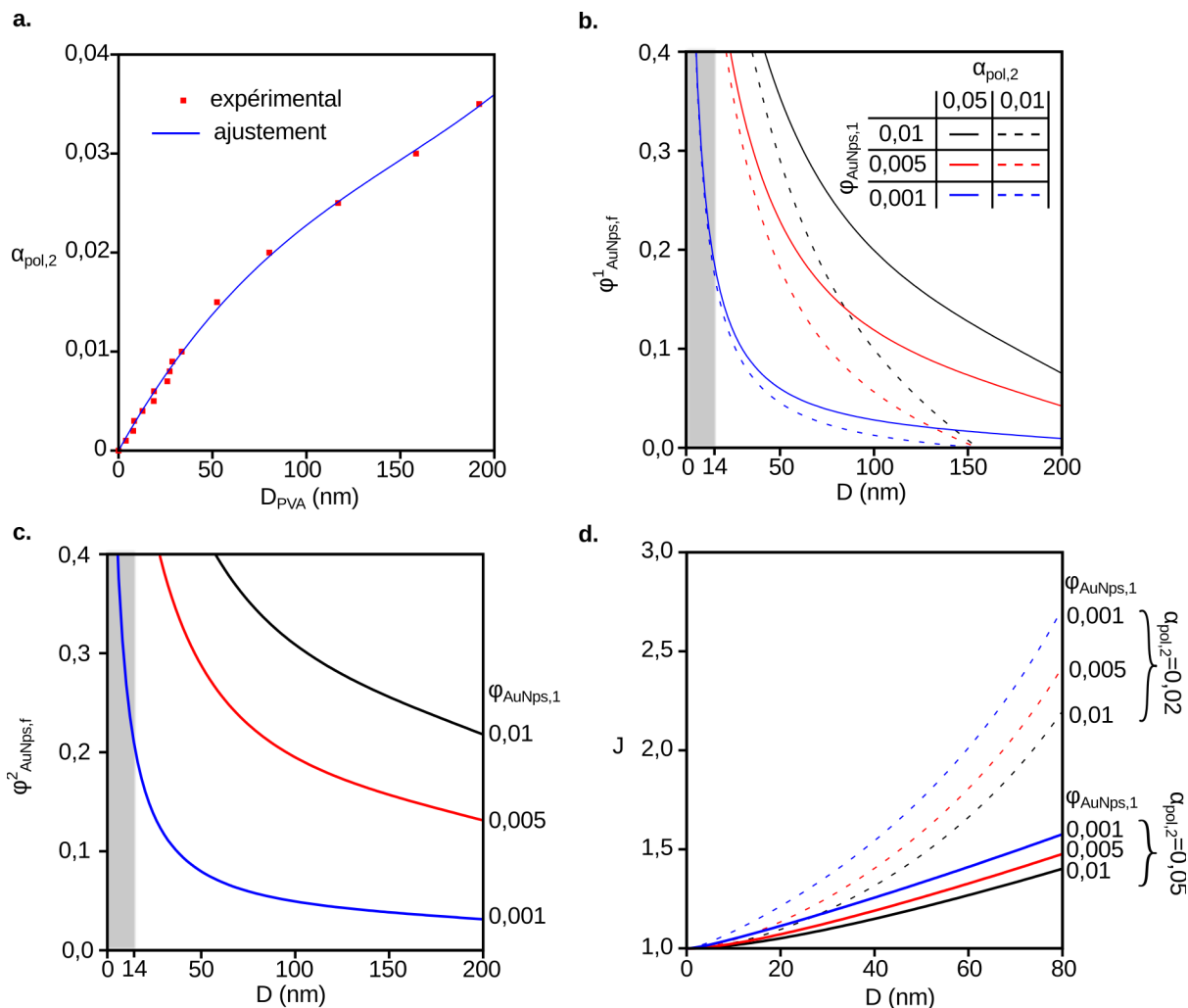


FIGURE IV.9 – a. Ajustement d'un polynôme d'ordre 3 (équation IV.26) sur les épaisseurs des films de polymère pur. b. Simulations de la fraction volumique en nanoparticules d'or dans le film composite $\phi_{AuNps,f}^1$ obtenu en suivant le protocole 1. c. Simulations de la fraction volumique en nanoparticules d'or dans le film composite $\phi_{AuNps,f}^2$ obtenu en suivant le protocole 2. d. Comparaison entre le protocole 1 et 2 des fractions volumiques en nanoparticules d'or dans les films composites $J = \phi_{AuNps,f}^2 / \phi_{AuNps,f}^1$.

est illustré en figure IV.9.d, où on peut voir l'influence de $\alpha_{\text{pol},2}$. Lorsqu'il est grand la différence avec le protocole diminue. Ainsi le protocole 2 est plus intéressant que le protocole 1. De part les contraintes liées au procédé de spin-coating, ces protocoles permettent d'obtenir deux types de films : soit des films épais et peu denses en nanoparticules ou soit des films fins et denses en nanoparticules. Les films épais tendent à être des systèmes tridimensionnels. Les films fins, dont l'épaisseur en PVA est inférieure à la taille des particules, tendent vers la monocouche de nanoparticules et sont ainsi considérés comme des systèmes bidimensionnels. Ainsi, notre système permet une transition continue entre le 2D et le 3D.

IV.5 Travaux préparatoires

L'abaque nous a permis de comprendre que quelle que soit l'épaisseur D recherchée, il est nécessaire d'avoir des suspensions concentrées en nanoparticules. Mais la synthèse que nous utilisons produit des suspensions diluées à $\phi_{\text{AuNps},1} = 2,53 \cdot 10^{-6}$. Pour concentrer les suspensions, nous utilisons la centrifugation avec une vitesse fixée à $2000 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$ pendant 1 heure sur une centrifugeuse Sorval RC-5. Les spectres de spectrophotométrie sont utilisés pour vérifier que la centrifugation n'entraîne pas de changement sur la stabilité de la suspension. Les solutions concentrées présentent une absorption trop forte et sont par conséquent diluées pour la mesure. La mesure de la quantité d'or est basée sur les équations (IV.16) et (IV.15) et la méthode exposée en section IV.2.3.b. En utilisant la centrifugation nous arrivons à concentrer les dispersions par des facteurs compris entre 200 et 400. Le volume extrait pour chaque fiole de contenance 40 ml est compris entre 0,05 ml et 0,1 ml, ce qui signifie qu'au maximum sur une synthèse de 500 ml on extrait 1,1 ml.

Pour chacun des protocoles, nous avons testé dans un premier temps la compatibilité entre la suspension de particules et le polymère. Dans le cas du protocole 1, le mélange de la solution de polymère et de la suspension de particules donne un mélange visuellement homogène. Cette observation est confirmée par la spectrophotométrie. Avant et après l'ajout de la solution de polymère, la dispersion de particules présente un spectre identique. En ce qui concerne le protocole 2, il permet potentiellement d'avoir accès à des films plus concentrés en nanoparticules que le 1. Toutefois le système s'agrège fortement lors de la phase de refroidissement qui suit celle de dissolution à 90° du polymère IV.3.3. Des agrégats sont visuellement observés au fond du flacon contenant la solution. Ne maîtrisant pas cette étape cruciale, nous n'avons pas continué avec le protocole 2 et nous nous sommes concentrés sur le premier.

Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différents éléments constitutifs de notre système expérimental et la méthode de fabrication que nous avons mise en oeuvre. Notre système est composé de nanoparticules d'or synthétisées par voie Turkevich (section IV.2.1), immergées dans une matrice de poly(alcool vinylique) (section IV.3.2). Les propriétés optiques de chacun de ces éléments constitutifs ont été étudiées séparément. Celles des nanoparticules l'ont été en suspension par spectrophotométrie en transmission (section IV.2.3.b). Il a été montré qu'il est nécessaire de prendre en compte les effets de confinement électronique dus à la petite taille des nanoparticules (sections IV.2.3). Les propriétés optiques de l'or dans ces conditions de confinement ont été déterminées, et il a été trouvé qu'il était nécessaire d'introduire une correction du libre parcours moyen $e = 10,7 \text{ nm}$. Les propriétés optiques

du poly(alcool vinylique) ont été également étudiées par ellipsométrie sur des films de polymère seul d'épaisseur variable (section IV.3.4.b). Une fonction de dispersion de type "New Amorphous" (modèle Forouhi et Bloomer modifié par Horiba Scientific section II.1.4.a a été ajustée sur les mesures pour les paramètres $n_\infty = 1,4771913$, $\omega_g = 4,9635544$ eV, $f_j = 0,1168728$, $\omega_j = 7,9616528$ eV et $\gamma_j = 3,0635026$ eV (section IV.3.4.b et figure IV.8.c). Les propriétés structurales de chacun des éléments constitutifs de notre système ont été également étudiées. La taille des particules a été déterminée individuellement en microscopie électronique à transmission (TEM) (section IV.2.2.a) et statistiquement en diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) (section IV.2.2.c). Les deux techniques donnent un résultat identique, à savoir un rayon de particule $R_s = 6,9$ nm avec une faible polydispersité $\sigma = 0,76$ nm. La morphologie des particules individuelles a été étudiée par microscopie à force atomique (AFM) (sec IV.2.2.b et figure IV.2). La surface des films de polymère, observée par AFM, a été trouvée plane et faiblement rugueuse $\bar{R}_q = 0,119$ nm (section IV.3.4.a). Des mesures d'ellipsométrie sur les films de polymère seul ont également permis de mesurer leur épaisseur et de tracer une courbe d'étalonnage de l'épaisseur des films en fonction de la fraction massique en polymère $\alpha_{pol,m}$ (figure IV.8.b). Enfin, deux protocoles de fabrication des films composites de nanoparticules et de polymère ont été proposés. Pour chacun de ces protocoles, nous avons montré que les contraintes de fabrication entraînaient une relation entre l'épaisseur D des films et la fraction volumique finale en nanoparticules (section IV.4), avec pour conséquence que les films sont d'autant plus minces qu'ils sont chargés. Enfin, l'étude préliminaire des deux protocoles a montré que le protocole 2 n'est pas utilisable en raison de la formation d'agrégats en solution. Pour cette raison, le protocole 1 sera celui utilisé dans le reste de ce travail de thèse.

Films tridimensionnels

Sommaire

V.1 Échantillons tridimensionnels	75
V.2 Étude structurale	77
V.2.1 Imagerie par microscopie à force atomique (AFM)	77
V.2.2 Mesure d'épaisseur	79
V.2.2.a Mesure d'épaisseur par AFM	79
V.2.2.b Mesure d'épaisseur par réflectivité des rayons X	80
V.2.3 Mesure de la composition atomique par "Glow Discharge"	81
V.3 Étude optique par spectrophotométrie	83
V.3.1 Spectrophotométrie classique	83
V.3.2 Spectrophotométrie résolue spatialement	85
V.4 Mesure d'indice optique par ellipsométrie	87
V.4.1 Mesure ellipsométrique	87
V.4.2 Extraction d'indices optiques par ellipsométrie	87
V.5 Comparaison des résultats expérimentaux avec les modèles théoriques	95
V.5.1 Modèle de Maxwell-Garnett (MG)	95
V.5.1.a Modèle MG avec confinement électronique	95
V.5.1.b Comparaison avec les mesures	96
V.5.1.c Polydispersité en taille	99
V.5.2 Modélisation de la nanoagrégation	100
V.5.2.a Variété des nanoagrégats envisageables	100
V.5.2.b Polarisabilité d'un ellipsoïde	100
V.5.2.c Loi de mélange et permittivité effective pour les inclusions ellipsoïdales	102
V.5.2.d Comparaison entre les mesures expérimentales et le modèle de nanoagrégation	104
V.5.2.e Interprétation des résultats du modèle de nanoagrégation	109
V.6 Échantillons multicouches très concentrés	109
V.6.1 Principe de fabrication	109
V.6.2 Étude de la structure	110
V.6.3 Mesure optique sur matériaux tridimensionnels multicouches	111

V.1 Échantillons tridimensionnels

Dans ce chapitre, nous nous intéressons aux films tridimensionnels, c'est-à-dire à ceux dont l'épaisseur est largement supérieure au diamètre des particules ($D_{\text{nanoparticules}} = 14\text{nm}$). Un ensemble

Nom	f_{nominal}	$\alpha_{m,\text{pol}}$	D_{PVA} (nm)	Substrat	RRX	Ellipsométrie	pt-par-pt
S02P01	0,0148	0,030	158,3	silicium	-	✓	-
S02P02	0,0134	0,030	158,3	silicium	-	✓	-
S02P03	0,0150	0,030	158,3	silicium	✓	✓	✓
S02P05	0,0141	0,020	80,2	silicium	✓	✓	-
S02P06	0,0122	0,020	80,2	silicium	-	✓	-
S03P01	0,0263	0,010	33,6	silicium	-	✓	-
S03P03	0,0150	0,030	158,3	silicium	-	✓	✓
S04P02	0,0368	0,015	52,4	silicium	-	✓	✓
S05P01	0,0517	0,010	33,6	verre	-	✓	✓
S05P02	0,0522	0,014	52,0	verre	-	✓	✓
S05P02bis	0,0522	0,014	52,0	verre	✓	✓	-
S05P03	0,0522	0,015	52,4	verre	✓	✓	✓
S05P08	0,0097	0,020	80,2	verre	-	✓	✓
S05P09	0,0089	0,026	123,7	verre	-	✓	✓
S06P01	0,0517	0,010	33,6	verre	✓	-	-
S06P02	0,0522	0,014	52,0	verre	✓	-	-
S06P03	0,0522	0,015	52,4	verre	✓	-	-
S06P08	0,0097	0,020	80,2	silicium	-	✓	✓
S06P09	0,0089	0,026	123,7	silicium	-	✓	✓

Tableau V.1 – Liste des échantillons tridimensionnels avec leurs paramètres de fabrication correspondants (f_{nominal} , $\alpha_{m,\text{pol}}$ et D_{PVA}) et les mesures et méthodes d'analyse utilisées.

d'échantillons a été fabriqué suivant le protocole 1 (voir section IV.4). Des wafers de silicium et des lames de verre ont été utilisés comme substrat. Les paramètres de fabrication (voir section IV.4) que sont la fraction volumique en particules f_{nominal} calculé à partir de l'abaque, la fraction massique en polymère dans la solution du spin-coating $\alpha_{m,\text{pol}}$, et l'épaisseur du film issue de l'étalonnage sur film pur D_{PVA} sont reportés dans le tableau V.1.

Pour deux raisons, la connaissance de la structure des films fabriqués est un point crucial dans nos analyses des propriétés optiques :

- d'une part, on doit avoir des films bien définis, d'épaisseur connue pour pouvoir extraire les indices optiques des mesures ellipsométriques.
- d'autre part, on veut connaître précisément la structure des systèmes pour tenter de comprendre le lien entre structure et indices optiques.

Pour cela, nous avons utilisé la microscopie à force atomique (AFM), la réflectivité des rayons X (RRX) et le glow discharge (GD), comme nous le décrivons successivement ci-dessous. Les techniques structurales employées pour chaque échantillons sont reportées dans le tableau V.1.

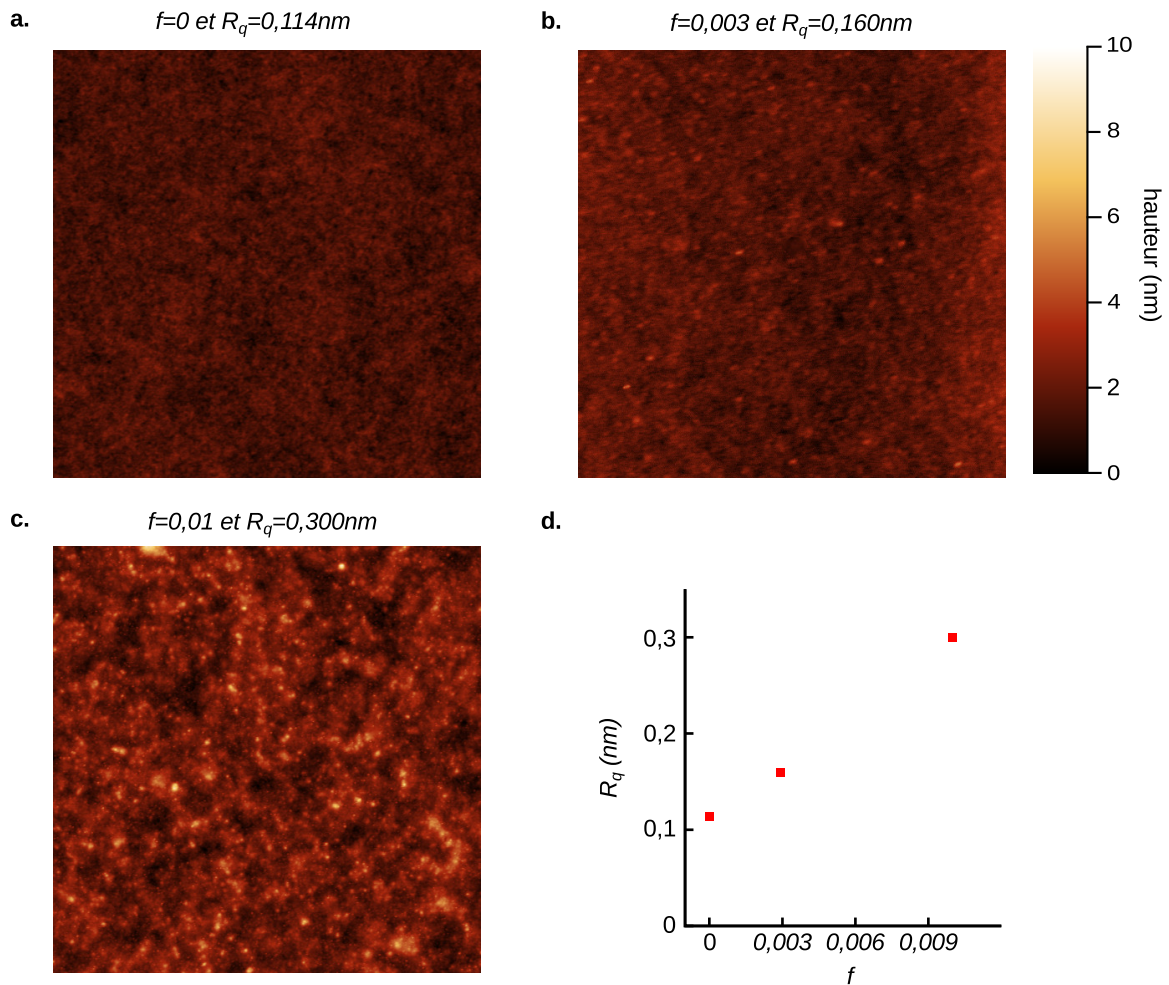


FIGURE V.1 – a,b et c. Images $5 \times 5 \mu m$ de topographie AFM des échantillons PVA003, S01P07 et S06P08 respectivement. Il n’y a pas de particules à la surface des échantillons composites (S01P05 et S06P08). d. Rugosité (R_q) en fonction de la fraction volumique en nanoparticules (f) de ces trois échantillons : R_q augmente avec f .

V.2 Étude structurale

V.2.1 Imagerie par microscopie à force atomique (AFM)

Afin d’avoir des informations sur la topographie de surface, nous avons utilisé l’AFM. Des exemples d’images obtenues sont montrés sur la figure V.1 pour les échantillons PVA003, S01P06 et S06P08 dont les fractions volumiques en nanoparticules sont respectivement 0, 0.001 et 0.01. On trace sur la figure V.1.d. la rugosité de surface R_q en fonction de la fraction volumique en nanoparticules f : elle augmente avec f . Les surfaces des films composites sont moins lisses que celles de films de polymère pur. Cette rugosité reste cependant d’amplitude faible ($R_q \ll 3 \text{ \AA}$), ce qui laisse supposer qu’elle ne sera pas trop problématique pour les mesures ellipsométriques. L’augmentation de R_q avec f montre que les particules ont un effet sur l’état de surface des échantillons. Toutefois les valeurs mesurées de R_q sont faibles et indiquent que les surfaces sont lisses, sans nanoparticules visibles.

Pour vérifier la présence de nanoparticules, on utilise l’image de phase. Un exemple est montré en figure V.2 pour l’échantillon S01P07 $f = 0,003$. À faible amplitude d’oscillation de la pointe, le dé-

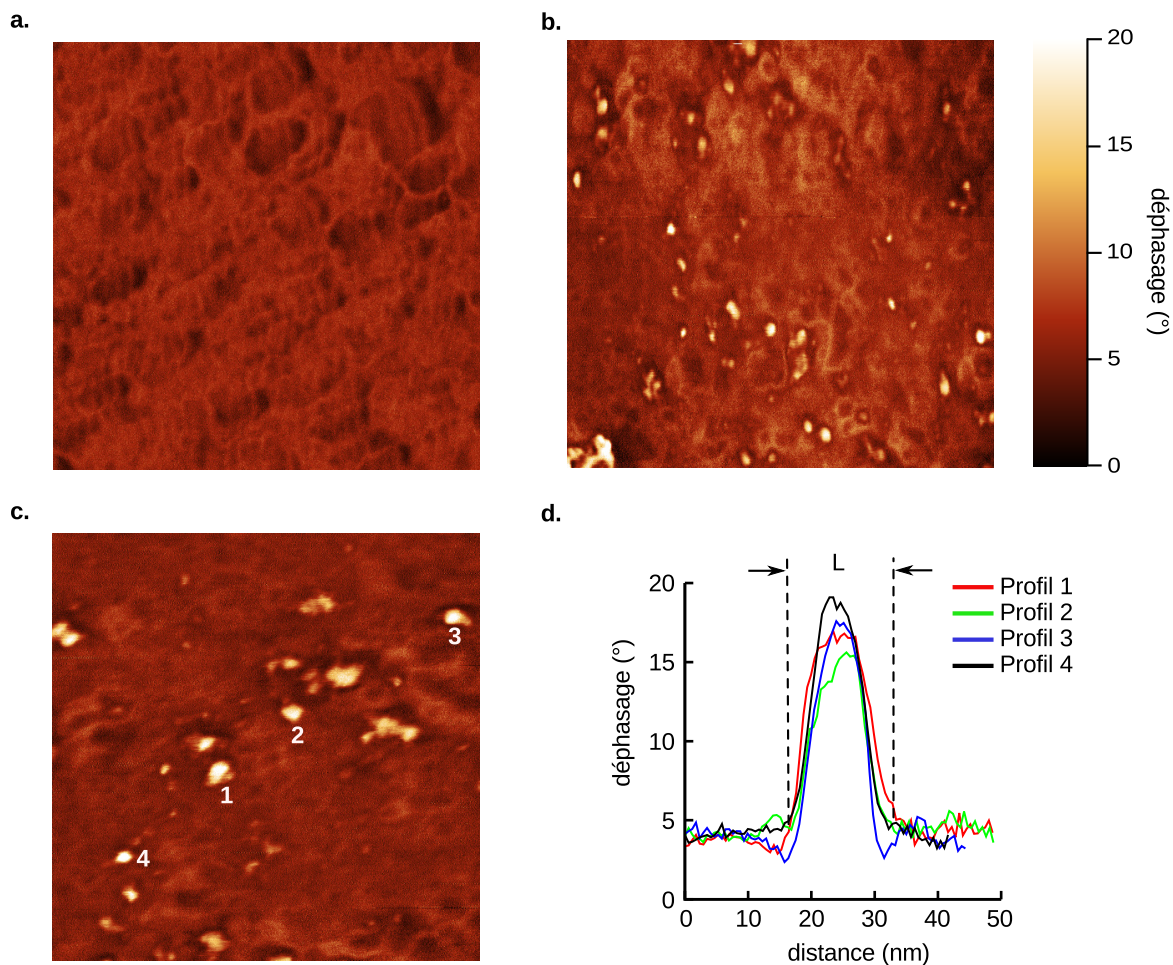


FIGURE V.2 – Images de phase AFM, a. image en $0,6,6\mu m^2$ avec une amplitude d'oscillation optimisée pour la prise d'image topographique ; b. image $0,6,6\mu m^2$ au même endroit que a. et avec une amplitude d'oscillation augmentée. c. $0,3,3\mu m^2$ avec une amplitude augmentée pour sonder en dessous de la surface. d. profil des signaux de phase correspondant aux objets marqués sur c.

phasage est uniforme sur l'ensemble de la surface (figure V.2.a). Le polymère recouvre l'ensemble de la surface. Pour aller sonder en dessous de la surface du film, on change l'amplitude d'oscillation de la pointe [118] tout en gardant sa fréquence et sa hauteur par rapport à l'échantillon identiques à la première image. La pointe pénètre alors plus en profondeur sous la surface de l'échantillon. Les figures V.2.a et V.2.b montrent deux images de phase réalisées avec deux amplitudes d'oscillation différentes. Lorsque l'amplitude d'oscillation est augmentée, le déphasage est augmenté sur l'ensemble de la surface et particulièrement en quelques endroits. Une image de meilleure résolution est montrée en figure V.2.c et permet d'observer que ces points où le déphasage est très grand, ont des formes circulaires. Les profils de déphasage pour quatre d'entre eux (notés 1, 2, 3 et 4) sont reportés en figure V.2.d. Ils sont identiques et en forme de cloche. La largeur prise à la base L est de $13,5\text{nm}$.

Les objets mesurés ont tous une même largeur qui est de l'ordre de celle des particules, sans la prise en compte de la convolution de la pointe. Contrairement à ce que nous avons vu en section IV.2.2.b et dans la figure IV.2, ici à cause de la profondeur limitée de pénétration de la pointe dans le film, elle ne peut contourner que partiellement l'objet. Ainsi l'objet apparaît plus petit lorsqu'il est complètement

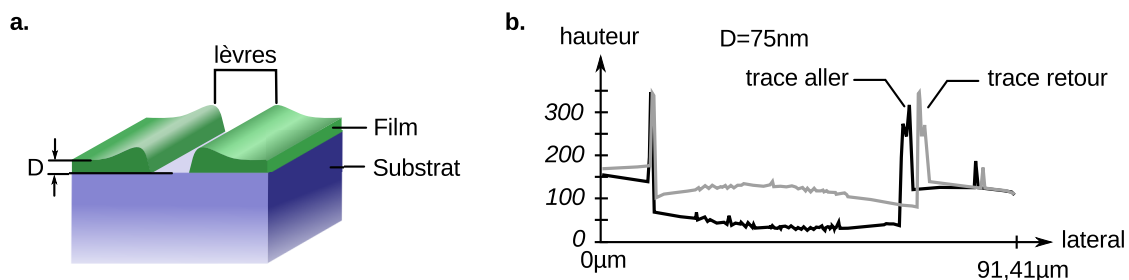


FIGURE V.3 – a. Schéma de principe de la mesure d'épaisseur en AFM représentant la topographie d'une rayure sur un film mou. b. Mesures des profils aller et retour d'une rayure sur l'échantillon composite S02P06.

contourné. Tous ces éléments indiquent que les objets détectés par les images de phase sont bien les nanoparticules et qu'ils sont présents sous la surface du film.

V.2.2 Mesure d'épaisseur

V.2.2.a Mesure d'épaisseur par AFM

Par AFM, il est également possible de déterminer l'épaisseur de films mous. Le principe de la mesure est dans un premier temps de tracer une rayure sur le film à l'aide d'une lame fine, puis dans un second temps d'en obtenir le profil topographique par AFM. Avec cette méthode, on accède à une épaisseur locale du film. Comme illustré en figure V.3, une rayure faite par une lame sur un matériau mou possède un profil en créneau entouré de bourrelets. La mesure de l'épaisseur est obtenue par différence de hauteur entre les plateaux et le substrat. Pour chaque mesure, on effectue un passage en aller et retour sur la rayure afin de vérifier qu'ils sont identiques. Expérimentalement, ils ne le sont pas à cause de débris produits par la rayure qui polluent la pointe. Cet effet est visible en figure V.3.b où on montre les profils AFM aller et retour d'une rayure faite sur l'échantillon S02P06. On choisit de prendre comme épaisseur la moyenne des deux profils. Ainsi dans l'exemple de la figure V.3.b l'épaisseur est 75nm. Les résultats de ces mesures sont reportés dans le tableau V.2.

Les valeurs des épaisseurs ainsi obtenues confirment que les films sont épais. Toutefois, à quantité de PVA équivalente, les films composites sont plus fins que ceux purement composés de PVA. La trace nous informe que les interfaces air-film et film-substrat sont essentiellement parallèles l'une à l'autre. Quelques remarques sur cette méthode :

Nom	D_1 (nm)	D_2 (nm)	D_3 (nm)	\overline{D}_{AFM} (nm)	D_{PVA} (nm)
S02P06	75	63	65	67,7	80,2
S01P05	40	42	38	40	52,4
S01P04	—	—	—	—	33,6

Tableau V.2 – Liste des mesures d'épaisseurs faites en AFM. 3 mesures (D_1 , D_2 et D_3) sont faites pour chaque échantillon et chacune d'elle correspond à un point de l'échantillon considéré. Lorsque l'épaisseur est trop faible, la rayure n'est plus suffisamment bien définie pour être mesurée. C'est le cas pour $D \leq 40$.

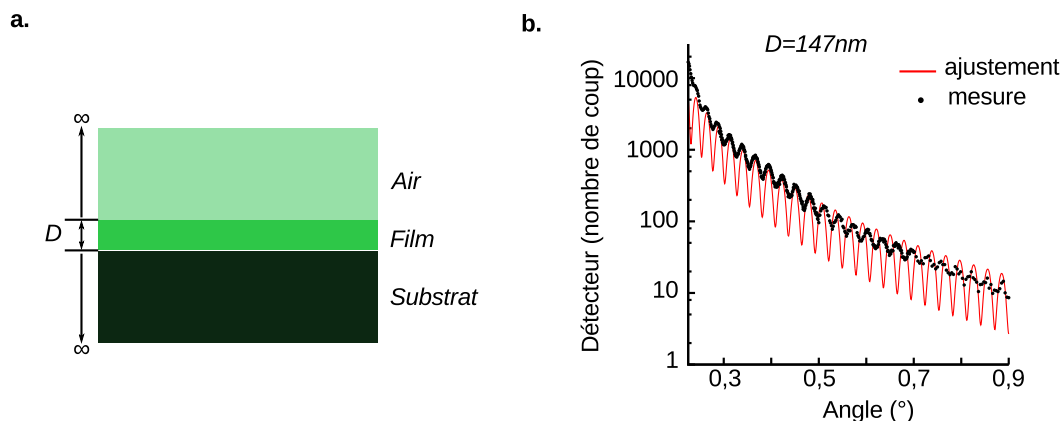


FIGURE V.4 – a. Modèle *substrat-film-ambient* considéré dans les calculs de réflectivité ; b. mesure de la réflectivité par RRX de l'échantillon S02P03 à $f = 0,015$ (points noirs) et ajustement d'un modèle à couche simple pour en déterminer l'épaisseur (ligne pleine rouge).

- En ce qui concerne notre système, nous avons constaté qu'il n'était pas possible d'utiliser cette technique pour des films d'épaisseurs inférieures à 50nm. En dessous, le film se déchire sous le passage du scalpel et la distance qui doit alors être parcourue par la pointe est supérieure à la course latérale de l'AFM.
- Un autre constat, est la difficulté de la mesure. Les rayures ne sont pas régulières sur toute leur longueur, et les bourrelets sont parfois trop larges pour permettre une mesure.

Les difficultés de mise en oeuvre en terme de tracé pour la rayure, la reproductibilité difficile à obtenir et le fait que ce soit une technique destructive pour le film, font que nous n'avons pas généralisé cette technique à l'ensemble des échantillons.

V.2.2.b Mesure d'épaisseur par réflectivité des rayons X

Nous avons utilisé la réflectivité des rayons X pour mesurer l'épaisseur des films car elle permet de s'affranchir des indices optiques (voir section III.3.3). L'épaisseur est déterminée par l'ajustement sur la mesure de réflectivité d'un modèle à couches en configuration *substrat-film-ambient* (figure V.4.a) où la rugosité est négligée. Dans le cas de l'analyse de films sur wafer de silicium, la couche d'oxyde natif n'est pas considérée de façon indépendante. Son épaisseur est incluse dans celle du film.

L'ensemble des résultats des ajustements est donnée dans le tableau V.3. À l'exception de trois échantillons (S05P02bis, S06P02, et S06P03), les épaisseurs trouvées par RRX correspondent à ce qui a été prédit par l'étalonnage. Un exemple pour l'échantillon S02P03 est montré en figure V.4.b. où l'épaisseur mesurée est de $D = 146,9\text{nm}$. La courbe expérimentale présente une décroissance globale lorsque θ_i augmente avec des oscillations correspondant aux franges du modèle. Le modèle reproduit l'interfrange lorsque l'angle d'incidence θ_i est petit mais devient de moins en moins bon avec l'augmentation de θ_i . Sur l'ensemble des angles, le modèle surestime l'amplitude des oscillations. Dans le cas de certains échantillons, comme pour le S02P05, on mesure deux épaisseurs différentes lorsque le faisceau est déplacé, ce qui met en évidence les inhomogénéités d'épaisseur du film.

La décroissance des amplitudes, ainsi que l'élargissement de l'interfrange des oscillations observées

Nom	D_{RRX} (nm)	D_{PVA} (nm)	Substrat
S02P03	146,9	158,3	silicium
S02P05 partie 1	95,3	80,2	silicium
S02P05 partie 2	74,6	80,2	silicium
S05P02bis	102	52,0	verre
S05P03	55,3	52,4	verre
S06P01	29,7	33,6	silicium
S06P02	107,9	52,0	silicium
S06P03	92,7	52,4	silicium

Tableau V.3 – Liste des mesures d'épaisseurs faite en RRX comparées aux épaisseurs de l'étalonnage sur le PVA.

lorsque l'angle d'incidence augmente sont une conséquence de la rugosité de surface. Les échantillons sont épais, comme il était prévu par leur formulation de départ. Dans le modèle que nous avons utilisé, la rugosité a été négligée car elle ne modifie pas la détermination de l'épaisseur du film. L'ajustement avec succès sur les mesures de réflectivités du modèle illustré en figure V.4.a indique que cette représentation est correcte, et que les échantillons sont bien des films plans.

V.2.3 Mesure de la composition atomique par "Glow Discharge"

Nous avons utilisé le *glow discharge* (GD), dit aussi spectrométrie de décharge lumineuse (SDL), pour tenter de connaître la composition de nos films. La spectrométrie de "Glow Discharge" permet l'analyse chimique de substrats de façon résolue en profondeur. L'échantillon est placé dans une chambre de gaz rare (Argon) à basse pression soumise à un fort champ électrique. Les atomes de gaz sont ionisés et accélérés par le champ et créent un plasma. Certains de ces ions heurtent le substrat qui constitue la cathode et le pulvérisent. Les atomes arrachés au substrat deviennent excités dans le plasma. L'intensité et la longueur d'onde de la lumière émise par ces atomes excités lorsqu'ils reviennent à leur état fondamental est utilisée pour quantifier et identifier les éléments chimiques et, en fonction du temps de pulvérisation, leur position dans la profondeur du substrat. Les expériences ont été faites par Patrick Chapon, sur un appareil Horiba. Les courbes sont montrées sur la figure V.5.

La figure V.5.b montre une mesure obtenue sur l'échantillon S02P05. On y a représenté l'intensité lumineuse détectée I , mesurée en Volt (V), en fonction du temps d'ablation t (s) pour l'or (Au), le silicium (Si) et le carbone (C). D'autres éléments sont détectés, mais comme le système est principalement composé de ces trois constituants, les autres ne sont pas utiles à l'interprétation. Les signaux de Au et C sont intenses à $t = 0$ s et diminuent régulièrement au cours du temps jusqu'à être nuls à $t = 8$ s. La régularité du signal montre que les atomes Au sont répartis de manière homogène dans le film. Le signal du silicium suit le chemin inverse. Il est nul à $t = 0$ s mais augmente progressivement avec t jusqu'à atteindre une valeur seuil maximum à $t_{Si} = 8$ s. Ce temps indique l'instant à partir duquel le film peut être entièrement consommé. Il est donc directement proportionnel à l'épaisseur du film D . On relève les trois valeurs de t_{Si} correspondant aux trois échantillons étudiés. On trace D_{PVA} en fonction de t_{Si} pour les échantillons S02P03, S02P05 et S04P02 (figure V.5.b). Une fonction linéaire du type $D_{PVA} = a \cdot t_{Si} + b$ est suffisante pour décrire leur comportement. Il n'est pas possible d'analyser quantitativement les mesures car nous ne disposons pas d'étalonnage pour l'or sous forme de particules.

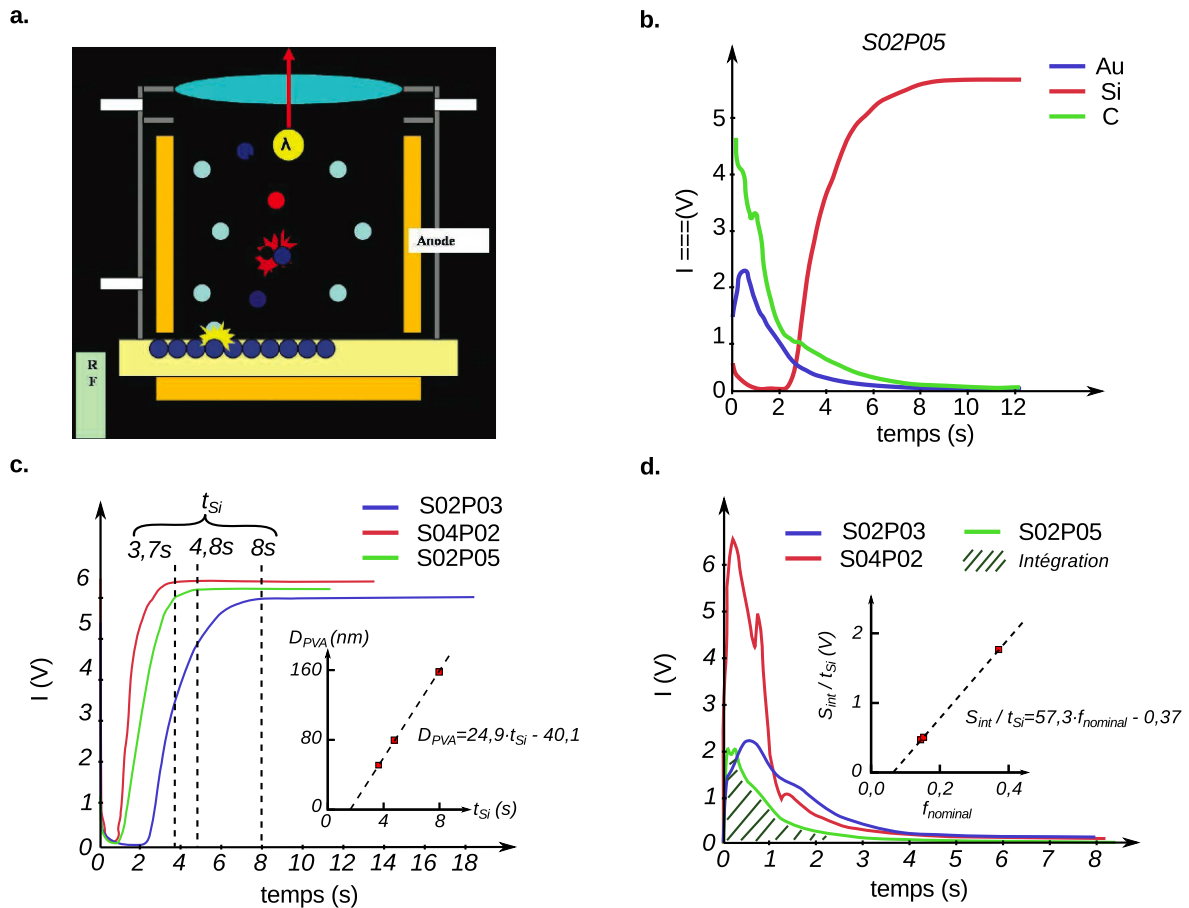


FIGURE V.5 – a. Schéma de principe du Glow Discharge (GD) ©Horiba Scientific. ; b. Mesure GD de l'or, du carbone et du silicium pour l'échantillon S02P05. c. Mesure GD de l'or pour trois échantillons S02P03, S02P05 et S04P02. L'intégration de chacune des courbes est proportionnelle à la quantité d'or. d. Mesure GD du silicium pour les trois mêmes échantillons qu'en c. Le temps caractéristique de seuil définit le moment où le film est entièrement consommé.

Toutefois, en faisant au préalable l'hypothèse que l'ensemble des films sont ablatés de manière identique, on peut comparer les signaux d'un même élément provenant d'échantillons différents. C'est ce qui est fait sur la figure V.5.d où on a tracé les signaux de l'or pour les échantillons S02P03, S02P05 et S04P02 (les mêmes que sur la figure V.5.c). Afin d'étudier la quantité absolue de l'élément dans le film, on intègre le signal $I(t)$ et on obtient S_{int} . Cette quantité est directement proportionnelle au nombre d'atomes pour un film d'épaisseur D . En divisant S_{int} par t_{Si} , on obtient un produit qui doit varier comme f . Comme illustré dans la figure V.5.d, lorsqu'on trace S_{int}/t_{Si} en fonction de $f_{nominal}$, on obtient une droite du type $a \cdot x + b$. Elle signifie que f est proportionnel à la prédiction $f_{nominal}$ à un décalage près b .

Le fait que les fonctions $D_{PVA}(t_{Si})$ et S_{int}/t_{Si} suivent des lois linéaires, semble indiquer que les prédictions issues de l'abaque sont correctes pour les échantillons analysés. Une étude sur un plus grand nombre d'échantillons nous permettrait de conclure sur ce point. Du point de vue structural, l'information principale que l'on peut tirer de cette étude est que les nanoparticules sont réparties de manière homogène dans les films.

Nom	Intégration Au ($V \cdot s$)	f_{nominal}	t_{Si} (s)	D_{PVA} (nm)	D_{RRX} (nm)	Substrat
S02P03	3,935	0,015	8	158,3	146,9	silicium
S02P05	2,18	0,0141	4,8	80,2	95,4 / 74,6	silicium
S04P02	6,4809	0,0368	3,7	52,4	–	silicium

Tableau V.4 – Récapitulatif de l'analyse des mesures par glow discharge.

Conclusion sur la structure

Par les images de topographie faites en microscopie à force atomique en mode "tapping" (AFM), on sait que la surface des films est plate. En utilisant l'image de phase, on a mis en évidence la présence des nanoparticules juste sous la surface du film. Les profils topographiques AFM de rayures ainsi que les mesures de réflectivité des rayons X (RRX) ont montré que les films sont épais et que les faces du film sont parallèles l'une à l'autre. Enfin par glow discharge, il a été observé que les nanoparticules d'or sont réparties homogènement dans le film. Toutes ces informations nous permettent de construire un modèle schématique représentant la structure de nos échantillons tridimensionnels. Il est illustré sur la figure V.6 et synthétise les informations recueillies durant l'étude structurale.

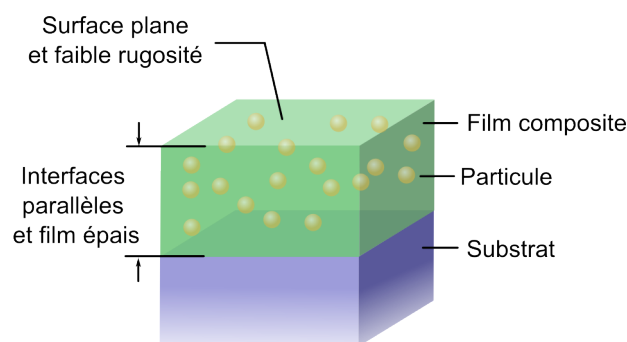


FIGURE V.6 – Représentation schématique des films 3D à l'issue des expériences de l'étude structurale.

V.3 Étude optique par spectrophotométrie

V.3.1 Spectrophotométrie classique

On utilise la spectrophotométrie comme une première étape de l'étude optique de nos échantillons. Ici, on s'intéresse uniquement au mode en transmission, ce qui implique que la mesure se fait unique-

Nom	f_{nominal}	D_{PVA} (nm)	D_{RRX} (nm)	λ_{plasmon} (nm)	N_{faisceau}	$\min(T_e/T_s)$
S05P01	0,0517	33,6	–	544	1,737	80,2
S05P02	0,0522	52,0	–	539	2,714	76,4
S05P03	0,0522	52,4	55,3	549	2,735	74,8
S05P08	0,0096	80,2	–	544	0,770	92,2
S05P09	0,0089	123,7	–	536	1,100	85,3

Tableau V.5 – Caractéristiques des échantillons mesurés par spectrophotométrie

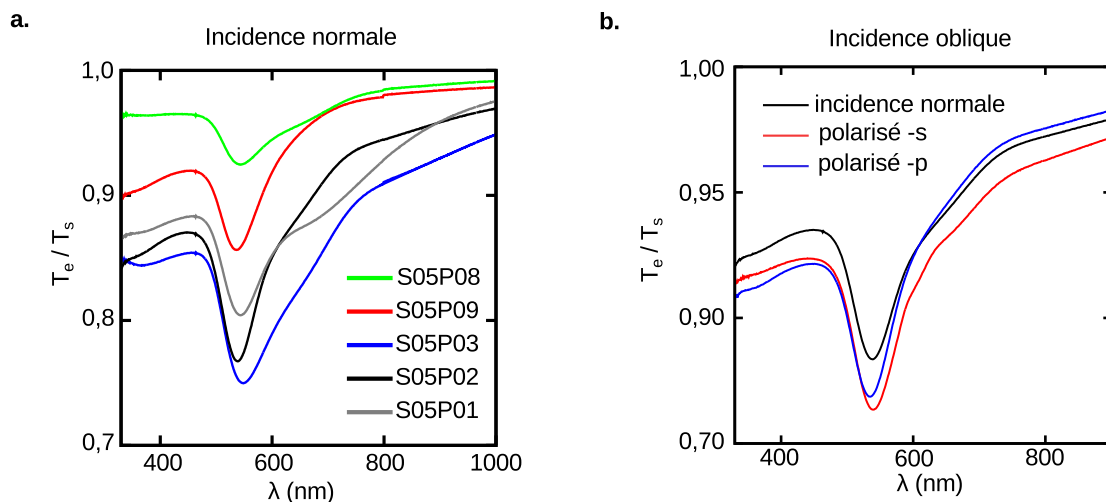


FIGURE V.7 – Mesure de spectrophotométrie en transmission et incidence normale (a) et oblique (b)

ment pour les échantillons sur substrat de verre. La liste des échantillons concernés par ce travail de spectrophotométrie est donnée dans le tableau V.5. On utilise un spectrophotomètre à double faisceau et monochromateur. Dans un premier temps, la mesure de la transmission du verre T_s est faite afin de servir de référence. Puis, dans un second temps, on mesure la transmission des échantillons T_e . Toutes les mesures présentées par la suite correspondent au rapport T_e/T_s . En figure V.7.a sont montrées les mesures en incidence normale de l'ensemble des échantillons. La résonance de plasmon est observée et sa fréquence λ_{plasmon} est comprise entre 536nm et 549nm. Pour comprendre l'évolution de T_e/T_s , on s'intéresse au nombre de particules rencontrées par le faisceau N_{faisceau} :

$$N_{\text{faisceau}} = \frac{S}{V_{\text{AuNps}}} \cdot f \cdot D \quad (\text{V.1})$$

où S est la section du faisceau, V_{AuNps} le volume d'une particule, f la fraction volumique en nanoparticules et D l'épaisseur du film. Le rapport S/V_{AuNps} est le même pour tous les échantillons et pour faciliter les comparaisons, il est fixé égale à 1 nm^{-1} . En prenant $f = f_{\text{nominal}}$ et en faisant l'hypothèse que $D = D_{\text{PVA}}$, l'équation (V.1) devient :

$$N_{\text{faisceau}} = f_{\text{nominal}} \cdot D_{\text{PVA}} \quad (\text{V.2})$$

Les résultats de l'équation (V.2) sont montrés dans le tableau V.5, et sont comparés aux minimums du rapport T_e/T_s à la résonance plasmon, noté $\min(T_e/T_s)$. L'évolution des valeurs de N_{faisceau} suit l'inverse de l'évolution du plasmon (T_e/T_s). Ce résultat est accord avec le fait que plus il y a de particules, plus la transmittance est faible.

En ce qui concerne l'aspect général de T_e/T_s , on remarque que pour les trois échantillons les plus concentrés (S05P01, S05P02 et S05P03), un épaulement sur la résonance de plasmon est observé dans le domaine des grandes longueurs d'onde. Afin de vérifier la présence d'anisotropie optiques dans les films, des mesures en incidence oblique à 45° et polarisées $-s$ et $-p$ ont été faites. Un exemple est montré sur la figure V.7.b pour l'échantillon S05P02. Pour cet échantillon, qualitativement T_e/T_s est plus petit en incidence oblique qu'en incidence normale. Sa fréquence de résonance en polarisation p est 536 nm tandis qu'elle est de 540 nm en polarisation s et 538 nm sans polarisation en incidence normale.

Les mesures en incidence oblique ne montrent pas l'apparition de nouveaux modes de résonance. Cela indique qu'il n'y pas d'anisotropie marquée dans le film. Qualitativement, les mesures suivent les

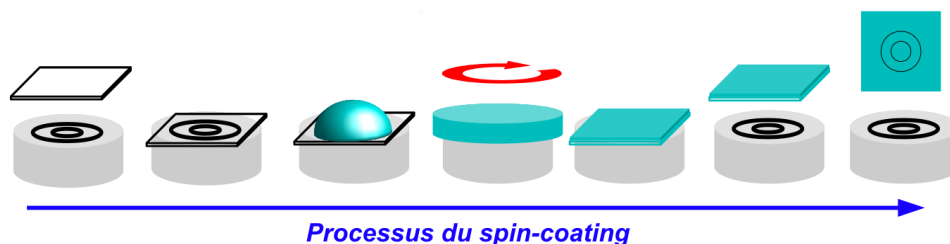


FIGURE V.8 – Description du processus d'accumulation de matière sur la face arrière lors du spin-coating.

prédictions de l'abaque et de l'étalonnage PVA. Il n'est pas possible de procéder directement à une analyse quantitative de ces résultats, car la spectrophotométrie ne nous donne pas suffisamment d'information pour déterminer à la fois l'épaisseur et l'indice optique. Ainsi, avec les informations dont nous disposons, les légères différences de résonance plasmon existant entre les échantillons ou bien suivant les polarisations s et p , ne sont pas nécessairement des différences entre les résonances plasmons des échantillons. Pour conclure sur ce point, il est indispensable d'avoir directement accès aux propriétés optiques du film, ce qui nous amène à utiliser l'ellipsométrie (voir section V.4)

V.3.2 Spectrophotométrie résolue spatialement

Afin d'évaluer l'homogénéité des films en termes d'épaisseur et de concentration en particules, nous avons utilisé la spectrophotométrie résolue spatialement (voir section III.1). Cette technique combinée à un logiciel spécialement développé pour cet usage nous permet de faire des images monochromes de la transmission des échantillons. En choisissant l'incrément de déplacement minimal de la table, on obtient des images de résolution $250 \mu\text{m}$. Un exemple est montré pour l'échantillon S05P09 en figure V.9 et pour $\lambda = 530 \text{ nm}$. Cette fréquence est choisie car elle correspond à la résonance de plasmon calculée à partir de l'équation de la section efficace d'extinction théorique (IV.16). Sur l'image, on observe que l'échantillon transmet en moyenne 85% de la lumière. Hormis deux cercles concentriques et quelques points transmettant beaucoup moins, l'ensemble de l'échantillon est de couleur homogène.

Ces cercles sont dus à un artefact de fabrication. Lors du processus de spin-coating, sous l'influence de l'aspiration qui maintient l'échantillon, le surplus de solution s'infiltre entre le substrat et le support. La solution s'accumule au niveau des anneaux de caoutchouc anti-dérapant puis sèche en restant accrochée au substrat. Ainsi, ces cercles sont présents sur la face arrière du substrat¹. L'ensemble de ce processus est schématisé sur la figure V.8.

A chaque point de l'image, correspond un spectre de spectrophotométrie. Afin d'essayer de répondre à la question de l'homogénéité de l'échantillon, on compare trois transmittances (illustrés sur la figure V.9) :

- une transmittance moyennée sur l'ensemble des transmittances de l'échantillon,
- une transmittance moyennée sur une zone réduite,
- et une transmittance sur un point de mesure.

Les résultats sont montrés en figure V.9. Les trois spectres se superposent. On en conclut que l'échantillon est homogène dans sa transmittance. On compare ces résultats à ceux précédemment obtenus par spectro-

1. La face arrière des échantillons à l'issue du spin-coating n'avait initialement pas été nettoyée car le risque de dissoudre en même temps le film était trop important.

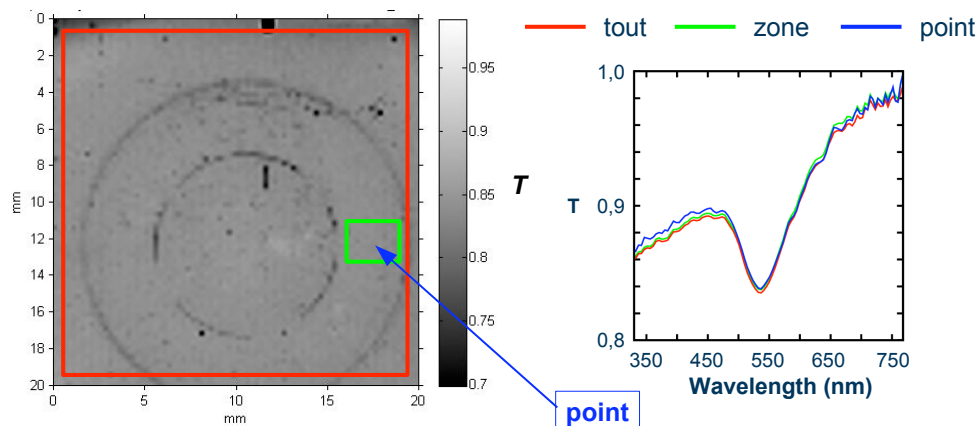


FIGURE V.9 – Image monochrome à $\lambda = 530\text{nm}$ du rapport des transmittance T_e/T_S de l'échantillon S05P09.

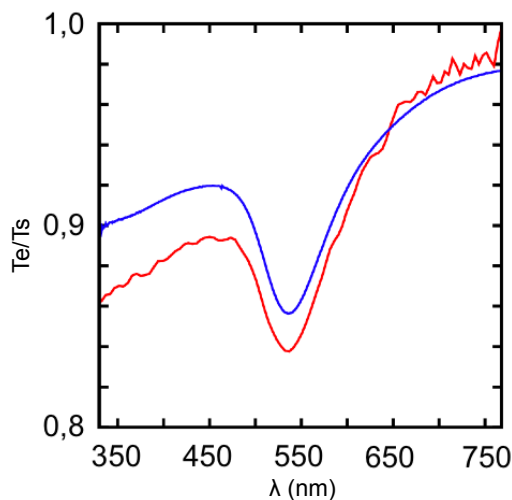


FIGURE V.10 – Mesures de spectrophotométries standard et résolue spatialement pour l'échantillon S05P09.

photométrie standard (non-résolue spatialement). Le résultat est montré en figure V.10. On constate que les mesures par ces deux techniques sont équivalentes. On remarque également que la mesure résolue spatialement est plus bruitée que celle non résolue (standard).

On notera que la spectrophotométrie utilisée dans le section précédente V.3.1 possède une taille de spot de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$. Cela signifie qu'en plus du film composite, le faisceau a traversé les cercles d'accumulation. Le résultat précédent montre toutefois que la contribution des cercles à la transmittance est négligeable, ce qui permet de valider les mesures de spectrophotométrie standard.

Nom	f_{nominal}	Angle(s) / pas(deg)	$[\lambda_{\text{min}}; \lambda_{\text{max}}]/\text{pas}$ (nm)	Spot (μm)	t (ms)
S03P03	0,0150	[50; 70]/5	[300; 800]/1; [800; 2066]/10	1000	200; 1000
S04P02	0,0368	[50; 70]/5	[300; 800]/1; [800; 2066]/10	1000	1000; 500
S05P01	0,0517	[65; 70]/2,5	[260; 800]/1	100	5000
S05P02	0,0522	[65; 70]/2,5	[260; 800]/1	100	5000
S05P03	0,0522	[65; 70]/2,5	[260; 800]/1	100	5000
S06P09	0,0089	[50; 70]/5	[300; 800]/1; [800; 2066]/10	1000	200; 200
S02P03	0,0150	70	[369; 1580]/1	1000	200
S05P08	0,0097	[65; 70]/2,5	[260; 800]/1	100	5000
S05P09	0,0089	[65; 70]/2,5	[260; 800]/1	100	2000
S06P08	0,0097	[50; 70]/5	[300; 800]/1; [800; 2066]/10	1000	200; 200
S02P01	0,0148	70	[369; 1580]/1	1000	200
S02P02	0,0134	70	[369; 1580]/1	1000	200
S02P05	0,0141	70	[369; 1580]/1	1000	200
S02P06	0,0122	70	[369; 1580]/1	1000	200
S03P01	0,0263	[50; 70]/5	[369; 1580]/1	1000	200
S05P02bis	0,0522	[65; 70]/2,5	[260; 800]/1	100	5000

Tableau V.6 – Paramètres des mesures ellipsométriques pour des échantillons tridimensionnels où Angle(s) / pas est l'angle d'incidence et son pas, $[\lambda_{\text{min}}; \lambda_{\text{max}}]/\text{pas}$ est la gamme spectrale de mesure et son pas, Spot la taille du faisceau incident prise en incidence normale au niveau de l'échantillon, et t est le temps d'intégration du signal mesuré.

V.4 Mesure d'indice optique par ellipsométrie

V.4.1 Mesure ellipsométrique

Afin d'étudier les propriétés optiques de nos échantillons, nous utilisons l'ellipsométrie. Les mesures sont réalisées en réflectance, à angle variable, et sur une large gamme spectrale. Les paramètres de mesure pour chaque échantillon sont indiqués dans le tableau V.6. Un exemple de mesure est montré sur la figure V.11 pour l'échantillon S05P02. Les couples de paramètres (I_s, I_c) , (Ψ, Δ) et (ρ_r, ρ_i) y sont représentés en fonction de λ pour trois angles θ [50°; 60°; 70°]. Il est observé une résonance qui varie avec θ . Pour (I_s, I_c) et (ρ_r, ρ_i) , elle est observée autour de $\lambda_1 = 528\text{nm}$, tandis que pour (Ψ, Δ) , elle est à $\lambda_2 = 540\text{nm}$.

V.4.2 Extraction d'indices optiques par ellipsométrie

Détermination de l'épaisseur : deux approches Parmi les deux méthodes expliquées en III.2.6, on s'intéresse à l'inversion point-par-point, car on veut pouvoir travailler sur la fonction de dispersion. Cette méthode nécessite la connaissance préalable de l'épaisseur du film. Les déterminations de l'épaisseur obtenues par les différentes techniques de mesure utilisées jusqu'à maintenant ne nous semblent pas suffisantes, soit parce qu'elles ne sont pas assez précises comme pour l'AFM, soit parce qu'elles sont moyennées sur l'ensemble de l'échantillon. Nous souhaitons obtenir des mesures locales et suffisamment précises de l'épaisseur. On choisit d'utiliser l'ellipsométrie en traitant les données par la méthode des

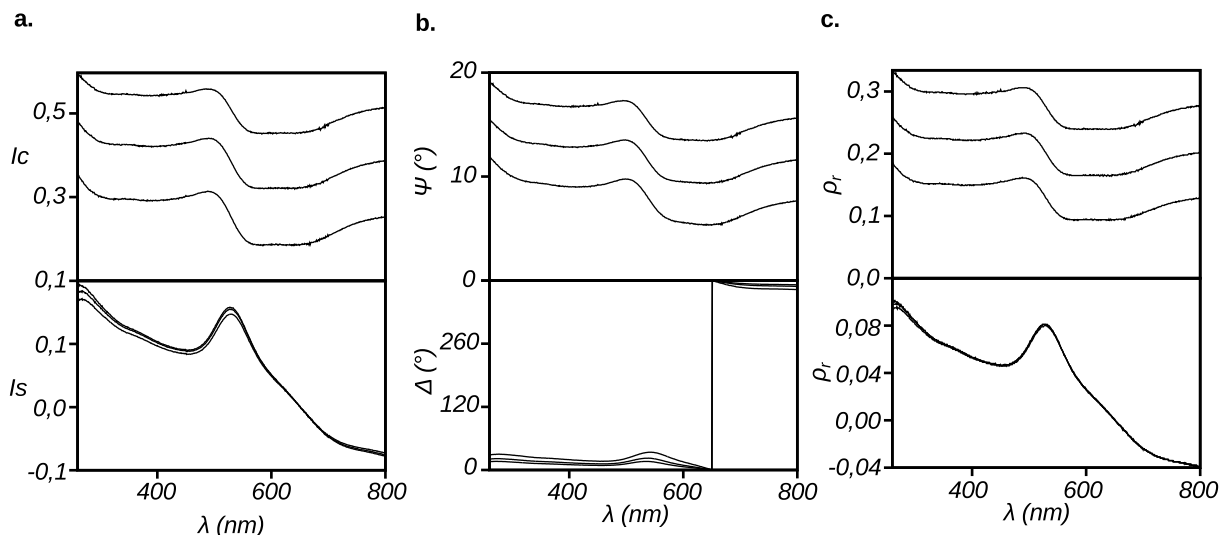


FIGURE V.11 – Mesure ellipsométrique de l'échantillon S05P02 représenté par les couples a. (I_s, I_c) , b. (Ψ, Δ) et c. (ρ_r, ρ_i) . L'appareil mesure directement (I_s, I_c) . (Ψ, Δ) et (ρ_r, ρ_i) en sont déduit par les relations des équations IV.5 et III.8.

fonctions de dispersion. Deux approches sont proposées :

- La première concerne un traitement dans la gamme de l'infrarouge (IR) ($1200 < \lambda < 2066\text{nm}$). Loin de la résonance de plasmon, comme dans le domaine IR, le matériau possède un comportement optique qui peut être décrit par une fonction de type Cauchy (C), Lorentz (L) ou encore New Amorphous (NA). On choisit d'ajuster une fonction NA et l'épaisseur (D) directement sur la mesure de (I_s, I_c) . Les paramètres de départ de la fonction NA sont ceux déterminés pour la matrice, le poly(alcool vinylique). Cette approche est bien entendu applicable uniquement pour les échantillons pour lesquels on a des données expérimentales résolues dans l'IR. Cela exclut les échantillons sur substrat de verre et ceux mesurés à l'aide d'un faisceau lumineux réduit (voir section III.2.3).
- La seconde approche utilise une analyse dans la gamme UV ($260 < \lambda < 450\text{nm}$). On fait l'hypothèse que la fonction de mélange de Maxwell-Garnett (MG) dépend peu des couplages entre particules et des détails de la nanostructure dans l'UV. On ajuste MG et l'épaisseur D sur la partie UV. En plus de D, cette approche nous donne la fraction volumique en nanoparticules f_{MG} . Enfin, cette approche est utilisable pour l'ensemble des échantillons.

Mesure d'épaisseur par ellipsométrie Dans une première étape, on construit les modèles ellipsométriques des échantillons. Ils sont représentés sur la figure V.12 suivant que l'échantillon a un substrat de wafer de silicium (a) ou de verre (b). Seules les propriétés optiques de la couche composite sont inconnues. Pour les autres couches, nous utilisons les données tabulées fournies avec le logiciel. Ces données nous ont permis d'ajuster parfaitement la mesure faite sur le substrat nu. On procède aux ajustements suivant les deux approches citées précédemment. Un exemple d'ajustement suivant les deux approches est montré sur la figure V.13 pour l'échantillon S06P09. Les deux modèles s'ajustent bien dans leur partie

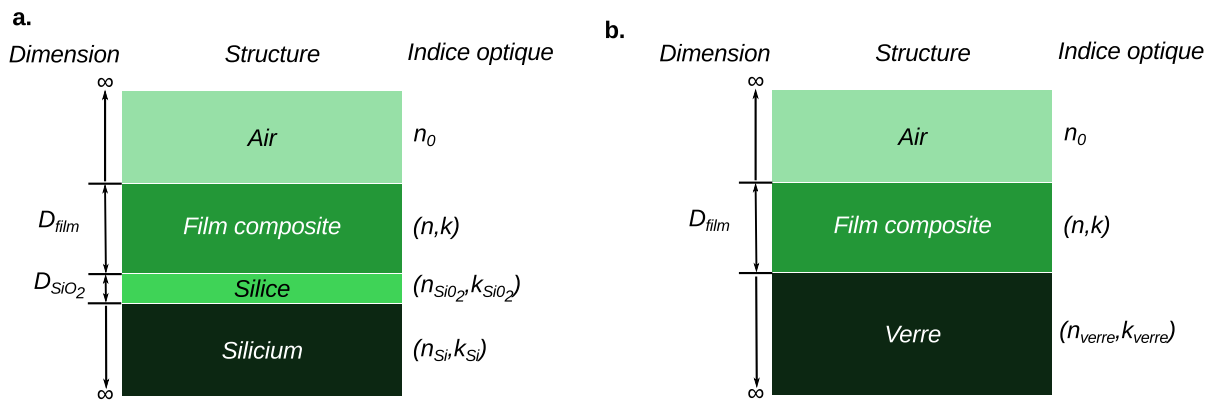


FIGURE V.12 – Modèles ellipsométriques pour les échantillons. a. sur substrat de silicium et b. sur verre. Seuls l'indice et l'épaisseur du film composite ne sont pas connus.

respective (UV et IR). Enfin pour les deux modèles, la zone de résonance du plasmon n'est pas reproduite. Les résultats des ajustements pour l'ensemble des échantillons sont reportés dans le tableau V.7. Pour un certain nombre d'échantillons, les épaisseurs trouvées par les deux ajustements sont quasi-identiques. Pour le reste, la différence entre les deux déterminations s'échelonne de 2 nm à 8 nm. Globalement, les résultats sont ainsi identiques. Pour les quelques échantillons où il a été possible de mesurer à la fois en RRX et en ellipsométrie, les épaisseurs trouvées sont du même ordre de grandeur : l'écart entre les deux techniques est au maximum ≈ 10 nm. Pour l'échantillon S02P06, un écart de ≈ 14 nm est constaté entre la mesure en ellipsométrie et en AFM. Compte tenu de l'erreur sur la mesure AFM, on peut considérer cet écart comme raisonnable. Ainsi, les mesures d'épaisseurs obtenues par 4 techniques différentes sont cohérentes entre elles.

L'utilisation des deux approches pour la détermination de l'épaisseur est validée par cette cohérence. On notera que seul MG s'ajuste dans l'UV et dans l'IR. Même si les deux approches sont équivalentes du point de vue du résultat, l'ajustement par un modèle de Maxwell-Garnet présente plusieurs avantages par rapport à toutes les autres techniques :

- On peut mesurer l'épaisseur de tous les échantillons. En effet, la mesure ellipsométrique a été faite dans le domaine UV pour les échantillons.
- On obtient obtention d'une information supplémentaire avec f_{MG} .
- Il n'y a que deux paramètres à ajuster (D et f), ce qui permet de gagner du temps d'analyse et diminue le risque de trouver des solutions aberrantes au problème.

Pour toutes ces raisons, on a choisit de n'utiliser que les résultats issus des ajustements par MG dans l'UV.

Inversion point-par-point En utilisant les épaisseurs déterminées dans le paragraphe précédent par l'ajustement de MG (cf. tableau V.6), on procède aux inversions point-par-point. On utilise la méthode d'inversion de proche en proche décrite en section III.2.6. Comme le modèle de MG s'ajuste bien sur les données dans le domaine UV, on choisit de commencer l'inversion par la plus petite longueur d'onde dans l'UV en utilisant le (n, k) déduit de MG. L'ensemble des angles de mesure est utilisé pour fiabiliser l'inversion. Le résultat d'une inversion consiste en trois valeurs : n, k, χ^2 . La qualité de l'inversion est

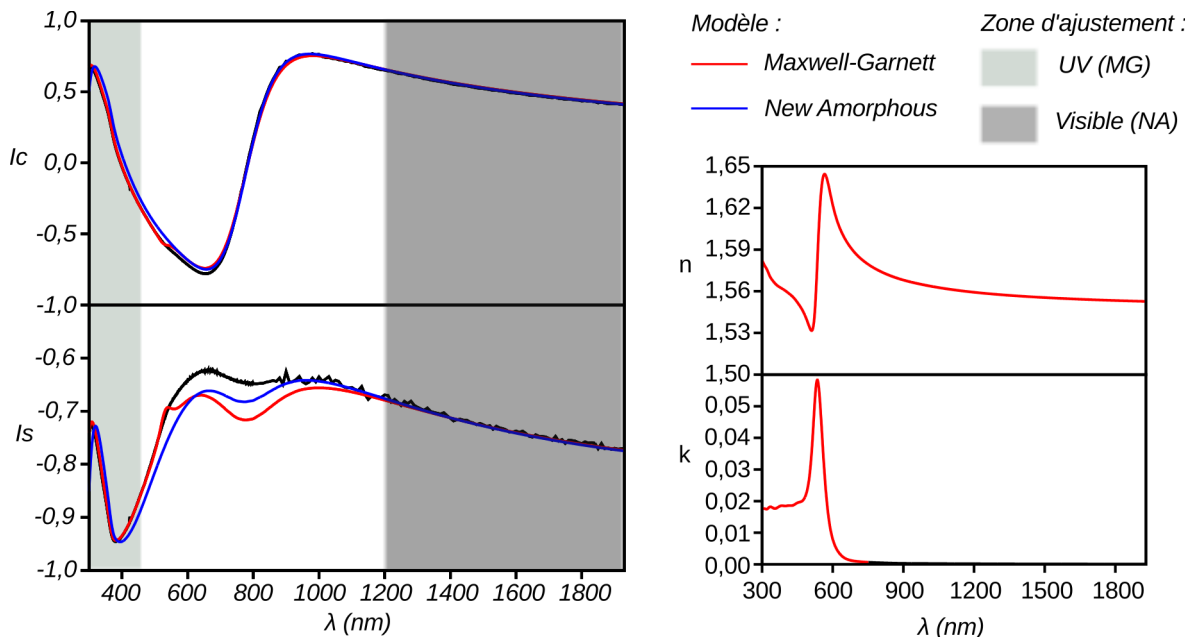


FIGURE V.13 – À gauche, ajustement de la mesure ellipsométrique à 80° de l'échantillon S06P09 par un modèle de MG dans l'UV et par une fonction de dispersion NA dans l'infrarouge. À droite, est représenté le modèle MG calculé avec les paramètres de l'ajustement de la figure de gauche. Les deux modèles sont équivalents dans la partie infrarouge du spectre. La zone centrale à $\lambda \in [500; 1000]$ nm, qui englobe celle du plasmon, n'est pas correctement reproduite.

Nom	$f_{nominal}$	f_{MG}	D_{MG} (nm)	D_{NA} (nm)	D_{AFM} (nm)	D_{RRX} (nm)
S03P03	0,0150	0,0172	48,68	49,31	–	–
S04P02	0,0368	0,0242	82,07	82,65	–	–
S05P01	0,0517	0,0571	37,54	–	–	–
S05P02	0,0522	0,0545	49,33	–	–	–
S05P03	0,0522	0,0548	58,63	–	–	55,3
S06P09	0,0089	0,0083	143,86	142,19	–	–
S02P03	0,0150	0,0117	142,33	133,43	–	146,9
S05P08	0,0097	0,0162	75,18	–	–	–
S05P09	0,0089	0,0124	102,00	–	–	–
S06P08	0,0097	0,0087	64,87	65,03	–	–
S02P01	0,0148	0,0127	116,14	108,91	–	–
S02P02	0,0134	0,018	145,62	137,01	–	–
S02P05	0,0141	0,0094	78,20	74,75	–	74,6 – 95,3
S02P06	0,0122	0,0157	85,70	81,59	67,7	–
S03P01	0,0263	0,0170	48,34	41,00	–	–
S05P02bis	0,0522	0,0346	90,13	–	–	102

Tableau V.7 – Résultats des ajustements dans UV par un modèle de MG et dans l'IR par un modèle NA, comparés aux mesures de RRX.

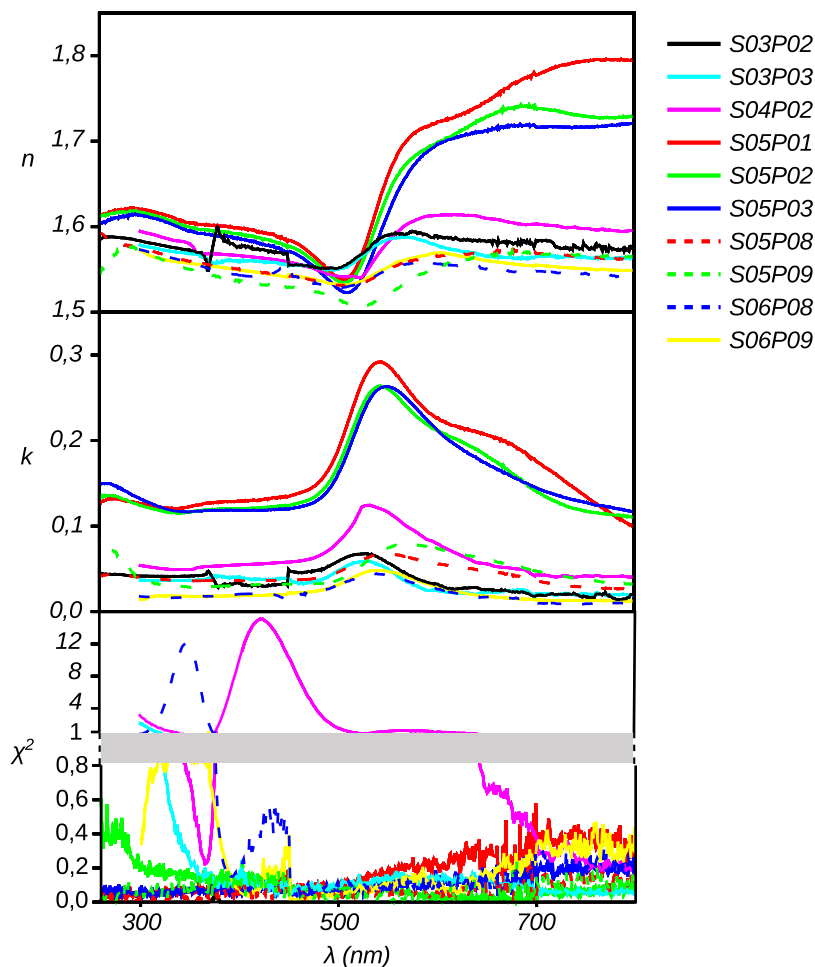


FIGURE V.14 – Résultats des inversions point-par-point de l'ensemble des échantillons tridimensionnels exprimé en terme de n, k et χ^2 .

jugée sur le réalisme physique de n et k , ainsi que sur la minimisation de l'erreur sur (I_s, I_c) (noté χ^2) : χ^2 est une donnée purement numérique qui tend vers 0 lorsque l'inversion est idéale, c'est-à-dire quand $I_s^{\text{th}} = I_s^{\text{exp}}$ et $I_c^{\text{th}} = I_c^{\text{exp}}$. Il est donné par l'équation :

$$\chi^2 = \min \sum_{i=1}^n \left[\frac{(I_s^{\text{th}} - I_s^{\text{exp}})_i^2}{\Gamma_{I_s, i}} + \frac{(I_c^{\text{th}} - I_c^{\text{exp}})_i^2}{\Gamma_{I_c, i}} \right] \quad (\text{V.3})$$

La valeur de χ^2 permet de contrôler que les données n et k sont en bon accord avec les signaux de mesures I_s et I_c sur toute la gamme spectrale utilisée.

L'ensemble des résultats des inversions sont montrés sur la figure V.14. Ils sont également présentés au cas par cas dans les figures III.2.5, V.15, V.16 et V.17. La qualité des inversions est inégale. En première analyse, on constate que certaines courbes de n et k sont moyennement, voire très bruitées (S03P03, S03P02). Les χ^2 sont en moyenne inférieurs à 0,5 voir 0,1. Pour les échantillons S04P02 et S06P08, χ^2 présente un pic de forte amplitude à une fréquence donnée. Pour la presque totalité des cas, χ^2 montre un léger décrochement à 450nm. Ces deux derniers points seront discutés plus loin. Les courbes de n et de k sont qualitativement semblables entre les échantillons. k possède un pic large avec des épaulements marqués pour certains des échantillons comme S05P01, S05P02 et S05P03. Ce pic est associé à une forte variation de n allant de $n = 1,5$ à $n = 1,8$ sur la gamme du visible. L'amplitude de

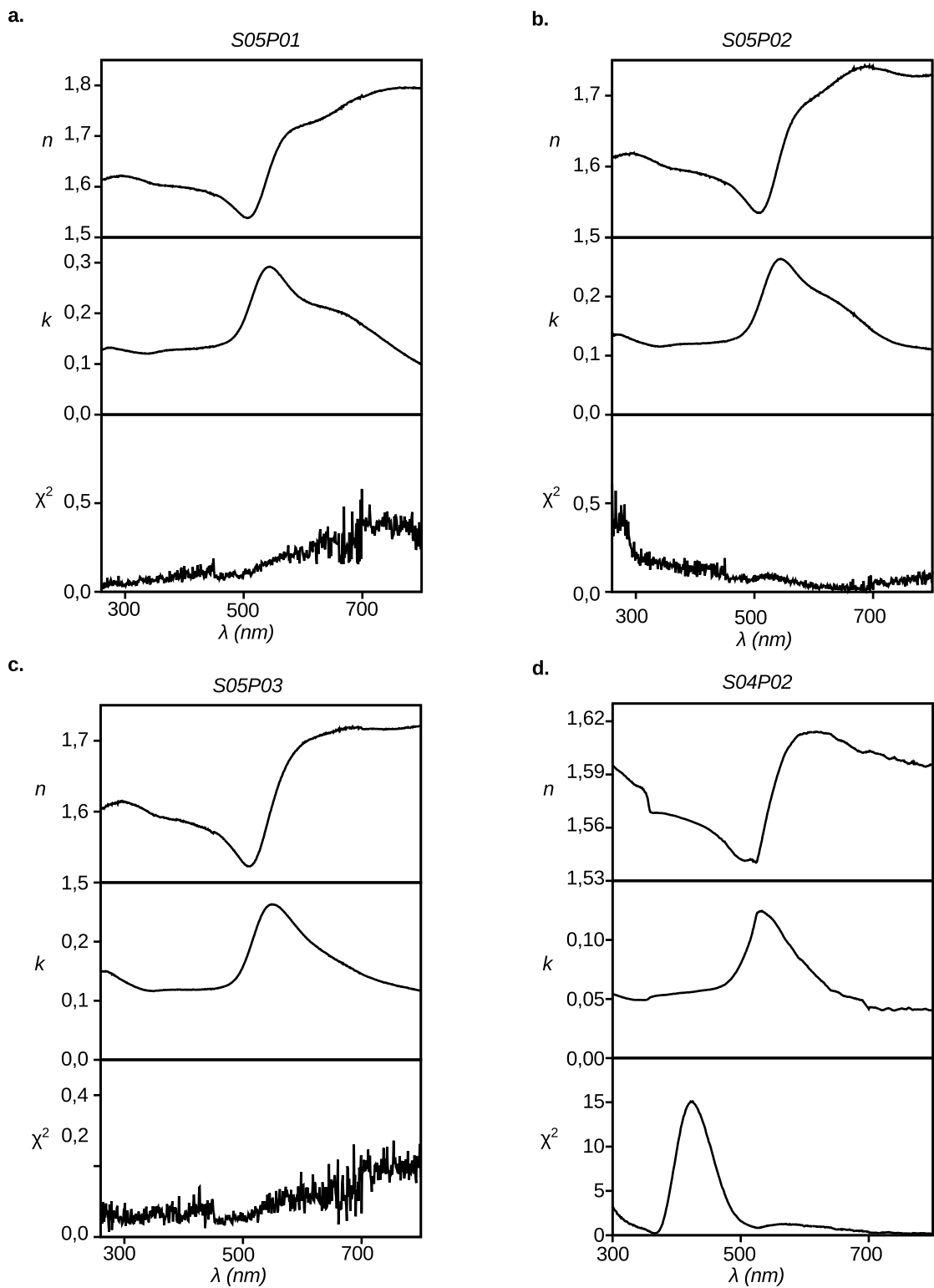


FIGURE V.15 – Résultats des inversions point-par-point des échantillons a. S05P01, b. S05P02, c. S05P03 et d. S04P02.

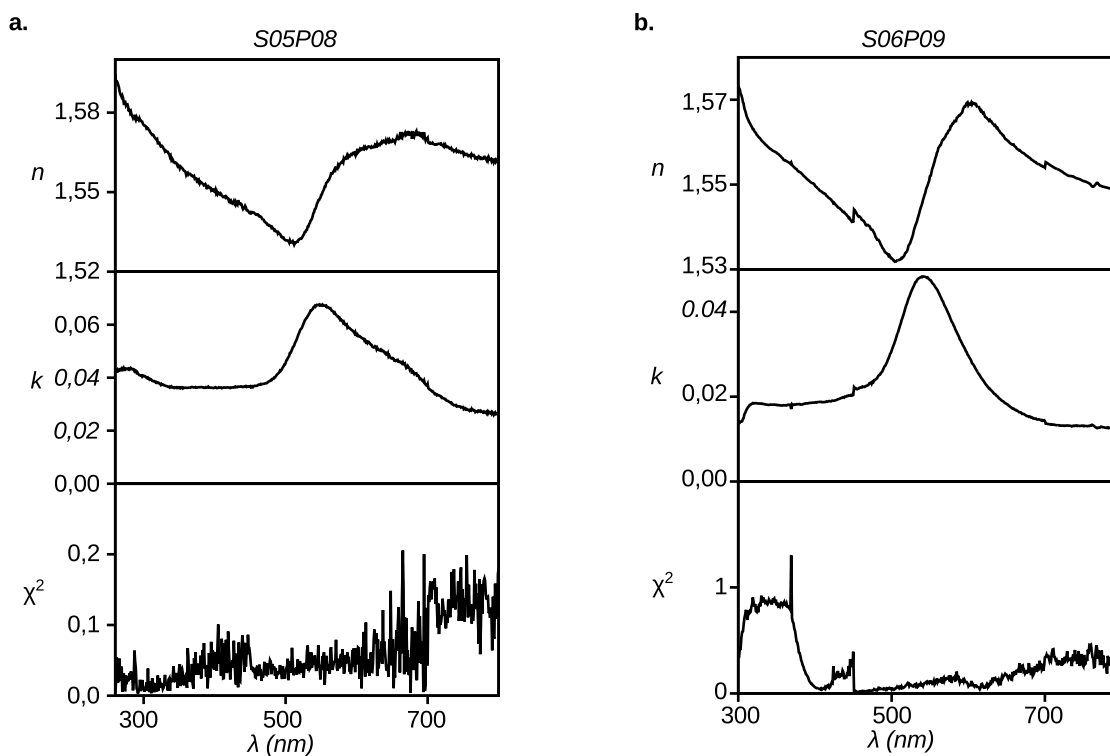


FIGURE V.16 – Résultats des inversions point-par-point des échantillons a. S05P08 et b. S06P09.

k et les variations de n sont plus ou moins grandes suivant l'échantillon. En plus des épaulements, on peut observer deux types d'accidents : des décrochements (exemple : S06P09) et des petites variations (exemple : S05P09, S06P08, S03P02). Les décrochements les plus visibles sont pour l'échantillon S06P09 à 450nm et 700nm. Le décrochement à 450nm se retrouve dans le χ^2 et est partagé avec d'autres échantillons. 450nm correspond à un changement de tension du piézoélectrique du modulateur photoélastique et 700nm correspond à un changement de réseau du modulateur photoélastique (PEM). L'ensemble des petits décrochements est donc à imputer à l'appareillage de mesure. Il s'agit d'un problème inhérent aux méthodes spectroscopiques. En ce qui concerne les petites variations, il n'y a pas de fréquence spécifique à l'ensemble des échantillons. Elles sont petites pour n et k mais représentent de fortes variations pour χ^2 . Cette forte erreur peut signifier que le modèle ellipsométrique utilisé n'est que partiellement valable. Pour vérifier ce point, on s'intéresse au facteur de dépolarisation. Le formalisme de Jones ainsi que l'ellipsométrie nécessitent des états de polarisation totale de la lumière. Les modèles ellipsométriques que nous utilisons répondent à cette nécessité. Mais les défauts du film liés à la fabrication mettent en défaut cette hypothèse. La lumière réfléchie n'est alors plus complètement polarisée et le traitement ellipsométrique s'en trouve faussé. Les sources de dépolarisation dans le cas de film peuvent être [79] la rugosité de surface, un film aux interfaces non-parallèles, des impuretés,... L'ellipsométrie à modulation de phase permet de mesurer le facteur de dépolarisation (DP) à partir d'une mesure en configuration II et d'une mesure en configuration III (voir chapitre III.2.5). Lorsque DP est différent de zéro alors le faisceau est dit dépolarisé. Un résultat est montré pour l'échantillon S04P02 sur la figure V.18. On observe un pic de dépolarisation à la même fréquence que les pics observés pour n, k et χ^2 . Cela montre que l'échantillon n'est pas fidèle à la représentation ellipsométrique qui en est faite. Il est difficile de conclure quant à la nature de la source de dépolarisation pour cet échantillon. Mais la rugosité est à exclure puisque l'AFM a montré qu'elle est très faible. Cette dépolarisation est à prendre en compte dans nos futures interpréta-

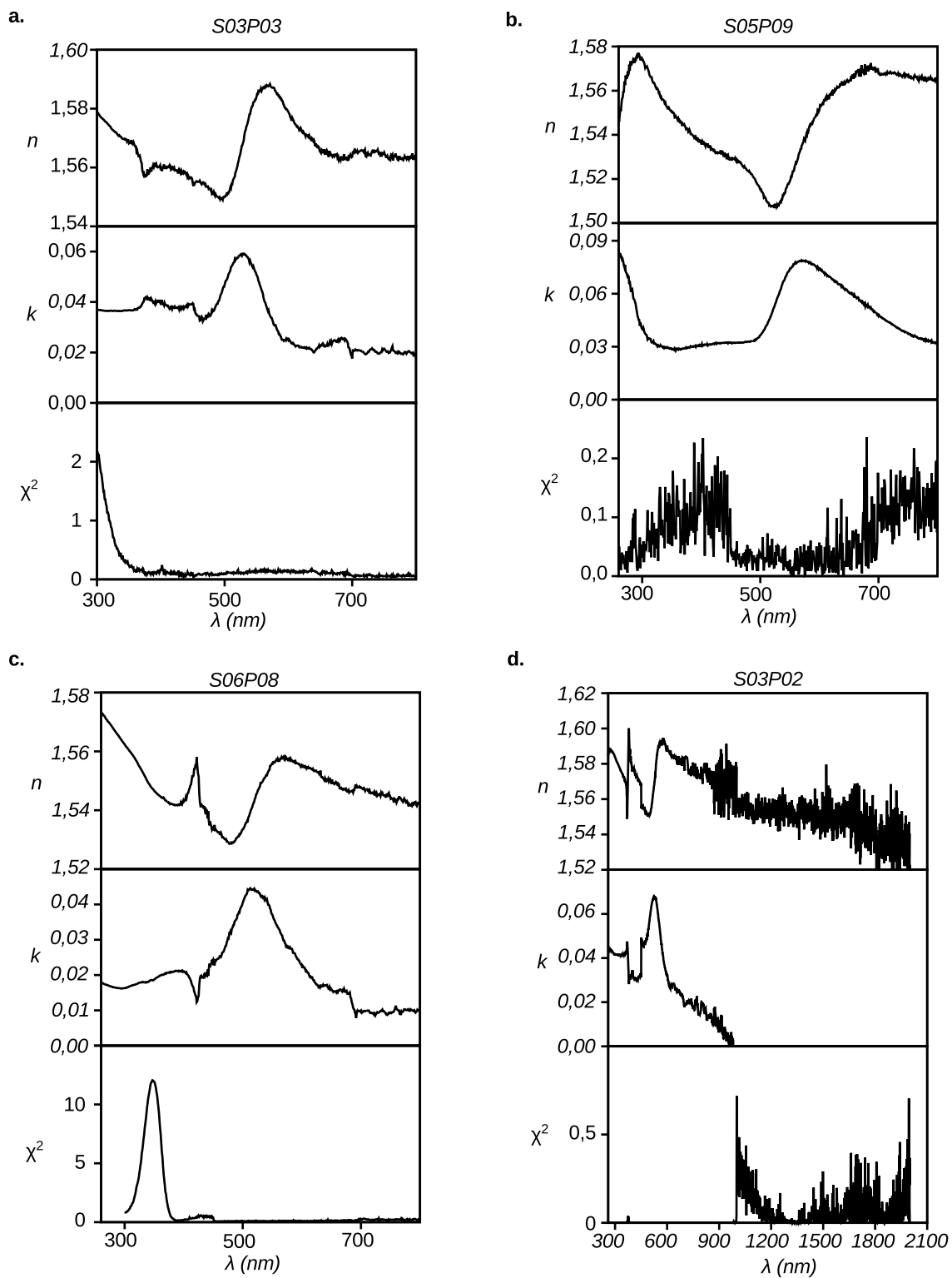


FIGURE V.17 – Résultats des inversions point-par-point des échantillons a. S03P03, b. S05P09, c. S06P08 et S03P02.

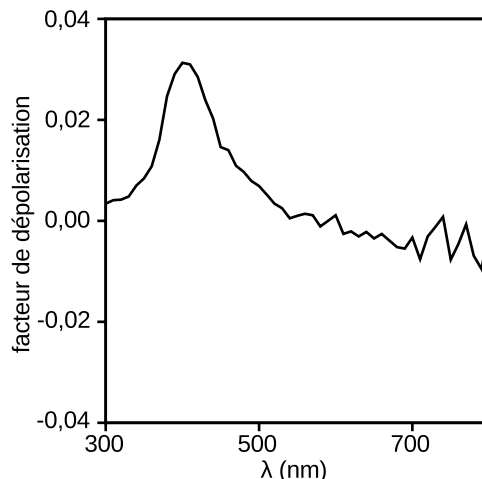


FIGURE V.18 – Facteur de dépolarisation de l'échantillon S04P02.

tions.

L'échantillon S05P09, malgré un χ^2 raisonnable, présente un comportement différent du reste des échantillons qui ne peut être expliqué par les arguments précédents. L'échantillon est sans doute trop pollué par des poussières et des inhomogénéités pour être analysé.

Comme il a été vu précédemment pour la spectrophotométrie (section V.3), les formes des pics d'absorption sont similaires, mais leurs amplitudes changent. L'évolution de la partie UV correspond aux évolutions de f_{MG} , c'est-à-dire, que k dans l'UV augmente de la même manière qu'eux. On remarquera également, que l'absorption ne tend pas vers 0 dans l'infrarouge. La résonance de l'indice de réfraction est plus prononcée au fur et à mesure que f_{MG} augmente. Enfin, pour la majorité des échantillons f_{MG} et $f_{nominal}$ sont du même ordre grandeur. Pour aller plus loin dans ce travail, nous faisons appel à des modèles (voir section V.5).

V.5 Comparaison des résultats expérimentaux avec les modèles théoriques

V.5.1 Modèle de Maxwell-Garnett (MG)

V.5.1.a Modèle MG avec confinement électronique

Pour interpréter nos résultats expérimentaux, on a choisi d'utiliser la loi de mélange de Maxwell-Garnett (MG) (cf. section II.3.2). Pour rappel, elle donne les propriétés optiques effectives d'un matériau composite en fonction des permittivités électriques du matériau de la matrice ε_m , du matériau des inclusions ε_i et de la fraction volumique en inclusions f (équation (V.4)).

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \varepsilon_m + 3f\varepsilon_m \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_m}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_m - f(\varepsilon_i - \varepsilon_m)} \quad (\text{V.4})$$

Dans notre cas, la permittivité de la matrice est celle donnée par la fonction New Amorphous (équation (II.30)) dont les paramètres ont été déduits de l'étude optique sur les films de polymère pur (voir section IV.3.4.b). Pour les inclusions, il s'agit des données expérimentales de l'or fournies dans la publication de Johnson et Christy [86]. En section IV.2.3, on a montré que la petite taille des particules diminuait

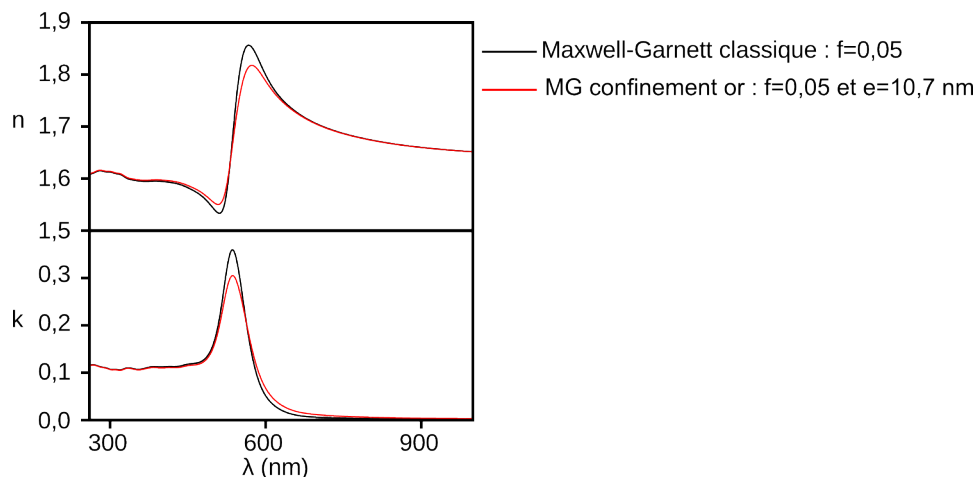


FIGURE V.19 – Simulation à $f = 0,05$ du modèle de Maxwell-Garnett avec et sans effet du confinement des électrons pour $e = 10,7$ nm

le libre parcours moyen des électrons et donc augmentait leur taux de collisions. Afin de prendre en compte cet effet, nous avons modifié les données de Johnson et Christy par le biais d'un modèle de Drude modifié (équation (IV.11)). Sa modification prend la forme de l'ajout d'un terme $\gamma_A = A \cdot v_F/e$ fonction notamment du paramètre de correction du libre parcours moyen e . e a été déterminé à partir de la mesure d'absorbance de la suspension colloïdale de nanoparticules à $e = 10,7$ nm. Les particules n'ayant pas subi de traitement pouvant changer leur structure interne, nous utilisons le e déterminé sur la suspension colloïdale. Sur la figure V.19 sont représentées des simulations à $f = 0,05$ du modèle de Maxwell-Garnett avec et sans prise en compte du confinement. On peut y voir que l'effet de ces collisions supplémentaires est localisé au niveau de la résonance plasmon, le reste du spectre est peu affecté. Les collisions ont pour effet d'amortir et d'élargir significativement le plasmon. L'influence du confinement n'est pas négligeable et c'est pourquoi dans la suite de ce travail, il est systématiquement pris en compte.

V.5.1.b Comparaison avec les mesures

Dans cette section, nous comparons le modèle de Maxwell-Garnett (MG) (avec prise en compte du confinement) avec les données expérimentales des inversions point-par-point exposées précédemment (section V.4.2. Comme nous l'avons vu, les propriétés optiques dans la partie UV du spectre sont principalement dues à l'inter-bande. Ainsi l'UV rend compte directement de la quantité d'atomes d'or. On ajuste la partie imaginaire de ϵ_{eff} (équation II.62) dans la zone UV sur les inversions point-par-point. Les résultats sont récapitulés dans le tableau V.8 et montrés dans les figures V.20 et V.21. Les fractions volumiques trouvées sont identiques à celles des ajustement de MG sur (I_s, I_c) (cf. section V.4.2). Dans la partie UV du spectre et jusqu'à 500 nm, l'accord entre les k expérimentaux et les k MG est bon. À l'exception de S05P08 (voir figure V.20.e) et de S05P09 (voir figure V.21.b), il est également bon pour les valeurs de n même si elles montrent un léger décalage. Au-delà de 500 nm, il y a désaccord entre le modèle et les valeurs l'expérimentales. En ce qui concerne la fréquence de résonance, elle est plus basse expérimentalement que ce que prévoit le modèle. L'amplitude de la résonance expérimentale est plus faible et sa largeur à mi-hauteur est plus large que celle décrite par MG. Une exception est constatée pour l'échantillon S06P09 où les amplitudes sont quasi-identiques. On notera qu'il s'agit de l'échantillon

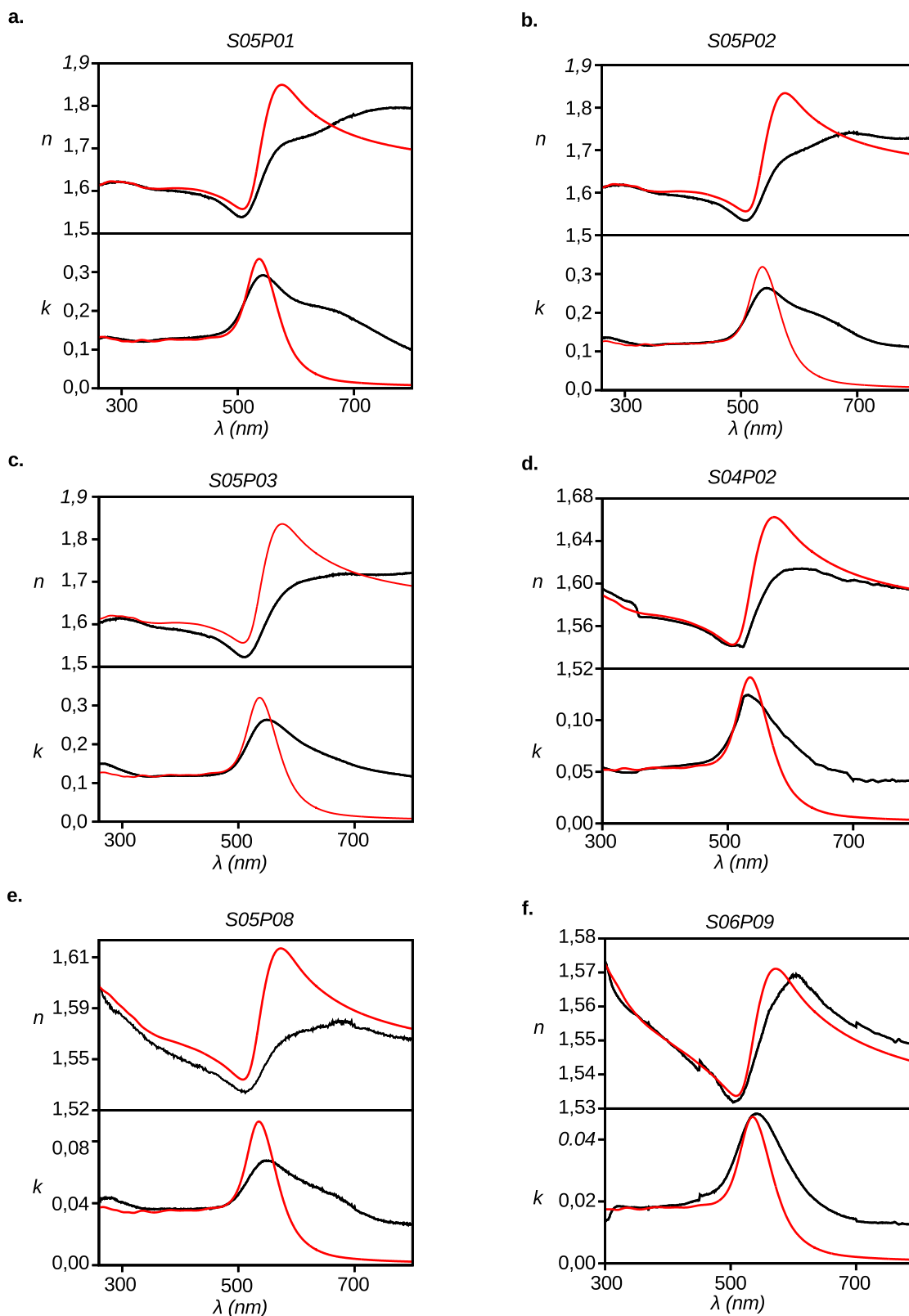


FIGURE V.20 – Confrontation entre la mesure expérimentale (ligne noire) et le modèle de Maxwell-Garnett (ligne rouge). La partie UV du spectre est correctement ajustée pour n et k à l'exception de l'échantillon S05P08. a. S05P01 ; b. S05P02 ; c. S05P03 ; d. S04P02 ; e. S05P08 ; f. S06P09.

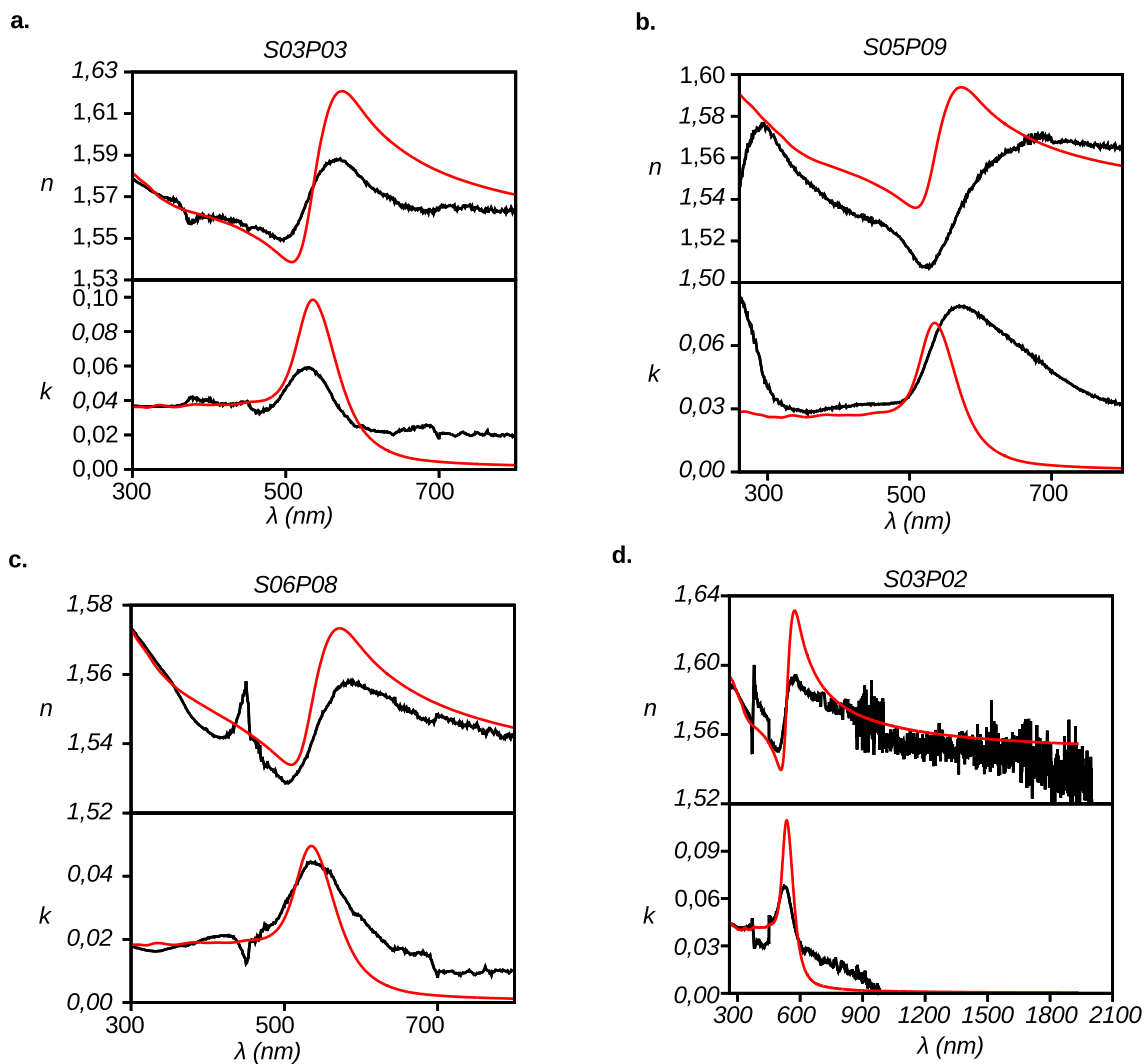


FIGURE V.21 – Confrontation entre la mesure expérimentale (ligne noire) et le modèle de Maxwell-Garnett (ligne rouge). La partie UV du spectre est correctement ajustée pour k pour l'ensemble des échantillons. Toutefois certaines des variations de n et k ne sont pas correctement reproduites. a. S03P03 ; b. S05P09 ; c. S06P08 ; d. S03P02.

Nom	f_{nominal}	f_{MG}	$f_{\text{polyforme}}$	C
S03P03	0,0150	0,0172	0,017	50
S04P02	0,0368	0,0242	0,025	30
S05P01	0,0517	0,0571	0,06	20
S05P02	0,0522	0,0545	0,06	15
S05P03	0,0522	0,0548	0,06	15
S06P09	0,0089	0,083	0,009	60
S02P03	0,0150	0,0117	0,0191	30
S05P08	0,0097	0,0162	0,0162	20
S05P09	0,0089	0,0124	0,015	15
S06P08	0,0097	0,087	0,008	50

Tableau V.8 – Comparaison des fractions volumiques nominales, avec celles issues de l’ajustement par le modèle classique de MG et le modèle de nanoagrégation de la section V.5.2.a, et valeur du paramètre C contrôlant la largeur de la distribution des agrégats.

le moins concentré. Les épaulements constatés sur l’inversion point-par-point ne sont pas reproduits par MG. Pour n dans le proche infrarouge, les valeurs expérimentales et la théorie semblent tendre à se rejoindre. Dans le cas de l’échantillon S03P02, MG et inversion sont en accord dans la partie IR.

Le bon accord entre le modèle MG et les résultats des inversions faites à partir de D_{MG} (V.4.2) pour à la fois n et k dans la partie UV montre que D_{MG} et f_{MG} sont les bons paramètres du système. Ainsi MG décrit correctement la physique d’un échantillon composite dans cette partie du spectre. Du point de vue de la méthode d’inversion, ce résultat vient confirmer que l’utilisation de MG directement sur (I_s, I_c) pour connaître l’épaisseur est un choix correct. Le léger décalage dans l’UV pour n peut provenir du fait que l’effet du confinement des électrons n’a pas été pris en compte dans l’ajustement sur (I_s, I_c) . Lorsque seulement k est correctement ajusté mais pas n , comme pour S05P08 et S05P09, cela peut être la conséquence d’une mauvaise estimation de l’épaisseur. Mais après en avoir essayé plusieurs, il apparaît qu’aucune ne permet un ajustement. Cela signifie que le modèle utilisé pour décrire la structure de l’échantillon (figure V.12) n’est pas correct. En ce qui concerne l’autre partie du spectre (visible et proche infrarouge), l’amortissement et l’élargissement du plasmon, ne sont pas expliqués par l’effet du confinement. Il est donc nécessaire de prendre en considération d’autres effets. Un premier effet que nous devons considérer est la polydispersité en taille des particules.

V.5.1.c Polydispersité en taille

La taille des particules n’est pas une distribution parfaitement monodisperse. La polydispersité en taille est un paramètre intrinsèquement lié à la synthèse des particules. Elle a été déterminée par SAXS en considérant une distribution gaussienne (voir section IV.2, équations (IV.3) et (IV.4)). Pour un diamètre de 14 nm, on a trouvé $\sigma = 2$ nm. Pour rappel, MG considère une quantité f d’objets dipolaires et non pas une dimension d’objets². Pour introduire la notion de taille des particules et ainsi de polydispersité, les polarisabilités des particules sont calculées à partir de la théorie de Mie puis réintroduites dans la formule de Clausius-Mossotti pour obtenir une loi de mélange de MG dépendant de la taille des

2. Cette dimension est tout de même limitée puisque l’approximation dipolaire doit être respectée.

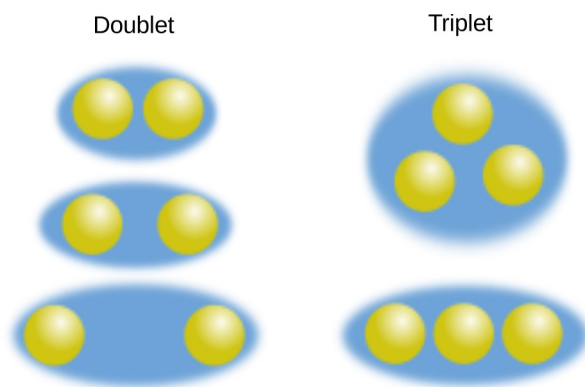


FIGURE V.22 – Formes possibles de nanoagrégation.

particules. Le résultat (non montré ici), montre qu'il n'y a pas d'étalement des fréquences de résonance pour cette dispersion de taille d'objet et l'amortissement du plasmon est négligeable.

Les épaulements sur la résonance suggèrent qu'en plus des particules sphériques, il existe une autre population d'objets dans le film. Du point de vue physico-chimique, il n'est pas à exclure que de l'agrégation ait pu se produire lors de la formation du film. Le citrate qui sert de ligand aux particules peut en effet se montrer insuffisant pour empêcher leur agrégation.

V.5.2 Modélisation de la nanoagrégation

Devant l'échec des approches précédentes pour décrire les courbes des indices extraites des mesures ellipsométriques, nous explorons une nouvelle hypothèse, celle de la formation de nanoagrégats dans le film. Par nanoagrégat, nous entendons des groupes d'un petit nombre de particules, non nécessairement au contact, mais suffisamment proches pour que leurs résonances se couplent et soient modifiées, faisant apparaître de nouveaux modes dans la réponse optique.

V.5.2.a Variété des nanoagrégats envisageables

Dans le cadre d'une nanoagrégation des particules, de nombreux assemblages peuvent être imaginés. La figure V.22 présente des exemples possibles de nanoagrégats à deux ou trois particules. On voit qu'à la fois la disposition géométrique et la distance entre les particules conditionnent la forme de l'agrégat, donnant naissance à une grande variété de formes possibles. Nous décidons de représenter ces objets par des ellipsoïdes "équivalents", de volume et de rapport d'aspects variés. L'intérêt de ce choix réside dans le fait que la formule de la polarisabilité d'ellipsoïdes est simple et connue analytiquement, et peut être facilement introduite dans la loi de mélange de Maxwell-Garnett. De plus, afin de couvrir l'éventail des formes possibles, nous considérerons une distribution *continue* d'ellipsoïdes. Les calculs théoriques présentés ci-dessous sont le fruit du travail d'O. Merchiers, post-doctorant au CRPP.

V.5.2.b Polarisation d'un ellipsoïde

Nous commençons par expliciter la polarisabilité d'un ellipsoïde, schématisé sur la figure V.23.a. L'ellipsoïde est décrit par ses trois demi-axes a_1 , a_2 et a_3 dans les directions respectives x , y et z . Sa

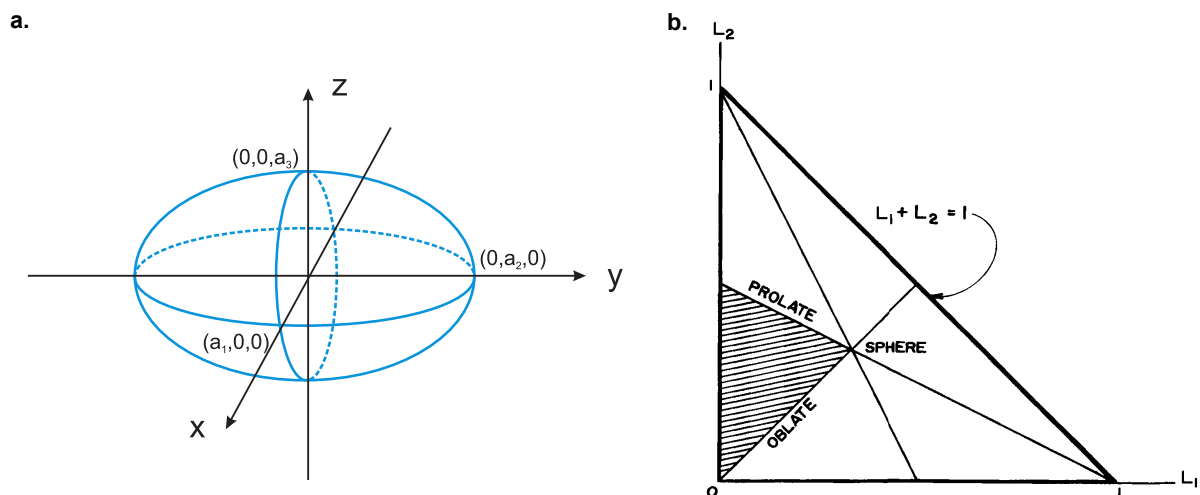


FIGURE V.23 – a. Schéma d'un ellipsoïde et ses demi-axes a_1 , a_2 et a_3 . b. Représentation de la forme des ellipsoïdes en fonction des facteurs de dépolarisation L_1 et L_2 . La zone grisée correspond au cas $L_1 < L_2 < L_3$ décrit dans le texte. Les sphères se trouvent situées sur le point central du triangle, intersection des différents segments de droites (figure de Bohren et Huffman [13]).

polarisabilité s'écrit alors [119], où i indique la polarisabilité selon l'axe x , y ou z :

$$\alpha_i = 4\pi abc \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{3\varepsilon_m + 3L_i(\varepsilon - \varepsilon_m)} \quad (\text{V.5})$$

ou bien encore, sous une autre forme,

$$\alpha_i = \frac{4\pi}{3} abc \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon_m} \right) \lambda^i \quad (\text{V.6})$$

avec

$$\lambda^i = \frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_m + L_i(\varepsilon - \varepsilon_m)} \quad (\text{V.7})$$

Dans les équations V.5, V.6 et V.7, on prend $a_1 > a_2 > a_3$ et ε et ε_m sont respectivement les permittivités des particules et de la matrice. Enfin, L_i est un facteur géométrique (facteur de dépolarisation) égal à :

$$L_i = \frac{a_1 a_2 a_3}{2} \int_0^\infty \frac{dq}{(a_i^2 + q)f(q)} \quad (\text{V.8})$$

faisant intervenir la fonction $f(q) = [(a_1^2 + q)(a_2^2 + q)(a_3^2 + q)]^{1/2}$. Les facteurs L_i ont les propriétés suivantes : $L_1 + L_2 + L_3 = 1$ et $L_1 \leq L_2 \leq L_3$ (en lien avec le choix $a_1 > a_2 > a_3$ effectué plus haut). Deux cas particuliers d'ellipsoïdes de révolution sont à distinguer. Tout d'abord, celui de la forme prolate, obtenu pour $a_2 = a_3$ et $a_2 < a_1$, et pour lequel on a :

$$L_1 = \frac{1 - e^2}{e^2} \left[-1 + \frac{1}{2e} \ln \left(\frac{1 + e}{1 - e} \right) \right] \quad (\text{V.9})$$

et dont l'excentricité e vaut :

$$e^2 = 1 - \frac{a_2^2}{a_1^2} \quad (\text{V.10})$$

Le deuxième cas d'ellipsoïdes de révolution est celui des ellipsoïdes oblates : $a_1 = a_2$ et $a_1 < a_3$, pour lequel on a :

$$L_1 = \frac{g(e)}{2e^2} \left[\frac{\pi}{2} - \arctan(g(e)) \right] - \frac{g^2(e)}{2} \quad (\text{V.11})$$

et dont l'excentricité vaut :

$$g(e) = \sqrt{\frac{1-e^2}{e^2}}, \quad e = 1 - \frac{a_3^2}{a_1^2} \quad (\text{V.12})$$

La figure V.23 représente l'espace des différentes formes ellipsoïdales possibles en fonction de la valeur de L_1 et L_2 , avec la localisation des cas particuliers des formes prolates et oblates. La zone grisée correspond au cas $a_1 > a_2 > a_3$ décrit dans les lignes précédentes. Les autres régions du triangle correspondent aux autres cas d'ellipsoïdes possibles, obtenus par permutation des axes x , y et z . L'ensemble de ces régions sera pris en compte dans le modèle présenté ci-dessous.

On peut remarquer trois cas limites :

- sphère pour $L_1 = L_2 = 1/3$.
- disque plat pour $L_1 = L_2 = 0$.
- aiguille infiniment fine pour $L_1 = 0$ et $L_2 = 1/2$.

V.5.2.c Loi de mélange et permittivité effective pour les inclusions ellipsoïdales

Nous introduisons maintenant les ellipsoïdes dans la loi de mélange de Maxwell-Garnett. Dans le cas de particules anisotropes telles que les ellipsoïdes, deux changements doivent être pris en compte : la polarisabilité α devient une grandeur tensorielle et la relation II.54 se modifie pour exprimer la non-sphéricité de l'inclusion :

$$\mathbf{p} = \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{E}_l \quad (\text{V.13})$$

Dans la référence [119], on trouve une dérivation de la formule de Maxwell-Garnett généralisée aux inclusions non-sphériques (ellipsoïdes) avec orientation aléatoire. Nous la reproduisons ici dans une forme plus brève.

Le champ électrique moyen sur l'échantillon est donné par

$$\langle \mathbf{E}(\mathbf{x}) \rangle = \frac{1}{V} \int_V \mathbf{E}(\mathbf{x} + \boldsymbol{\xi}) d\boldsymbol{\xi} \quad (\text{V.14})$$

où V est le volume de l'échantillon composé de la matrice et des inclusions. En réalisant une intégration par parties, on peut réécrire le champ moyen au point \mathbf{x} comme :

$$\langle \mathbf{E}(\mathbf{x}) \rangle = (1-f) \langle \mathbf{E}_m(\mathbf{x}) \rangle + f \sum_k w_k \langle \mathbf{E}_k(\mathbf{x}) \rangle \quad (\text{V.15})$$

où $\langle \mathbf{E}_m(\mathbf{x}) \rangle$ et $\langle \mathbf{E}_k(\mathbf{x}) \rangle$ sont les champs moyens dans la matrice et sur les inclusions, respectivement. La notation v_k symbolise le volume de chaque inclusion, f est la fraction volumique totale en inclusions et l'on a :

$$V = V_m + \sum_k v_k, \quad f = \frac{1}{V} \sum_k v_k, \quad w_k = \frac{v_k}{fV}. \quad (\text{V.16})$$

où V_m est le volume de la matrice-hôte. De manière analogue, nous avons pour la polarisation moyenne :

$$\langle \mathbf{P}(\mathbf{x}) \rangle = (1-f) \langle \mathbf{P}_m(\mathbf{x}) \rangle + f \sum_k w_k \langle \mathbf{P}_k(\mathbf{x}) \rangle \quad (\text{V.17})$$

Si l'on suppose que les relations constitutives sont valables dans la matrice et dans les inclusions, il s'ensuit :

$$\langle \mathbf{P}_m(\mathbf{x}) \rangle = \varepsilon_0 \chi_m \langle \mathbf{E}_m(\mathbf{x}) \rangle, \quad \langle \mathbf{P}_k(\mathbf{x}) \rangle = \varepsilon_0 \chi \langle \mathbf{E}_k(\mathbf{x}) \rangle, \quad (\text{V.18})$$

avec $\chi_m = \varepsilon_m - 1$ la susceptibilité de la matrice et $\chi = \varepsilon - 1$ celle des inclusions. Le tenseur de susceptibilité moyen (ou effectif) du milieu composé est alors donné par :

$$\langle \mathbf{P}(\mathbf{x}) \rangle = \varepsilon_0 \chi_{\text{eff}} \cdot \langle \mathbf{E}(\mathbf{x}) \rangle, \quad (\text{V.19})$$

En combinant les équations (V.15), (V.17), (V.18) et (V.19) on obtient :

$$(1 - f)(\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_m \mathbf{1}) \cdot \langle \mathbf{E}_m(\mathbf{x}) \rangle + f \sum_k w_k (\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon \mathbf{1}) \cdot \langle \mathbf{E}_k(\mathbf{x}) \rangle = 0, \quad (\text{V.20})$$

avec $\mathbf{1}$ le tenseur unité. Compte tenu du fait que ε_{eff} est la valeur effective du milieu, par définition on la suppose indépendante de la position. Ceci implique, d'après l'équation précédente, que $\langle \mathbf{E}_m \rangle$ et $\langle \mathbf{E}_k \rangle$ sont simplement reliés de manière linéaire en chaque point de l'espace. On sait par ailleurs que, dans un champ appliqué uniforme \mathbf{E}_m , nous avons la relation $\mathbf{E}_k = \boldsymbol{\lambda}_k \cdot \mathbf{E}_m$ (ceci est une conséquence de la relation (V.6)), où les éléments du tenseur $\boldsymbol{\lambda}_k$ sont donnés par :

$$\lambda^i = \frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_m + L_j(\varepsilon - \varepsilon_m)} \quad (i = 1, 2, 3), \quad (\text{V.21})$$

définis dans l'équation (V.7). On suppose maintenant que $\langle \mathbf{E}_k \rangle = \boldsymbol{\lambda}_k \cdot \langle \mathbf{E}_m \rangle$ et l'équation (V.22) devient

$$(1 - f)(\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_m \mathbf{1}) + f(\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon \mathbf{1}) \cdot \sum_k w_k \boldsymbol{\lambda}_k = 0, \quad (\text{V.22})$$

Il nous faut maintenant calculer la somme dans cette équation.

Cette somme s'exprime comme :

$$\sum_k w_k \boldsymbol{\lambda}_k = \mathbf{1} \beta = \mathbf{1} \int \int P(L_1, L_2) \frac{\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3}{3} dL_1 dL_2, \quad (\text{V.23})$$

dans le cas où les hypothèses suivantes sont vérifiées :

- pas de corrélations entre le volume de l'inclusion et sa forme ou son orientation ;
- pas de corrélation entre forme et orientation des inclusions ;
- toutes les orientations sont équiprobables.

Dans l'équation (V.23) a été introduite la probabilité de distribution de forme $P(L_1, L_2)$ des ellipsoïdes, selon leurs facteurs de dépolarisation L_1 et L_2 . Nous choisissons pour cette distribution de probabilité une loi log-normale bidimensionnelle, définie par :

$$P(L_1, L_2) = N(C) \exp(-CL_1(L_1 - 1)) \exp(-CL_2(L_2 - 1)) \exp(-C(L_1 + L_2)(L_1 + L_2 - 1)) \quad (\text{V.24})$$

où $N(C)$ est un facteur de normalisation et C est le paramètre régissant la largeur de la distribution de probabilité de forme. L'allure de la fonction de distribution des ellipsoïdes pour $C = 40$ est montré sur la figure V.24. Qualitativement, plus le facteur C est grand et plus la distribution d'ellipsoïdes tend à être resserrée autour des sphères.

En remplaçant (V.23) dans (V.22), on voit que ε_{eff} est un scalaire, et qu'il vaut :

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \frac{\varepsilon_m(1 - f) + \beta f \varepsilon}{(1 - f) + f \beta}, \quad (\text{V.25})$$

avec β l'intégrale du membre de droite de l'équation (V.23). On trouve ainsi la permittivité effective correspondant au milieu composite formé de la distribution d'inclusions ellipsoïdales et de la matrice-hôte. On peut noter que pour des inclusions sphériques, $\beta = 3\varepsilon_m / (\varepsilon + 2\varepsilon_m)$, permettant de retrouver le résultat de Maxwell-Garnett classique.

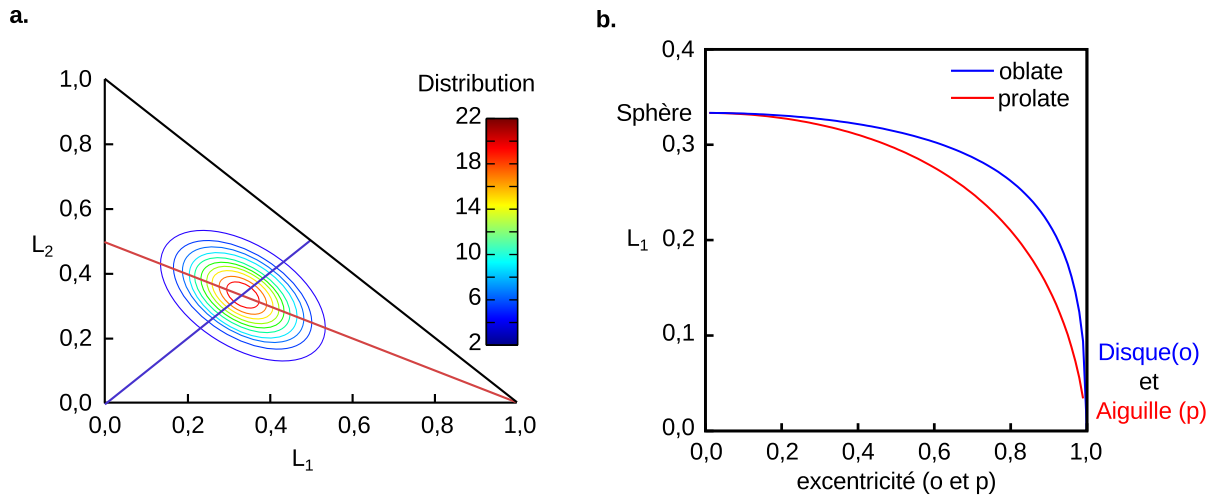


FIGURE V.24 – a. Fonction de distribution des ellipsoïdes pour $C = 40$ (valeurs données en unités arbitraires non normalisées). Le point correspondant aux sphères est situé à l'intersection des deux lignes droites. b. Valeur du facteur géométrique de dépolarisation L_1 (V.8) en fonction de l'excentricité, pour des particules oblates et prolates, avec les cas-limites de la sphère, du disque plat et de l'aiguille infiniment fine.

V.5.2.d Comparaison entre les mesures expérimentales et le modèle de nanoaggrégation

Nous appliquons maintenant le modèle établi ci-dessus aux inversions point-par-point des données ellipsométriques de nos échantillons, présentées dans les sections précédentes.

Les ajustements du modèle théorique aux valeurs expérimentales se font en variant deux paramètres seulement : la fraction volumique totale en nanoparticules $f_{\text{polyforme}}$ et la largeur de la distribution des ellipsoïdes C . Comme dans les ajustements faits précédemment, la valeur de la fraction volumique permet essentiellement d'ajuster la courbe expérimentale dans la partie UV du spectre ; tandis que C contrôle quant à lui essentiellement l'étalement de la résonance de plasmon.

Les résultats des ajustements réalisés sont montrés dans les figures V.25, V.26, V.27, et V.28. Le tableau V.8 regroupe les valeurs numériques de $f_{\text{polyforme}}$ et C trouvées. On note que la valeur de $f_{\text{polyforme}}$ est toujours très proche de la valeur de f trouvée lors de l'ajustement par le modèle MG classique. On observe que les ajustements obtenus sont toujours très significativement meilleurs que ceux du modèle classique de MG, et dans un nombre significatifs de cas, ces ajustements sont très satisfaisants (voir les figures V.25 et V.26). On notera en particulier les excellents ajustements pour les échantillons S05P02 et S05P03, où n et k sont très bien reproduits. Pour l'échantillon S06P09, les valeurs de n sont très bien reproduites également. Pour les échantillons S04P02 et S05P08, k est bien ajusté mais pour n , on observe un écart dans la région infrarouge.

Nous présentons également, pour chaque échantillon ajusté, l'allure de la distribution correspondante des ellipsoïdes de type prolates et oblates. Il est à noter que dans la mesure où toutes les orientations des ellipsoïdes sont équivalentes dans notre modèle, les demi-axes a et b présentés sont "génériques", c'est-à-dire qu'ils peuvent correspondre à a_1 , a_2 ou a_3 selon les orientations considérées.

Sur l'ensemble des ajustements réalisés, les valeurs prises par le facteur C s'étalent de 10 à 60. Nous rappelons que plus ce facteur est grand, plus la distribution d'ellipsoïdes est resserrée autour des sphères.

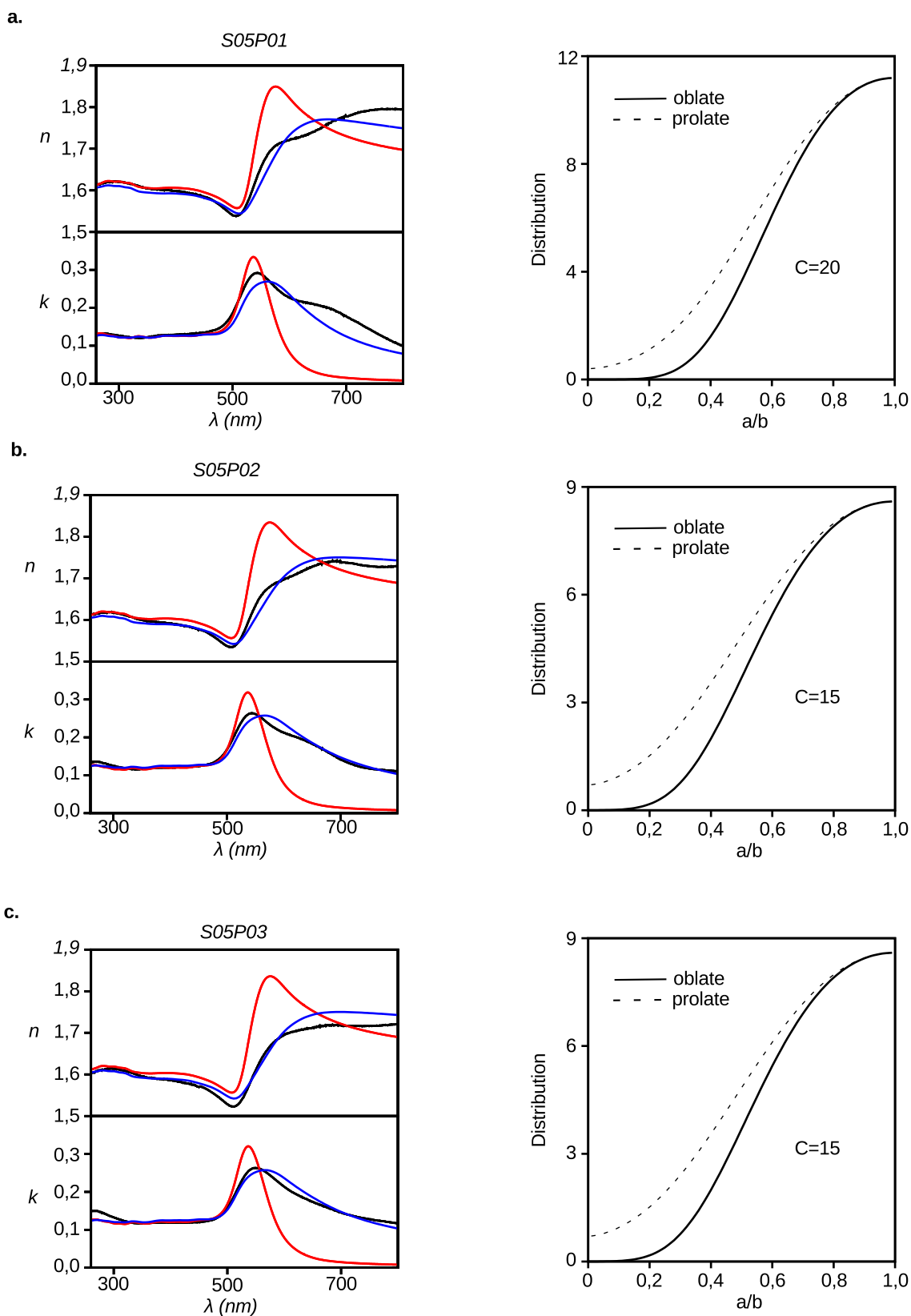


FIGURE V.25 – Résultats des inversions point-par-point (ligne noire) comparées à un modèle de MG (ligne rouge) et à un modèle de MG avec effet de nanoagrégation (ligne bleue), pour les échantillons a. S05P01 b. S05P02 c. S05P03. Pour chacun, la distribution de la polydispersité en forme est tracée en fonction du rapport a/b .

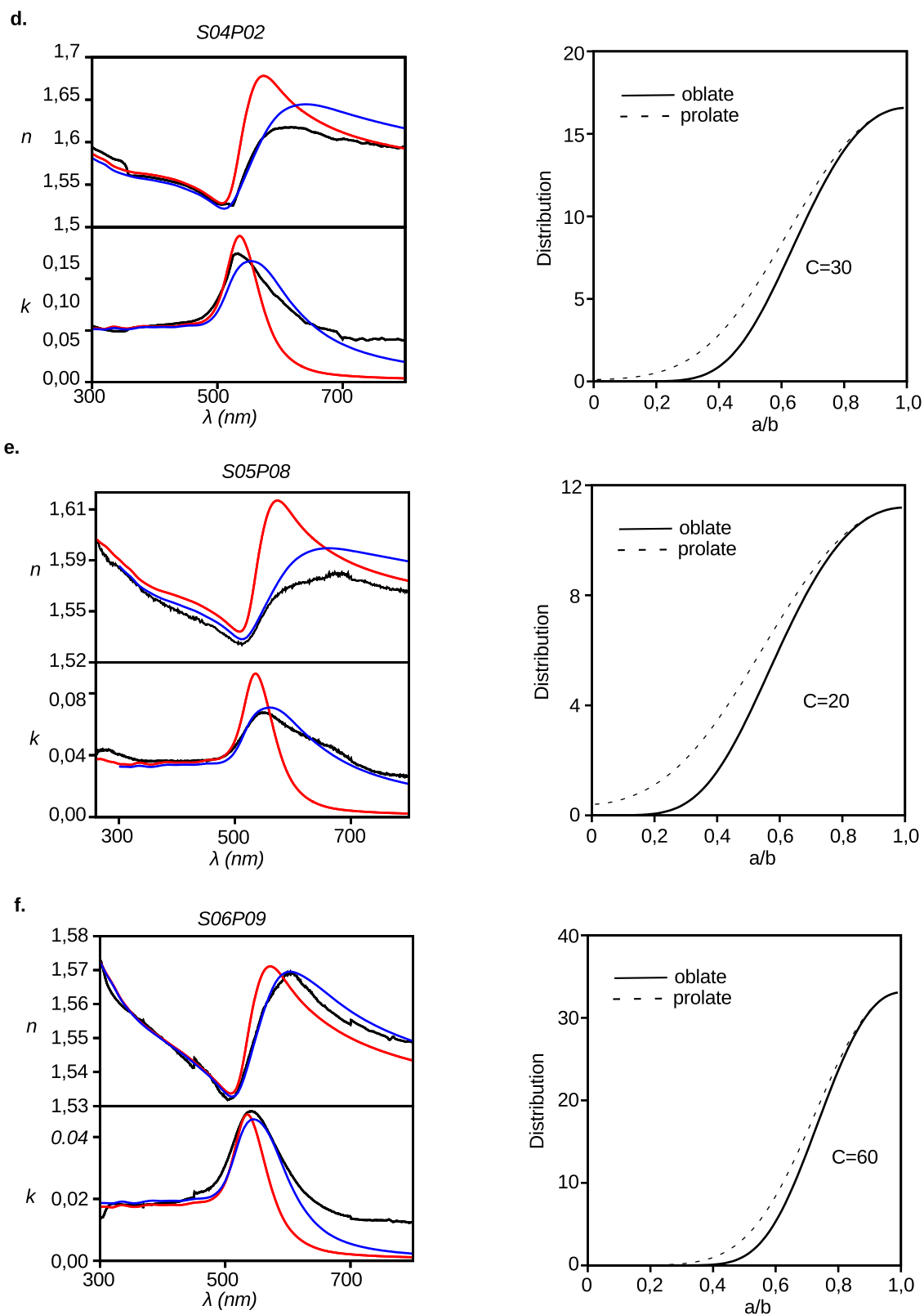


FIGURE V.26 – Résultats des inversions point-par-point (ligne noire) comparées à un modèle de MG (ligne rouge) et à un modèle de MG avec effet de nanoagrégation (ligne bleue), pour les échantillons a. S04P02 b. S05P08 c. S06P09. Pour chacun, la distribution de la polydispersité en forme est tracée en fonction du rapport a/b .

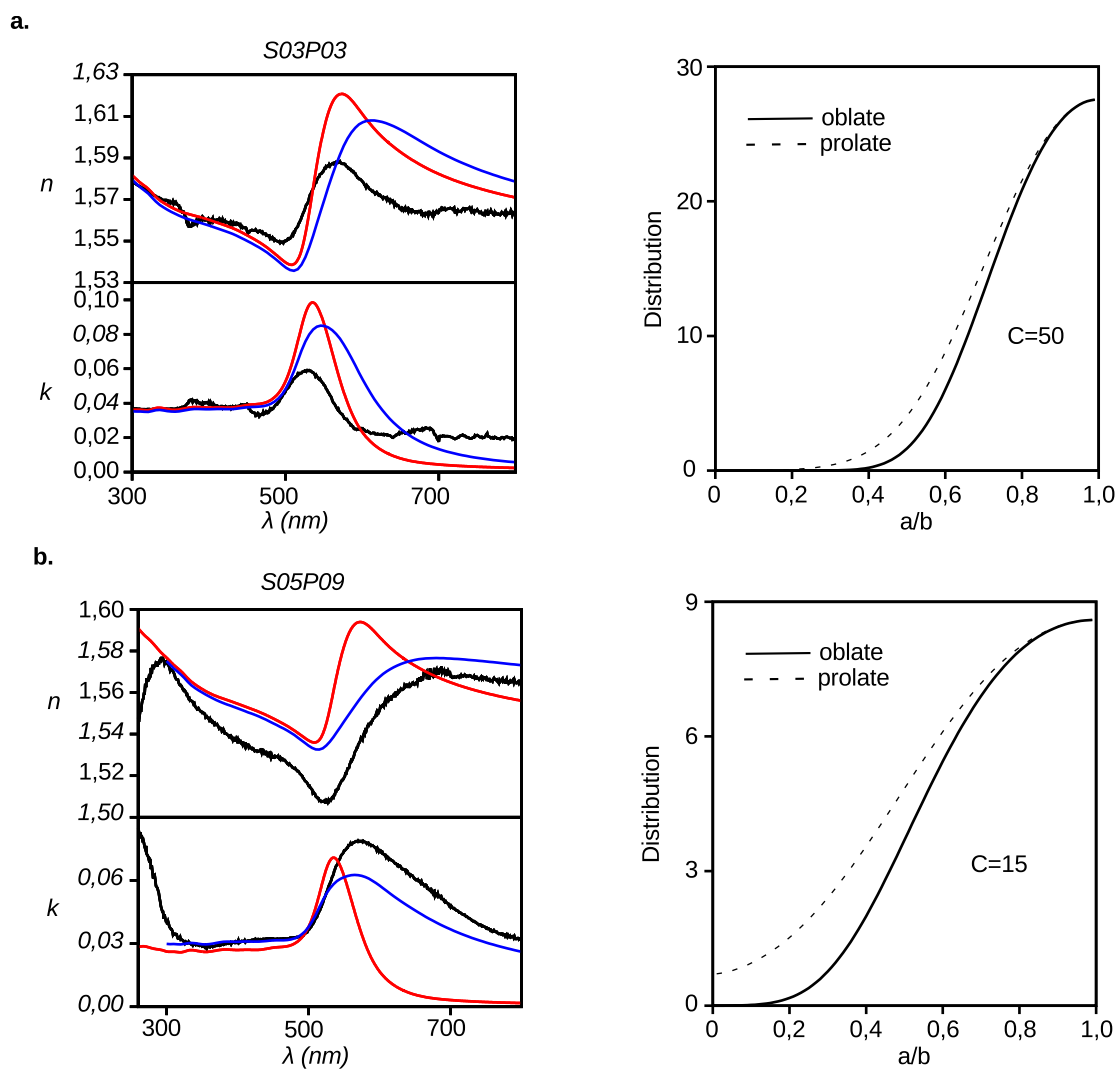


FIGURE V.27 – Résultats des inversions point-par-point (ligne noire) comparées à un modèle de MG (ligne rouge) et à un modèle de MG avec effet de nanoagrégation (ligne bleue), pour les échantillons a.S03P03 b. S05P09 Pour chacun, la distribution de la polydispersité en forme est tracée en fonction du rapport a/b .

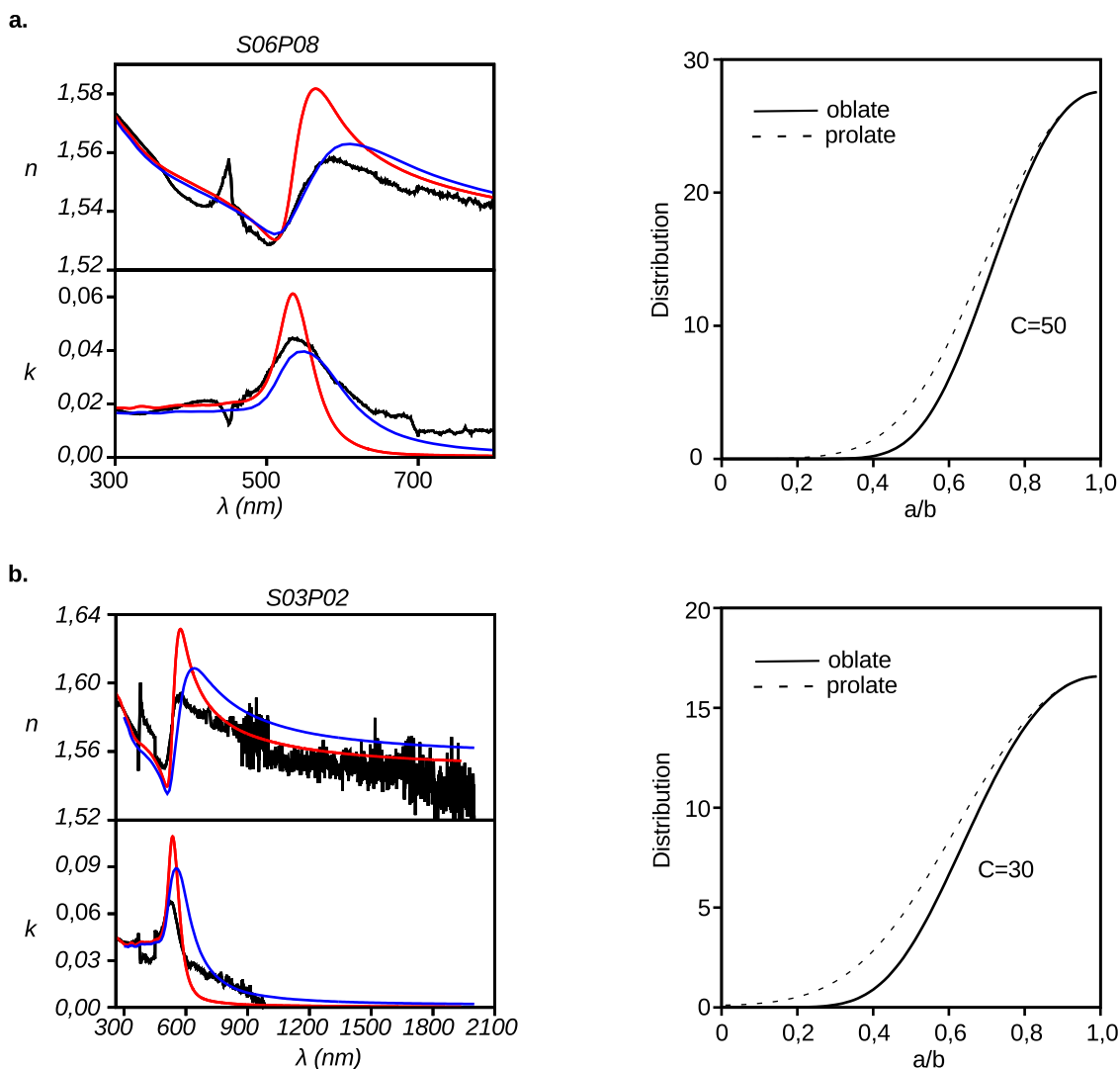


FIGURE V.28 – Résultats des inversions point-par-point (ligne noire) comparées à un modèle de MG (ligne rouge) et à un modèle de MG avec effet de nanoagrégation (ligne bleue), pour les échantillons a.S06P08 b. S03P02 Pour chacun, la distribution de la polydispersité en forme est tracée en fonction du rapport a/b .

Ainsi, lorsque $C = 60$ (cas de l'échantillon S06P09), la distribution est étroite et les nanoagrégats ont des formes peu éloignées de la sphère ; en revanche, pour des valeurs de $C = 15$ (échantillons S05P02 et S05P03), la distribution est plus large, signifiant que les nanoagrégats sont davantage polymorphes. On remarque également qu'il existe une corrélation entre C et la fraction volumique f : lorsque f augmente, C tend à diminuer, c'est-à-dire que la distribution d'ellipsoïdes s'élargit et inclut des objets plus polymorphes. Cette tendance traduit assez naturellement le fait qu'une concentration plus importante entraîne l'apparition d'un plus grand nombre d'agrégats de formes plus variées.

V.5.2.e Interprétation des résultats du modèle de nanoagrégation

Les résultats des ajustements obtenus via le modèle de nanoagrégation que nous avons proposé sont en général très satisfaisants. La question se pose alors de savoir quelles informations physiques nous pouvons en tirer sur la structuration interne du matériau (taille des agrégats par exemple). En réalité, nous souhaitons souligner que l'interprétation de ces ajustements est délicate : la lecture des courbes donnant la distribution des rapports a/b des ellipsoïdes dans les figures V.25 à V.28 ne donne pas directement accès à la taille des nanoagrégats, par exemple.

En effet, la modélisation choisie reste dans le cadre de l'approximation quasi-statique et dipolaire, et tout comme dans le modèle de Maxwell-Garnett classique, la taille des objets ne joue pas de rôle (si on oublie l'effet du confinement électronique, peu important) : ainsi, dans ce cadre, une dispersion de nanoparticules sphériques de 10 nm donnera la même réponse optique qu'une distribution de nanoparticules de 14 nm, à partir du moment où la fraction volumique totale est la même. La même indiscrimination persiste dans le cadre du modèle de nanoagrégation, qui fait pas la distinction entre deux distributions d'ellipsoïdes similaires en termes de rapport d'aspect (même courbes de a/b) à partir du moment où leur fractions volumiques totales sont égales.

Néanmoins, on observe que toutes les distributions proposées dans les ajustements ci-dessus sont dominées par la population des sphères (pic de la distribution). Il peut donc sembler naturel du point de vue structural de voir dans ce pic sphérique la population des nanoparticules sphériques individuelles de l'échantillon. En faisant cette hypothèse, on peut alors fixer la longueur $a = 14$ nm, et déduire des courbes a/b la taille des nanoagrégats ellipsoïdaux dans l'échantillon. Il faut cependant considérer ce point de vue comme qualitatif. En effet, davantage qu'une description d'agrégats ayant une réalité matérielle, nous suggérons qu'il faut voir dans ces distributions d'ellipsoïdes une représentation électromagnétique équivalente, *ad hoc*, des couplages électromagnétiques entre particules et des modifications que ceux-ci entraînent pour les résonances.

V.6 Échantillons multicouches très concentrés

Dans section IV.4, il a été montré que notre système possède deux régimes de films : films denses en nanoparticules mais fins, et films peu denses épais. Afin de combiner épaisseur et densité de particules importantes, on propose un nouveau design d'échantillon. Il consiste en un empilement de monocouches denses en particules qui donne ainsi naissance à un matériau épais et dense en particules.

V.6.1 Principe de fabrication

Pour déposer des couches par spin-coating les unes sur les autres, il est nécessaire de rendre insoluble la couche après chaque dépôt. Une méthode simple est de procéder à un recuit thermique sous

Nom	f_{nominal}	f_{MG}	$\alpha_{m,\text{pol}}$	D_{PVA} (nm)	D_{MG} (nm)	Nombre de couche	Substrat
M05	0,055	0,0522	0,006	18,9	221	11	silicium
M06	0,051	0,0449	0,006	18,9	276,5	14	silicium
M10	0,058	0,0517	0,006	18,9	161	5	silicium
M12	0,179	0,233	0,0045	14	49,13	3	silicium
M13	0,334	0,29	0,0045	14	50,75	3	silicium
M14	0,232	0,22	0,0045	14	48,85	3	silicium
M15	0,259	0,23	0,0045	14	46,03	3	silicium

Tableau V.9 – Liste des échantillons multicouches. M05, M06 et M10 ont des fractions volumiques similaires à celles des films présentés en section V. M12, M13, M14 et M15 sont très denses en particules.

vide de la couche de polymère à une température supérieure de la température de transition vitreuse T_g du polymère afin de permettre la relaxation des chaînes. Nous utilisons du poly(alcool vinylique) et sa T_g est d'environ 90C° . Nous avons choisi une température de recuit de 130C° sous vide, pendant 8h. À la fin du recuit le film de PVA est insoluble dans l'eau à température ambiante.

En procédant à un recuit thermique entre chaque dépôt de monocouche de particules, on peut construire un matériau épais. La quantité de polymère pour chaque monocouche est choisie de manière à ce que l'épaisseur du polymère D_{PVA} soit au minimum du même ordre que le diamètre des particules soit 14nm. En utilisant l'étalonnage de D_{PVA} en fonction de la fraction massique en PVA dans la solution (voir section IV.3.3, tableau IV.1), on détermine cette quantité à $\alpha_{m,\text{pol}} = 0,0045$. La notation des échantillons multicouches se comprend comme il suit : "nom"-nombre de couche (ex : M06-14 signifie "nom" = M06 et nombre de couche = 14).

On fabrique dans un premier temps des échantillons dont les fractions volumiques sont de l'ordre de $f = 0,05$. Trois sont fabriqués (M05, M06 et M10) et leurs compositions sont reportées dans le tableau V.9. Les substrats sont des wafers de silicium. Ces échantillons présentent des f similaires à ce qui a déjà été fabriqué dans la section précédente et ils serviront de point de comparaison directe entre les méthodes (voir section V.1, tableau V.9). Dans un deuxième temps, on fabrique des échantillons très denses en particules, ce qui représente le véritable objectif de la technique multicouche. Les fractions volumiques nominal en nanoparticules (f_{nominal}) s'étalent de 0,179 à 0,334, ce qui est 3 à 6 fois plus dense que ce que nous avons fabriqué jusqu'à maintenant.

V.6.2 Étude de la structure

Nous utilisons la microscopie à force atomique (AFM) pour étudier la structure des échantillons. Sur la figure V.29 sont montrées des images de topographie et de phase de l'échantillon M06-14. La rugosité de surface est de $R_q = 0,74$ nm, ce qui est une valeur faible même si elle est plus importante que ce que nous avons pu constater sur les autres échantillons tridimensionnels. Par ailleurs l'image de phase ne montre quasiment pas de déphasage. De ces images, on peut constater que les particules ne dépassent pas à la surface du film. Le film ressemble à un film tridimensionnel fabriqué en une fois, ce qui indique que nous pouvons utiliser lors de l'étude ellipsométrique le même type de traitement.

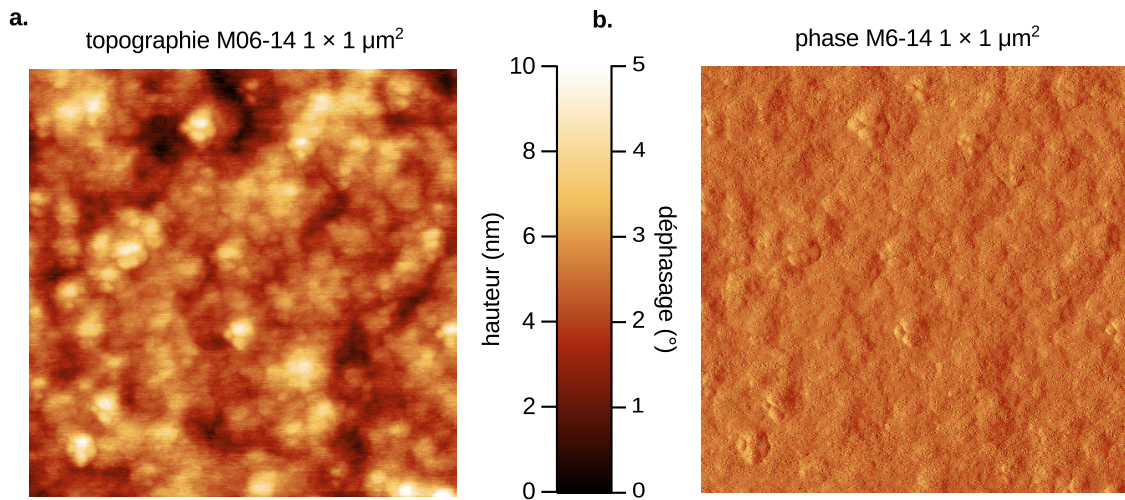


FIGURE V.29 – Images de microscopie à force atomique en $1 \times 1 \mu m^2$ de l'échantillon M06-14 : a. image de topographie. b. image de phase.

Nom	Angle(s) / pas(deg)	$[\lambda_{\min}; \lambda_{\max}]/pas$ (nm)	Spot (μm)	t (ms)
M05	[50; 70]/5	[266; 2066]/1	1000	500
M06	[50; 70]/5	[266; 2066]/1	1000	500
M10	[50; 70]/2, 5	[266; 2066]/1	1000	1000
M12	[50; 70]/10	[266; 2066]/1	1000	500
M13	[50; 70]/10	[266; 2066]/1	1000	500
M14	[60; 75]/15	[266; 2066]/1	1000	500
M15	[50; 70]/10	[266; 2066]/1	1000	500

Tableau V.10 – Paramètres des mesure ellipsométriques pour des échantillons multicouches où Angle(s) / pas est l'angle d'incidence et son pas, $[\lambda_{\min}; \lambda_{\max}]/pas$ est la gamme spectrale de mesure et son pas, Spot la taille du faisceau incident prise en incidence normal au niveau de l'échantillon, et t est le temps d'intégration du signal mesuré.

V.6.3 Mesure optique sur matériaux tridimensionnels multicouches

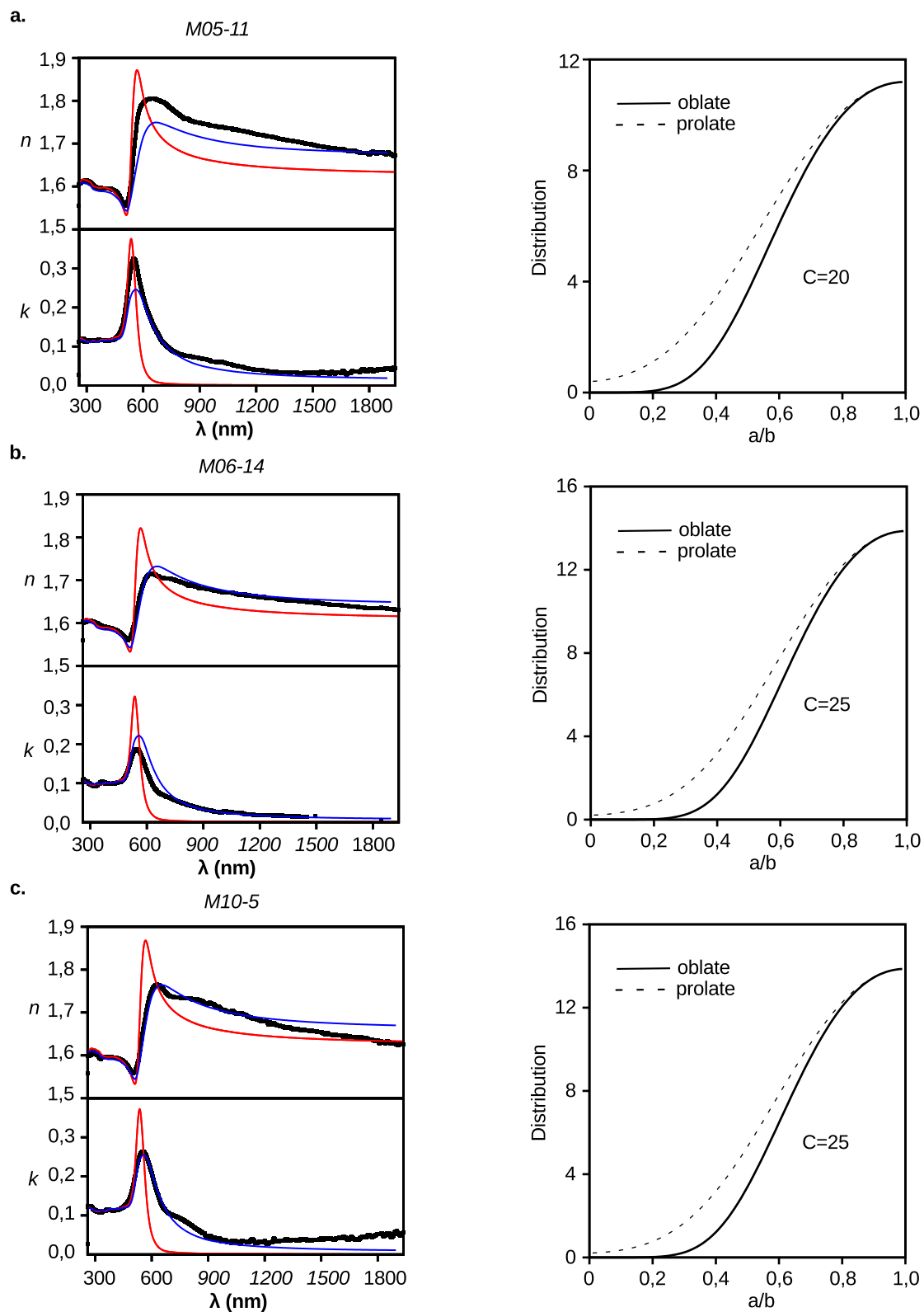
Notre étude est séparée en deux parties : une partie ayant pour sujet les échantillons peu denses en particules, donnée pour $f_{\text{nominal}} \approx 0,05$ (M05, M06 et M10), et une autre partie sur les échantillons très denses en particules (M12, M13, M14 et M15). Des mesures d'ellipsométrie ont été faites pour tous les échantillons avec les paramètres reportés dans le tableau V.10. À partir des mesures ellipsométrie et en considérant le modèle ellipsométrique de la figure V.12, nous avons procédé aux inversions point-par-point de la même manière que pour les films 3D une couche.

- Détermination de l'épaisseur D du composite par ajustement d'un modèle de Maxwell-Garnett dans la partie UV du spectre.
- Inversions point-par-point de proche en proche en prenant comme point de départ une des deux extrémités du spectre.
- Inversion point-par-point en choisissant l'autre extrémité du spectre.
- Vérification que les deux inversions sont pleinement équivalentes.

Multicouches peu denses en particules Les échantillons peu denses en particules ont été fabriqués pour reproduire les films 3D fabriqués en une seule couche afin de valider ce concept de fabrication. À partir des mesures ellipsométriques et en considérant le modèle ellipsométrique de la figure V.12, nous avons procédé aux inversions point-par-point. Pour l'échantillon M05-11, le modèle ellipsométrique est modifié. La surface de l'échantillon présente des inhomogénéités microscopiques qui se sont formées lors de la fabrication du film. Ces inhomogénéités créent des variations d'épaisseur sur des largeurs de quelques micromètres. Pour les intégrer au modèle ellipsométrique, on considère que leur effet sur la couche composite prend la forme d'un gradient d'épaisseur linéaire. Les interfaces de la couche ne sont alors plus parallèles l'une à l'autre mais obliques. L'inclinaison est notée ΔD . ΔD est laissé comme paramètre ajustable lors de l'étape d'ajustement du modèle de Maxwell-Garnett, ce qui permet de le déduire. Pour l'échantillon M05-11, il est trouvé $\Delta D = 27\text{nm}$.

Les résultats de toutes les inversions sont montrés en points noirs dans la figure V.30. Le χ^2 tend vers 0 pour tous les échantillons. L'allure générale des trois échantillons est identique. Elle est également identique à ce que nous avons vu pour les échantillons une couche, c'est-à-dire une résonance plasmon bien définie. Que ce soit pour l'indice de réfraction n ou le coefficient d'absorption k , il n'y a pas d'épaulement sur la résonance, sauf dans le cas de l'échantillon M10-5, qui présente un épaulement notable. Pour interpréter ces résultats, on utilise un modèle de Maxwell-Garnett (MG) prenant en compte l'effet du confinement des électrons libre des particules (voir V.5.1.a). On ajuste ce modèle sur la partie UV du spectre du coefficient d'absorption k . Les résultats sont montrés (ligne rouge) dans la figure V.30. En plus de k , l'indice de réfraction est également bien ajusté par MG dans la partie UV. Dans le reste du spectre, la théorie et l'expérience ne sont pas en accord. L'amplitude de la résonance plasmon théorique est plus élevée que celle expérimentale. Cette observation rejoint ce qui avait déjà pu être constaté pour les films à une couche. Dans l'infrarouge, les valeurs prédites et mesurées ne se rejoignent pas. Tout comme nous avons procédé pour les films à une couche, nous faisons l'hypothèse d'une nanoagrégation. Les détails concernant ce modèle sont explicités en section V.5.2.a. Pour rappel, les paramètres ajustables de ce modèle sont la fraction volumique en or f et un facteur C dont dépend la fonction de distribution. On ajuste ce modèle sur les valeurs expérimentales et on obtient les courbes bleues tracées en figure V.30. Dans le cas de l'échantillon M10-5, la théorie ajuste bien les mesures expérimentales dans l'UV, le visible et jusqu'à une longueur d'onde de 1200nm dans l'infrarouge. Dans le lointain infrarouge, il y a désaccord entre les deux. La polydispersité de forme est large avec un $C = 25$. Pour l'échantillon M06-14, l'accord est bon dans l'UV et dans toute la gamme de l'infrarouge. La partie visible est moins bien ajustée au niveau de la résonance plasmon, avec une surestimation de l'amplitude de résonance par la théorie. Globalement, la théorie décrit bien l'échantillon dans tout le spectre. Tout comme l'échantillon M10-5, la polydispersité de forme est large avec $C = 25$. Enfin pour l'échantillon M05-11, l'ajustement est bon dans l'UV et la théorie tend vers l'expérimental dans le lointain infrarouge. Toutefois dans la partie visible l'amplitude de la résonance est sous-estimée par la théorie. Ce résultat est contraire à ce que nous avons observé jusqu'à maintenant. La polydispersité possède $C = 20$, ce qui est plus large que les deux autres échantillons.

À l'exception de l'échantillon M05-11, le modèle de nanoagrégation reproduit correctement la résonance plasmon des échantillons. Cela signifie, que l'hypothèse de la nanoagrégation est appropriée pour ces échantillons. La majorité de l'échantillon est constitué de particules individuelles et de nanoagrégats comme ceux décrits en figure V.22.



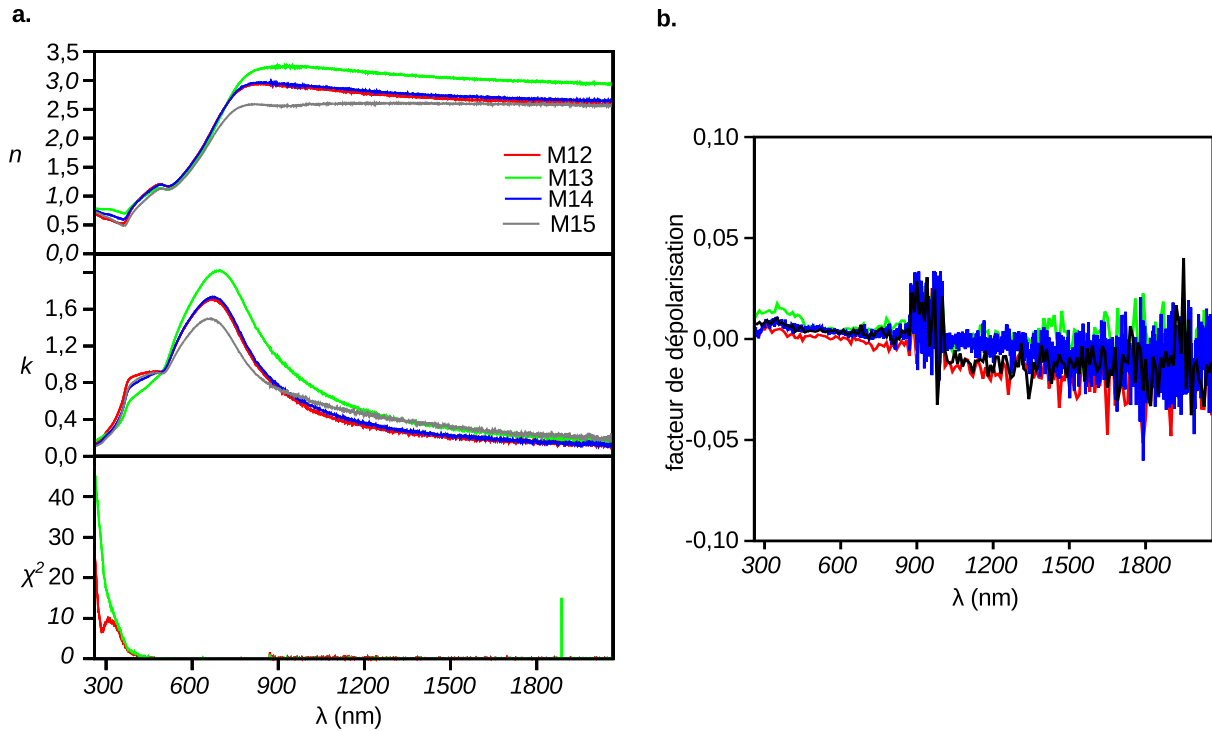


FIGURE V.31 – a. Résultats des inversions point-par-point pour les échantillons M12, M13, M14 et M15. b. Facteur de dépolarisation mesuré à 70° pour les échantillons du a.

La différence observée pour M05-11 est probablement due à une erreur lors de la constitution du modèle ellipsométrique. Pour rappel, nous avons considéré qu'il y avait un gradient d'épaisseur pour prendre en considération les inhomogénéités. Mais la surestimation de la résonance expérimentale par rapport à ce qui est prédit par la théorie, est contraire à ce que nous avons observé sur l'ensemble des échantillons. Par conséquent on peut se poser la question si ce modèle décrit suffisamment bien l'échantillon.

À fraction volumique en or égale, la distribution de forme des films multicouche est moins large pour que pour celle des films une couche. On interprète cette différence comme une diminution du nombre des agrégats de nanoparticules dans les film. La technique couche par couche fait donc mieux que reproduire les films une couche, ce qui valide son utilisation. Maintenant nous intéressons aux films denses en particules. Ils constituent la véritable raison pour laquelle nous nous sommes orienté vers ce design.

Multicouches denses en particules L'objectif de la méthode de fabrication multicouche est d'obtenir des films bien plus concentrés que ce qui est possible par un simple dépôt. On fabrique des échantillons avec des fractions volumiques en or supérieures à 20%. Quatre films ont été fabriqués et leurs propriétés optiques ont été mesurées par ellipsométrie suivant les paramètres donnés dans le tableau V.10.

Les ajustements du modèle de Maxwell-Garnett dans le domaine UV du spectre sont très mauvais, ce qui met en doute la validité des épaisseurs D_{MG} trouvées. On essaye également d'ajuster un modèle "new amorphous" dans la partie infrarouge du spectre, mais on n'arrive pas à trouver de solution viable à l'ajustement. On choisit d'explorer une troisième solution qui consiste à procéder à l'inversion point-par-point en testant différentes épaisseurs, puis de sélectionner celle offrant la meilleure inversion en terme de χ^2 . Les inversions sont pratiquées en prenant comme point de départ l'extrémité du spectre dans l'infrarouge. On procède aux inversions entre 10 nm et 100 nm tous les 10 nm. Les meilleures inversions sont

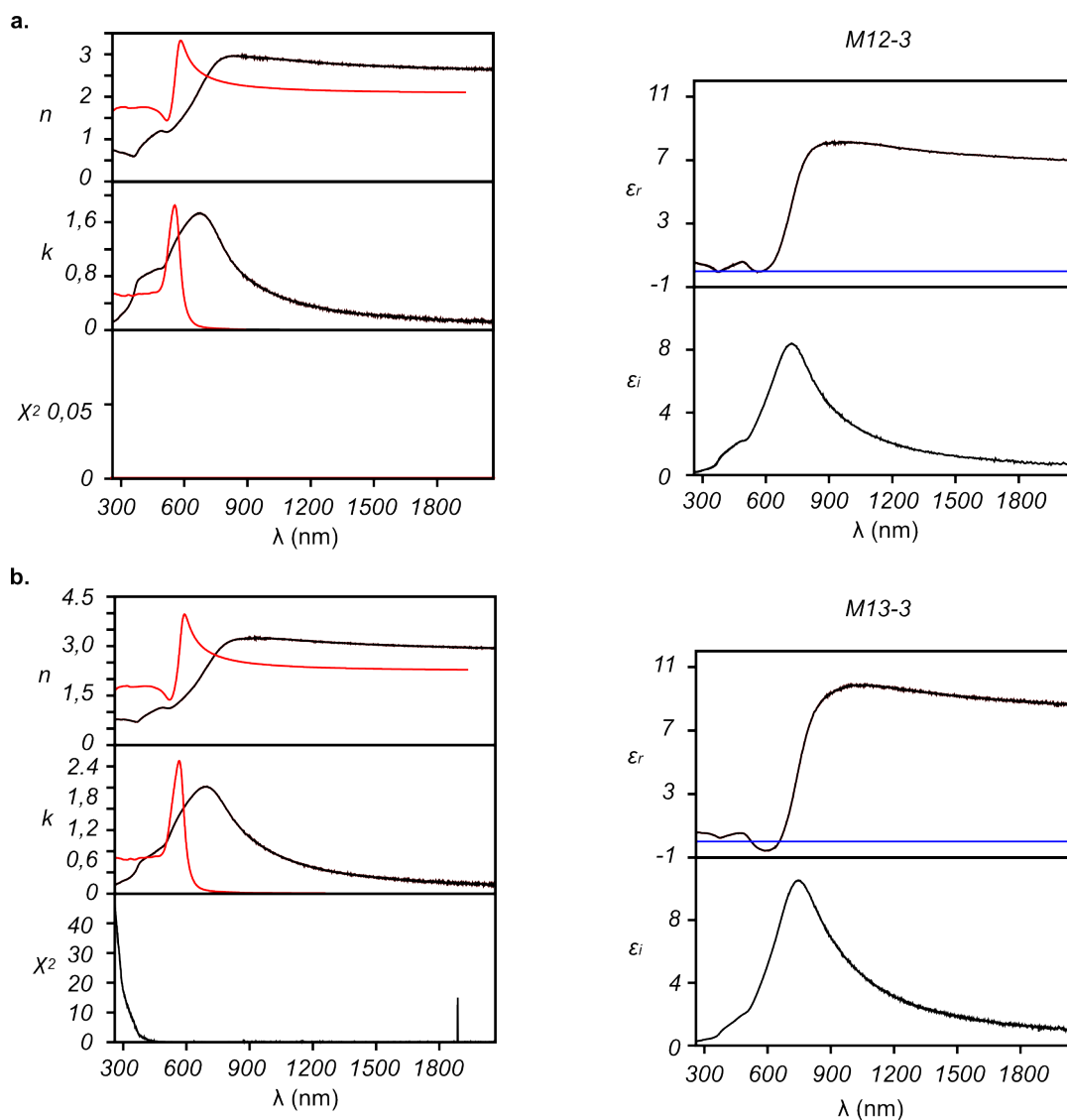


FIGURE V.32 – Résultats des inversions point-par-point pour les films multicouches (3 couches) : a. M12-3, b. M13-3. Sur la partie gauche sont montrés pour chaque échantillon, l'indice optique, avec en noir la mesure expérimentale, et en rouge l'ajustement dans l'UV par un modèle de MG prenant en compte le confinement des électrons dans les particules. Sur la partie droite, est montrée pour chaque échantillon, la permittivité électrique calculée à partir des indices optiques. La ligne bleue représente $\epsilon_r = 0$.

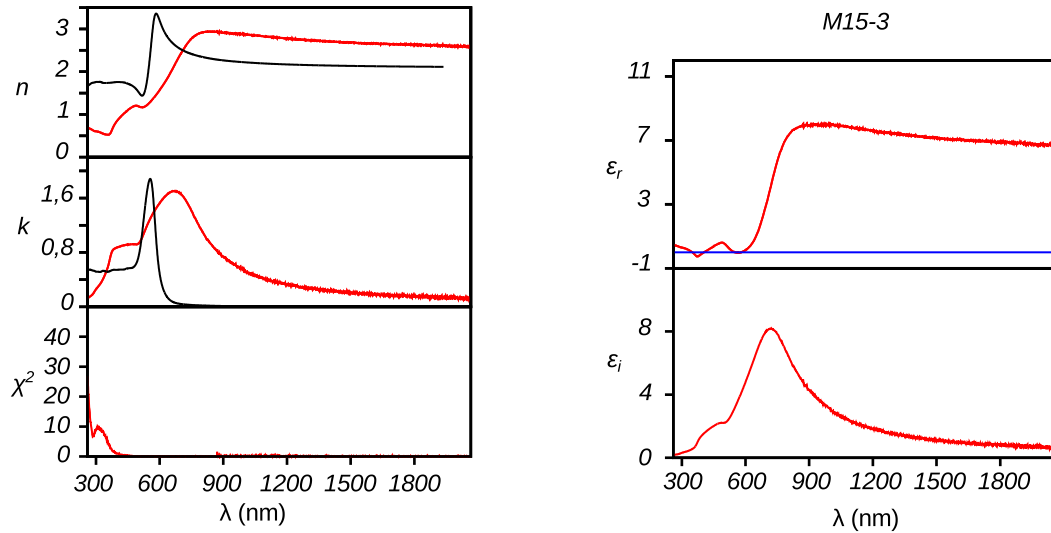


FIGURE V.33 – Résultats des inversions point-par-point pour le films multicouches (3 couches) M15-3. Sur la partie de gauche sont montrés pour chaque échantillon, l'indice optique, avec en noir la mesure expérimentale, et en rouge l'ajustement dans l'UV par un modèle de MG prenant en compte le confinement des électrons dans les particules. Sur la partie droite, est montrée pour chaque échantillon, la permittivité électrique calculée à partir des indices optiques. La ligne bleue représente $\varepsilon_r = 0$.

obtenues pour des épaisseurs proches de celles trouvées lors de l'ajustement par le modèle de Maxwell-Garnett. On a donc choisi d'utiliser les épaisseurs D_{MG} pour procéder aux inversions point-par-point de ces mesures. Nous avons pris comme point de départ de l'inversion, l'extrémité du spectre dans l'infrarouge. L'ensemble des résultats sont montrés dans la figure V.31 et individuellement dans les figures V.32 et V.33.

La qualité des inversions, jugée sur la valeur de χ^2 , est bonne pour l'ensemble des échantillons, et tend vers 0 dans la majeure partie du spectre. Toutefois, en dessous de 400 nm, elle est très mauvaise pour les échantillons M13-3 et M15-3. On observe des variations d'indice optique très fortes avec une résonance plasmon autour de 650-700nm. La fréquence de résonance diminue avec la fraction volumique en nanoparticules, tandis que l'amplitude de la résonance suit le chemin inverse. Le comportement des échantillons est homogène entre eux. Contrairement à ce que nous avons observé jusqu'à maintenant, cette résonance est très étalée. Pour l'échantillon M13-3 (figure V.32.b), le plus concentré, la partie réelle de la permittivité est négative au niveau de la résonance. Pour les échantillons M12-3 (figure V.32.a) et M15-3 (figure V.33), elle tend vers 0. En dessous de $\lambda = 500$ nm, le comportement de l'indice optique montre de nombreuses variations qui rappellent pour certaines celles du silicium. La comparaison entre tous les échantillons de l'indice optique (figure V.31), montre que cette partie en dessous de 500nm est quasi-identique pour tous les échantillons. Ces variations ne peuvent pas être expliquées par de la dépolarisation puisqu'elle est quasi-nulle pour l'ensemble des échantillons (voir figure V.31). Enfin ces variations ont été observées quelle que soit l'épaisseur de film considérée lors des inversions point-par-points réalisées lors de l'étape de prospection évoquée quelques lignes plus haut.

On observe également que la résonance augmente en amplitude avec la quantité de nanoparticules dans le film. On compare ces mesures avec le modèle de Maxwell-Garnett prenant en compte le confinement des électrons. Il n'y a pas d'ajustement des données expérimentales par le modèle théorique, et ce dans aucune partie du spectre. En particulier, la partie du spectre < 500 nm, est complètement différente. De

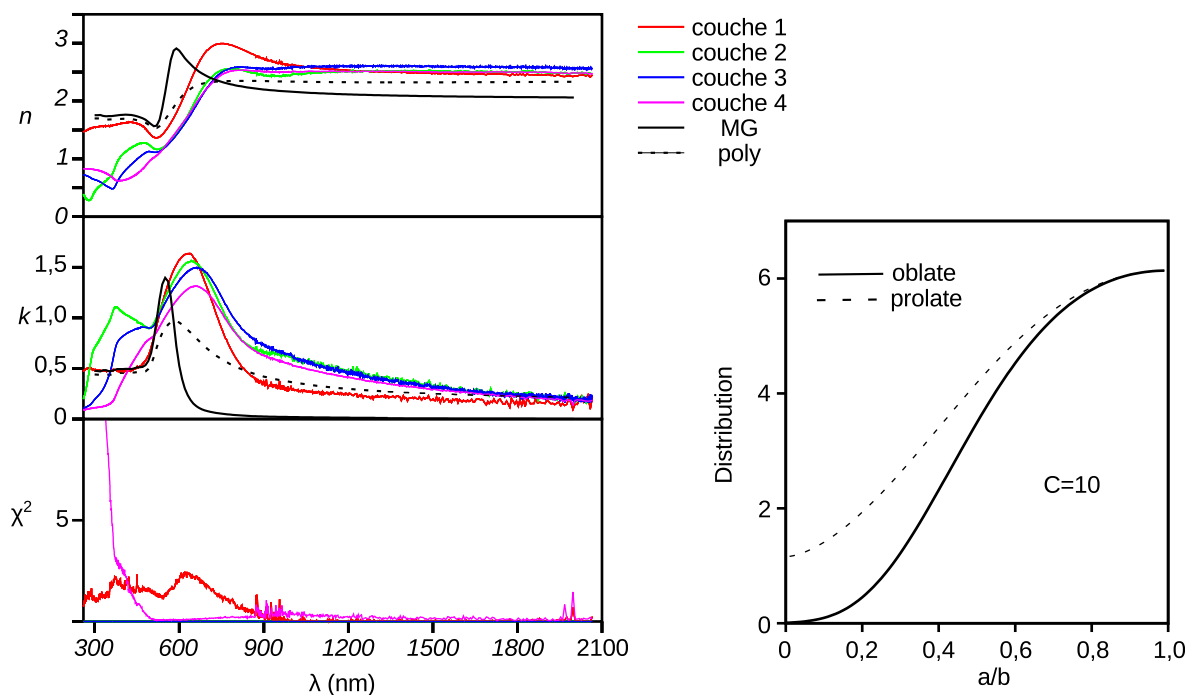


FIGURE V.34 – À gauche, sont montrés les résultats des inversions point-par-point des mesures sur les couches successives lors de la fabrication de l'échantillon M14. Nous comparons ces inversions au modèle de Maxwell-Garnett (ligne pleine noire) ainsi qu'au modèle de nanoagrégation. La fraction volumique en nanoparticules utilisée dans ces modèles est la fraction volumique en nanoparticules issue de l'ajustement de MG directement sur la mesure ellipsométrique de l'échantillon M14-3. À droite, est représentée la fonction de distribution de forme pour une largeur de distribution de $C = 10$, qui est associée au modèle de nanoagrégation.

plus, contrairement à ce qui est observé pour les échantillons peu denses en particules, les amplitudes théoriques sont inférieures à celles expérimentales.

Un des intérêts de la méthode de fabrication multicouche est de pouvoir observer les propriétés optiques couche après couche. C'est ce qui est fait pour l'échantillon M14. À chaque ajout d'une couche, les propriétés optiques sont mesurées par ellipsométrie et on a procédé aux inversions point-par-point. Les résultats pour chacune de ces mesures sont reportés en figure V.34. On observe que l'allure générale de la 1^{re} couche est différente des 3 autres. Ces derniers ont leur l'indice de réfraction qui ont un comportement quasi-identique pour les longueurs d'ondes à 500 nm mais en dessous, leur comportement est très différent. L'amplitude et la fréquence de l'absorption diminue légèrement lorsque le nombre de couche augmente. On notera que pour le film le plus épais (4 couches), l'erreur sur l'inversion est très importante pour des longueurs d'ondes inférieurs à 500 nm, mais qu'elle est très bonne au-dessus, là où on effectue notre comparaison. Lorsque ces résultats sont comparés au modèle de Maxwell-Garnett V.34, on observe que la théorie ne décrit pas les échantillons, quelle que soit la couche. Toutefois, on remarquera que la 1^{re} couche est la plus proche du modèle théorique. On compare maintenant avec le modèle prenant en compte la polydispersité de forme. Ce modèle n'ajuste toujours pas les données expérimentales, même si la 1^{re} couche dans la partie UV et infrarouge s'en rapproche.

Les variations d'indice optique dans la partie UV rappellent celles observées pour le silicium. À cause

de cette observation, on peut se demander si ces variations sont réelles ou artificielles. Si elles sont artificielles, cela signifie qu'elles découlent d'un mauvais choix dans la définition du modèle ellipsométrique (figure V.12.a). Toutefois, nous avons deux éléments pour valider le modèle ellipsométrique employé. Le premier est le facteur de dépolarisation, il est nul pour l'ensemble des échantillons et des couches. Cela nous indique que les interfaces du films sont parallèles entre elle. Le second élément provient de l'étude AFM qui nous montre que la surface est plane, et de faible rugosité. Ces deux éléments ne sont pas entièrement suffisants pour confirmer le modèle choisi, mais les différentes informations recueillies lors de l'étude des systèmes tridimensionnels une couche et les bidimensionnels indiquent que la seule possibilité de configuration pour ce système est celle des films tridimensionnels. Ainsi on ne relève pas d'erreur sur l'inversion point-par-point et tout laisse à croire que les données des fonctions de dispersion trouvées correspondent bien aux propriétés de ces couches tridimensionnelles.

Nous n'avons pas trouvé un modèle théorique pour représenter les propriétés optiques des ces films multicouches. Le modèle que nous avons essayé prend en compte des faibles interactions entre les particules. Or, à cause de la fraction volumique en particules élevée, les distances entre particules sont majoritairement inférieures à celle d'une demi-particule (voir figure II.9), ce qui peut laisser supposer que des forts couplages entre les plasmons des particules doivent apparaître.

Conclusions

En étudiant un système peu dense en particules, nous avons montré que la construction de films tridimensionnels par la superposition de monocouches de particules est un choix valide. Nous avons utilisé ce système pour concevoir des films très denses en particules avec des fractions volumiques en nanoparticules comprises en 0, 2 et 0, 3. Les fonctions de dispersions extraites ont montré un comportement optiques avec de très fortes variations d'indice optique et potentiellement une permittivité électrique négative au niveau de la résonance pour l'échantillon le plus concentré ($f_{MG} = 0, 29$). Le modèle que nous avons validé pour des systèmes peu dense, se montre inadapté pour décrire ce système dense. Une des hypothèses étant que les interactions plasmon entre particules deviennent trop importantes.

Conclusions

Nous avons étudié deux types d'échantillons tridimensionnels qui ont été fabriqués à partir d'un même procédé, mais dont la construction diffère. Le premier type consiste en des films fabriqués en une seule étape de spin-coating. Comme nous l'avons montré en section IV.4, ces films sont épais mais peu denses en particules (au plus 5% en fraction volumique). L'étude structurale des films a été conduite par microscopie à force atomique (AFM), spectrophotométrie de décharge lumineuse (GD), et réflectivité des rayons X (RRX). L'AFM a permis de montrer que la surface des films est plane, et que les particules sont immergées à l'intérieur du film. Le caractère épais des films a été vérifié par la mesure AFM du profil topographique d'une rayure, mais aussi par la destruction des films par le plasma du GD, et enfin par la mesure de leurs épaisseurs par RRX. Le GD a également donné des éléments montrant que la fraction volumique en particules du film est homogène avec l'épaisseur. En utilisant la spectrophotométrie classique, nous avons montré qu'il y avait bien une résonance plasmon dans le film composite. La spectrophotométrie résolue spatialement, nous a apporté des informations indiquant que les films sont homogènes en fraction volumique de particules et en épaisseur.

Par inversion point-par-point des mesures ellipsométriques, nous avons pu accéder aux fonctions de

dispersions de ces films. Nous les avons confrontées au modèle de Maxwell-Garnett prenant en compte le confinement des électrons dû à la petite taille des particules. Ce modèle ne représente correctement que la partie UV du spectre et surestime l'amplitude de la résonance ainsi que le niveau global de l'indice optique dans l'infrarouge. Nous avons fait l'hypothèse de la présence de nanoagrégation dans le système et nous avons choisi de la représenter par une distribution continue d'ellipsoïdes. L'introduction de cette distribution dans le modèle de Maxwell-Garnett permet un très bon ajustement des courbes de dispersion sur l'ensemble de la gamme spectrale étudiée. On constate que la largeur de la distribution de forme requise s'accroît quand la fraction volumique en nanoparticules augmente. Nous notons également que l'interprétation de cette distribution de forme est délicate : les ellipsoïdes ainsi définis ne doivent pas nécessairement être pris uniquement au sens littéral, d'un assemblage matériel de nanoparticules accolées, mais plus généralement comme des équivalents électromagnétiques permettant de rendre compte de manière simple des modifications des polarisations d'un groupe de nanoparticules lorsqu'elles deviennent suffisamment proches pour se coupler entre elles (et ce, même si elles ne sont pas en contact direct).

Le second type d'échantillons que nous avons étudiés, sont des films fabriqués en plusieurs fois, par le dépôt successif de monocouche de particules. Pour rendre le film insoluble, un recuit thermique est utilisé entre chaque dépôt. Ces films ont le double avantage d'être épais et denses en particules. Nous avons validé ce mode de fabrication multicouche en commençant par se limiter à des fractions volumiques de l'ordre de 5%, de manière à pouvoir les comparer avec ceux fabriqués précédemment en un seul dépôt. Dans un second temps, des films très denses en particules ont également été fabriqués, avec des fractions volumiques en particules comprises entre 0,2 et 0,3. L'étude structurale par AFM montre que leur surface est plane avec une rugosité inférieure au nanomètre. Les inversions point-par-point des mesures ellipsométriques, nous ont permis d'accéder aux fonctions de dispersions des films multicouches. Nous avons à nouveau utilisé le modèle de distribution d'ellipsoïdes pour expliquer ces mesures. Pour les films peu denses ($f \approx 0,05$), le modèle représente bien les mesures et on a pu constater que la largeur de la distribution de forme est plus étroite que ce que nous avons trouvé pour les films réalisés en un seul dépôt. En ce qui concerne les films multicouches denses, les variations d'indices optiques sont très importantes. La partie réelle de la permittivité électrique, devient inférieure à l'unité dans certaines zones du spectre, et ce, pour tous les échantillons. Pour les échantillons à $f = 0,23$, la permittivité s'annule aux abords de la résonance, et pour le film le plus concentré ($f = 0,29$), elle présente même des zones négatives, évoquant un comportement métallique. Nous montrons que ces situations très concentrées ne peuvent pas être correctement modélisées par la distribution d'ellipsoïdes utilisée précédemment, et nécessiteraient des approches plus sophistiquées. Ces résultats extrêmement intéressants répondent à un des objectifs initiaux de ce travail de thèse, qui était d'être capable de moduler fortement la permittivité d'un film composite en jouant sur sa composition, et encouragent ainsi à poursuivre l'investigation des systèmes multicouches.

Films bidimensionnels

Sommaire

VI.1 Monocouches obtenues par spin-coating	121
VI.1.1 Étude structurale	121
VI.1.2 Étude spectrophotométrique	124
VI.1.3 Etude ellipsométrique	125
VI.1.3.a Extraction des indices optiques des monocouches par ellipsométrie . . .	125
VI.1.3.b Section efficace d'extinction	130
VI.2 Monocouches de nanoparticules déposées par Layer-by-Layer (LbL)	132
VI.2.1 Description de la technique de dépôt	132
VI.2.2 Description structurale	133
VI.2.3 Etude optique par ellipsométrie	134

Nous nous intéressons dans ce chapitre à des films suffisamment minces sous forme de monocouches de particules sur le substrat et étudions leurs propriétés structurales puis optiques. Nous présenterons des films de monocouches obtenus par deux méthodes de fabrication différente. La première, issue d'un dépôt par spin-coating, est la même que celle utilisée précédemment pour les films tridimensionnels, tandis que la seconde est fondée sur un dépôt de multicouches polyélectrolytes dit *layer-by-layer*.

VI.1 Monocouches obtenues par spin-coating

Dans ce chapitre, nous nous intéressons aux films de PVA et de nanoparticules bidimensionnelles, c'est-à-dire ceux formant une monocouche de nanoparticules. L'épaisseur de polymère D_{PVA} doit être suffisamment fine pour que deux nanoparticules ne puissent se recouvrir, c'est-à-dire que la condition $D_{PVA} < 28nm$ doit être satisfaite. On considère ici, par approximation que l'épaisseur d'un film hybride est semblable à celle D_{PVA} d'un film de polymère pur fabriqué dans les mêmes conditions de spin-coating (fraction massique en polymère $\alpha_{pol,m}$, vitesse de rotation ω , accélération a et durée du spin-coating t). On choisit donc de faire des films permettant au maximum un $D_{PVA} = 25nm$ soit un $\alpha_{pol,m} = 0,007$ d'après les prévisions de l'abaque des films de polymère (voir section IV.4) Nous présentons tout d'abord les résultats de l'étude structurale, qui permettent de confirmer que les particules sont réparties en monocouche sur le substrat.

VI.1.1 Étude structurale

Par AFM, nous avons accès à l'état de surface des échantillons. Des exemples d'images topographiques sont montrés sur les figures VI.1.a et VI.1.b pour l'échantillon S01P05. Les particules sont visibles à la surface du film et leur répartition est homogène. L'image agrandie permet de constater

Nom	D_{PVA} (nm)	N_{AFM} (μm^{-2})	Substrat
S01P01	0,2	212	silicium
S01P02	3,9	149	silicium
S01P03	18,7	99	silicium
S01P05	30,0	49	silicium
S05P04	3,9	6,43	verre
S05P05	8,3	7,6	verre
S05P06	18,7	21,3	verre
S05P07	26,0	25,65	verre
S06P04	3,9	7	silicium
S06P05	8,3	14,16	silicium
S06P06	18,7	42,2	silicium
S08P02	8,3	396	silicium
S08P03	8,3	306	silicium
S08P04	8,3	333	silicium
S08P05	8,3	343	silicium
S08P06	8,3	357	silicium
S08P07	8,3	324	silicium
S08P08	8,3	347	silicium
S08P09	8,3	396	silicium

Tableau VI.1 – Liste des échantillons bidimensionnels et leurs paramètres de fabrication D_{PVA} . La densité surfacique en nanoparticules déterminée en AFM N_{AFM} est également reportée.

qu'elles ne forment pas d'agrégats de grande taille. Le relief général suit celui du substrat. De plus, les profils des particules apparaissent équivalents, ce qui signifie qu'elles ne se chevauchent pas. Dans le cas d'échantillons plus denses en particules, comme pour le S08P02 montré en figure VI.1.c, la répartition est toujours homogène. L'espacement entre les particules est réduit ; il semble possible de faire la distinction entre deux particules dans la plupart des cas, ce qui semble indiquer qu'il n'y a que peu d'agrégation. L'image de phase confirme les observations de l'image topographique (figure VI.1.d). Ces images permettent de compter les particules et ainsi de déduire la densité surfacique en nanoparticules N_{AFM} . Deux méthodes de décompte des particules sont utilisées suivant qu'il s'agit d'échantillons peu denses ou denses. Pour l'utilisation de ces deux méthodes, une image 2D et en couleur est au préalable extraite grâce au logiciel de traitement d'image AFM Gwyddion. Dans le cas peu dense, il est possible de distinguer aisément chaque particule par un seuil de hauteur h_s . En utilisant l'outil de seuillage, puis de décompte des particules du logiciel de traitement d'image ImageJ, on est capable de déterminer le nombre de particules sur chaque image. Cette méthode a l'avantage d'être rapide et facile à mettre en place, ce qui permet de traiter un grand nombre d'image. Nous qualifierons cette méthode d'automatique. L'erreur induite sur la méthode est une sous-estimation possible de N_{AFM} . Cette erreur est négligeable lorsqu'il est question de films peu denses en nanoparticules. Dans le cas d'un film dense, lorsque des particules sont très proches l'une de l'autre, la convolution de la pointe empêche de les distinguer lors d'un seuillage automatique ; une autre méthode est alors utilisée. À l'aide du logiciel de traitement d'image

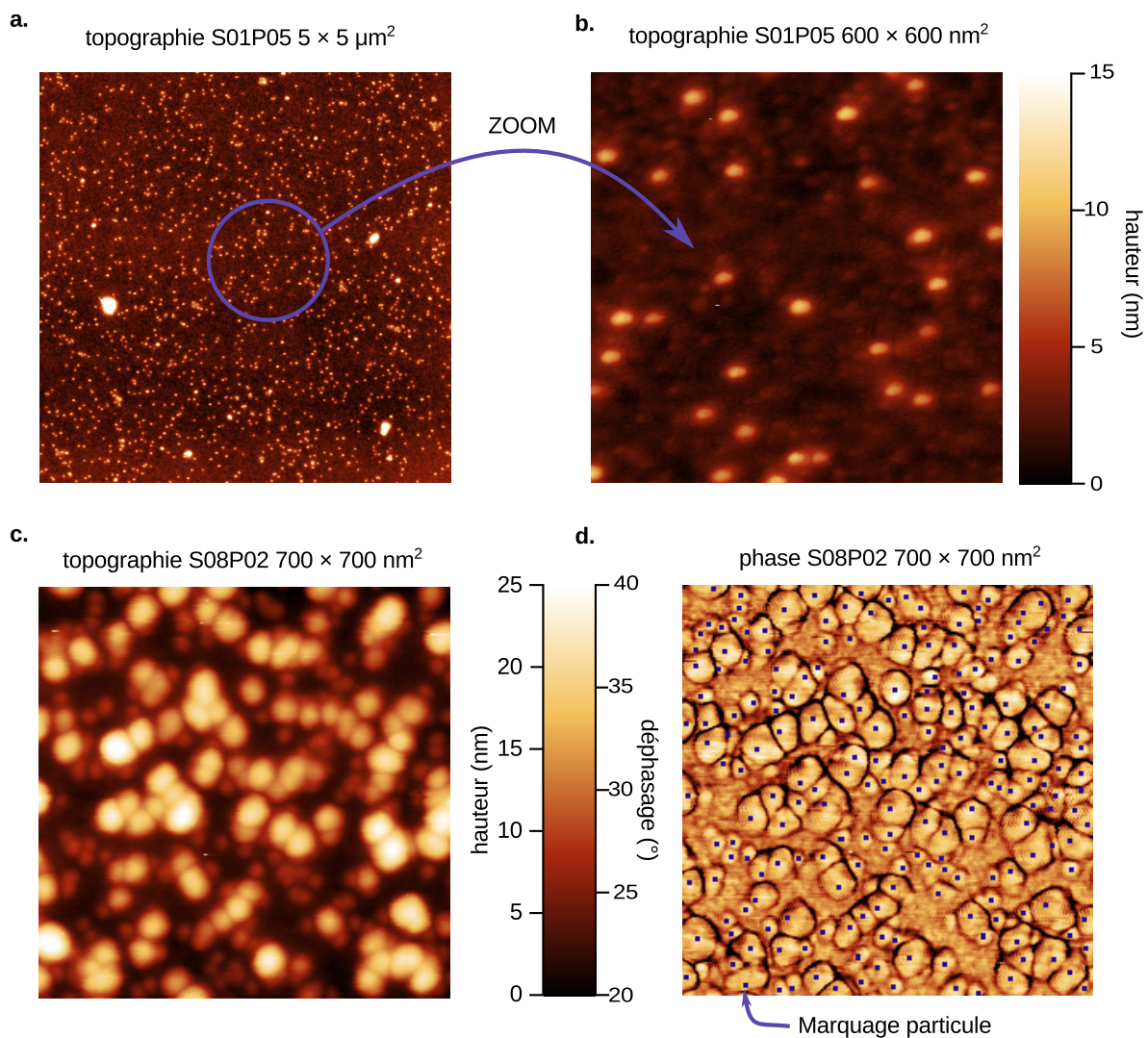


FIGURE VI.1 – Images AFM d'échantillons bidimensionnels. a. Image de topographie S01P05 montrant une répartition homogène des particules et b. son agrandissement qui permet de vérifier que les particules ne sont pas agrégées à grande échelle. c. Image de topographie de l'échantillon S08P02 dense en particules et d. son image de phase correspondante avec les marqueurs (points bleus) utilisés pour compter les particules.

Gimp, un masque est créé où chaque particule est identifiée manuellement par un petit point de couleur bleue. L'image de phase est également consultée pour aider à l'identification. Un exemple de marquage des particules est montré sur l'image de phase de l'échantillon S02P08 (figure VI.1.d). Puis le masque de point est enregistré comme une image à part entière. Enfin, en utilisant la fonction de décompte d'ImageJ, on détermine le nombre de points qui correspond à celui des particules. Nous qualifierons cette méthode de semi-automatique. Elle est plus précise que la première méthode mais, pour des questions de temps, elle est difficilement transposable à un grand nombre d'images. Les résultats de ces deux méthodes sont montrés dans le tableau VI.1. On dispose d'échantillons très peu denses en particules, comme le S05P04 ($3,9 \mu\text{m}^{-2}$), mais également d'échantillons avec presque $400 \mu\text{m}^{-2}$ (S08P02 et S08P09).

L'analyse des images a montré qu'elles sont bien sous la forme de monocouches. Le polymère semble former un drap qui recouvre les particules et les maintient sur le substrat. L'obtention de ces monocouches de particules montre bien que l'interprétation que nous avons fait des informations délivrées par l'abaque se révèle juste. En contrôlant la concentration en PVA, et donc l'épaisseur du film de polymère, nous sommes capables de former des monocouches de particules.

Conclusion sur la structure

Les informations recueillies par AFM nous permettent de construire une représentation schématique de la structure de nos échantillons bidimensionnels, donné sur la figure V.6, qui synthétise les informations recueillies durant l'étude structurale.

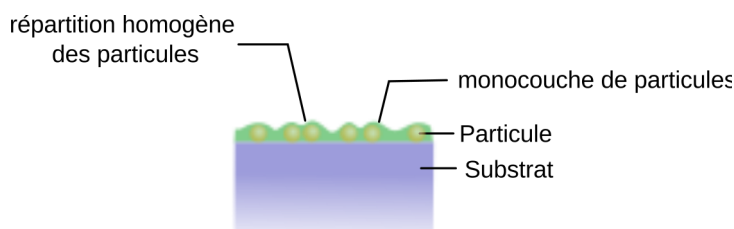


FIGURE VI.2 – Représentation schématique des films 2D issue de l'étude structurale.

VI.1.2 Étude spectrophotométrique

On utilise la spectrophotométrie comme une première étape de l'étude optique de nos échantillons. Ici on s'intéresse uniquement au mode en transmission ce qui implique que la mesure se fait uniquement pour les échantillons sur substrat de verre. Les échantillons concernés par ce travail de spectrophotométrie sont ceux sur substrat de verre donnés dans le tableau VI.1. Pour la mesure, on procède de la même manière que pour les échantillons bidimensionnels, c'est-à-dire :

- Un spectrophotomètre à double faisceau et monochromateur est utilisé.
- On mesure la transmission du verre nu T_s afin qu'elle serve de référence.
- Puis on mesure la transmission des échantillons T_e .
- Enfin on fait le rapport T_e/T_s .

Sur la figure VI.3 sont reportés les résultats des mesures en incidence normale pour les échantillons S05P04, S05P05, S05P06 et S05P07. La résonance de plasmon est observée à des longueurs d'onde de

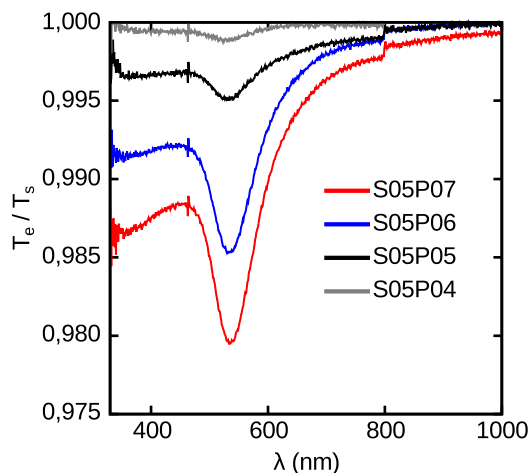


FIGURE VI.3 – Mesure de spectrophotométrie en transmission en incidence normale sur les échantillons bidimensionnels. Dans l'ordre, de S05P04 à S05P07, la densité surfacique en nanoparticules d'or augmente.

540 nm ($\lambda_{\text{plasmon}}^{S05P04} = 539$ nm, $\lambda_{\text{plasmon}}^{S05P05} = 540$ nm, $\lambda_{\text{plasmon}}^{S05P06} = 539$ nm et $\lambda_{\text{plasmon}}^{S05P07} = 535$ nm). Comme attendu, l'amplitude de la résonance augmente avec la densité surfacique N_{AFM} . À 800 nm, le saut observé correspond au changement du réseau de diffraction du monochromateur.

Comme pour le système tridimensionnel, les mesures sont convoluées par les interférences et ne peuvent être interprétées directement. Ainsi, les différences entre les longueurs d'onde de résonance de plasmon entre les échantillons de composition différente ne sont pas nécessairement à attribuer purement au phénomène plasmon. À l'issue de ces mesures, on a pu mettre en évidence qualitativement la relation entre la densité surfacique et les propriétés optiques. Afin d'aller plus loin dans l'analyse, nous utilisons l'ellipsométrie afin d'extraire directement ces propriétés optiques.

VI.1.3 Etude ellipsométrique

Comme pour les films épais, nous avons fait les mesures ellipsométriques à angle variable compris entre 50° et 70° et dans une gamme spectrale comprise entre 260 nm et 2066 nm. La méthode de mesure est exactement la même que pour les films tridimensionnels. Un exemple de mesure est montré pour l'échantillon S08P02 sur la figure VI.4. La résonance de plasmon est observée autour de 540 nm et le coefficient de réflexion ρ varie avec l'angle d'incidence. On observe que ρ présente dans l'UV trois accidents aux longueurs notées λ_1 , λ_2 et λ_3 . Ces accidents n'ont pas pu être attribués à des artefacts de mesure. En comparant ces données avec le coefficient de réflexion tabulé pour le substrat de silicium, on peut affirmer que des accidents proviennent plutôt du signal du substrat. En raison de la finesse de la monocouche et du peu de signal qu'elle donne, l'analyse ellipsométrique peine à s'affranchir entièrement du signal du substrat, très dominant.

VI.1.3.a Extraction des indices optiques des monocouches par ellipsométrie

Comme expliqué dans la section précédente, l'extraction des propriétés optiques par une inversion point-par-point des mesures ellipsométriques nécessite la connaissance de l'épaisseur du film. Du point de vue physique, dans le cas de monocouches de nanoparticules, il est difficile de définir une épaisseur

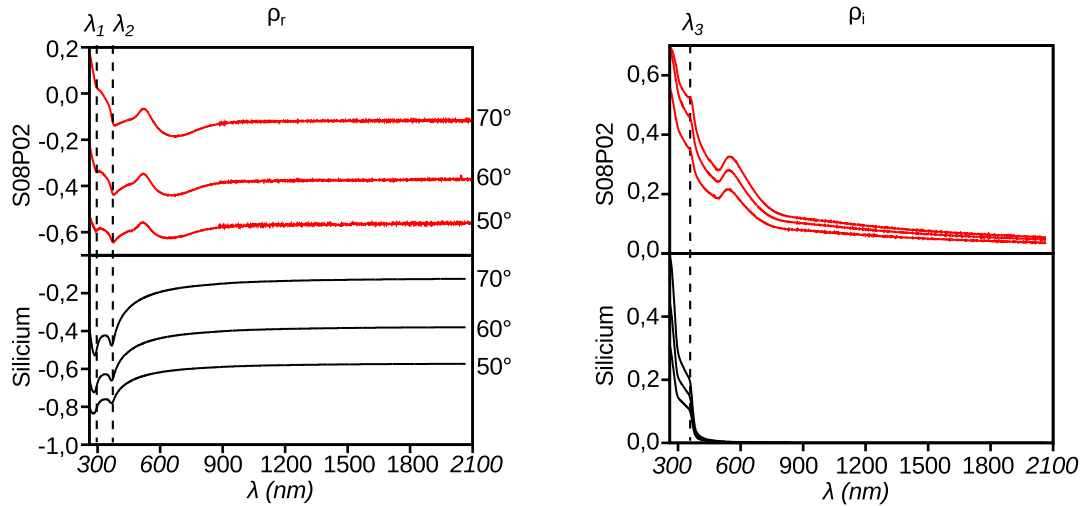


FIGURE VI.4 – Mesures ellipsométriques de l'échantillon S08P02 exprimées en termes de ρ comparées aux valeurs tabulées de ρ sur silicium (wafer sans silice). Les variations des propriétés optiques du silicium aux longueurs d'onde λ_1 , λ_2 et λ_3 se retrouvent dans celle de l'échantillon mesuré.

univoque, puisque les particules dépassent du film : doit-on prendre le sommet des particules ? La hauteur de polymère entre les particules ? La hauteur issue de la moyenne massique de l'échantillon ?

Nous pouvons en revanche tenter de déterminer une épaisseur ayant une signification optique, en ajustant un modèle de dispersion comme nous l'avons fait pour les films tridimensionnels. Dans cette idée, l'épaisseur D est déterminée par les deux méthodes : ajustement par un modèle "new amorphous" (NA) dans la partie infrarouge du spectre, et ajustement d'un modèle de Maxwell-Garnett (MG) dans la partie UV spectre. Contrairement ce que nous avons observé pour les films 3D, les deux méthodes ne sont pas toujours équivalentes. Sur la figure VI.5 sont tracées les épaisseurs déterminées avec la fonction de dispersion NA (D_{NewAm}) en fonction de celles déterminées par MG (D_{MG}). Les χ^2 des ajustements sont tous bons, mais on observe deux régimes de résultats : un où les deux solutions sont équivalentes et un autre où elles sont nettement différentes. Alors que MG trouve des valeurs D_{MG} comprises entre $5nm$ et $10nm$, les valeurs D_{NA} sont dans certains cas largement plus grandes. Les épaisseurs D_{MG} semblent donc plus réalistes que celles D_{NA} .

Se pose néanmoins la question de la validité d'appliquer ce modèle MG, a priori valable seulement pour des milieux 3D. Nous essayons ainsi une autre approche pour déterminer cette épaisseur.

Pour chaque échantillon, on réalise plusieurs inversions point-par-point des données brutes ellipsométriques en supposant différentes valeurs de l'épaisseur D dans une certaine gamme autour du diamètre des particules, ici entre 10 et 30 nm. Un ensemble de résultats est montré pour l'échantillon S05P06 sur la figure VI.6. Les n et k obtenus sont différents suivant la valeur de D choisie lors de l'inversion, mais on remarque en revanche qu'en ce qui concerne les $\chi^2(\lambda)$, ils sont tous strictement équivalents. Ainsi, l'inversion ne permet absolument pas de discriminer les épaisseurs, et il n'y pas du point de vue ellipsométrique, d'épaisseur plus "juste" que les autres au sein de la gamme choisie. Nous notons qu'une telle indétermination ne se produit jamais pour les films tridimensionnels, car la qualité de l'inversion se dégrade très vite quand on s'éloigne de l'épaisseur réelle.

Comme montré sur la figure VI.7.a pour l'échantillon S05P06, on note le fait marquant suivant : lors-

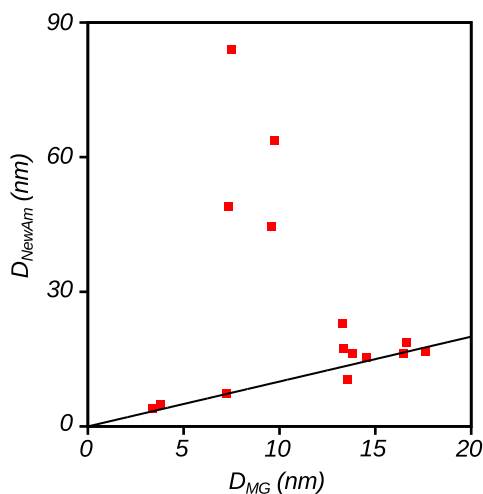


FIGURE VI.5 – Comparaison des épaisseurs déduites des ajustements dans l'infrarouge par une fonction de dispersion NewAmorphous D_{NewAm} et dans l'UV par un modèle de Maxwell-Garnett D_{MG} . La droite noire correspond au cas où les deux approches sont équivalentes. Dans le cas des monocouches étudiées, ce n'est pas toujours le cas.

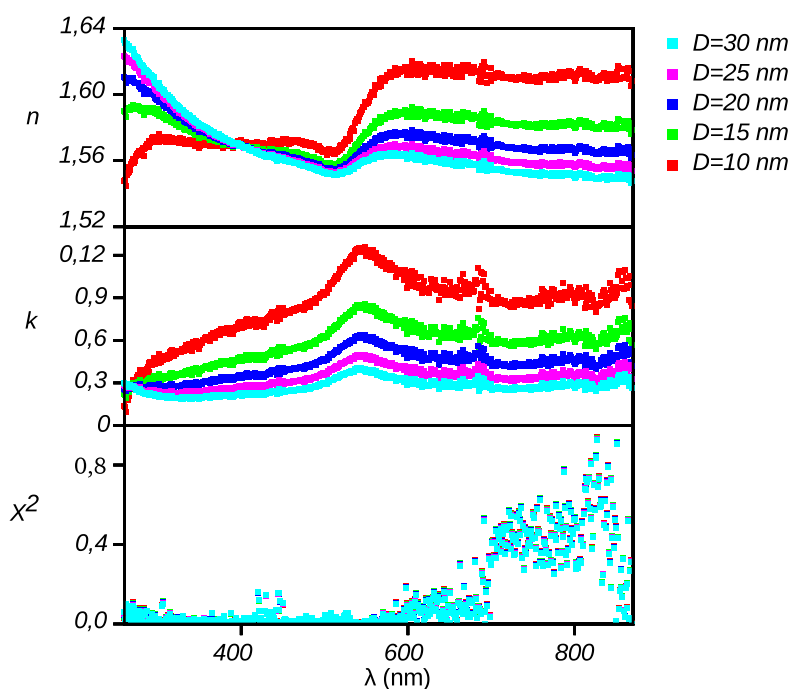


FIGURE VI.6 – Résultats des inversions point-par-point de l'échantillon S5P06 sur substrat de verre et comportant une densité en particule de $21 \mu\text{m}^2$ pour différentes valeurs considérées pour l'épaisseur du film D . Les n et k sont différents pour chaque D choisi lors de l'inversion, mais les χ^2 sont identiques.

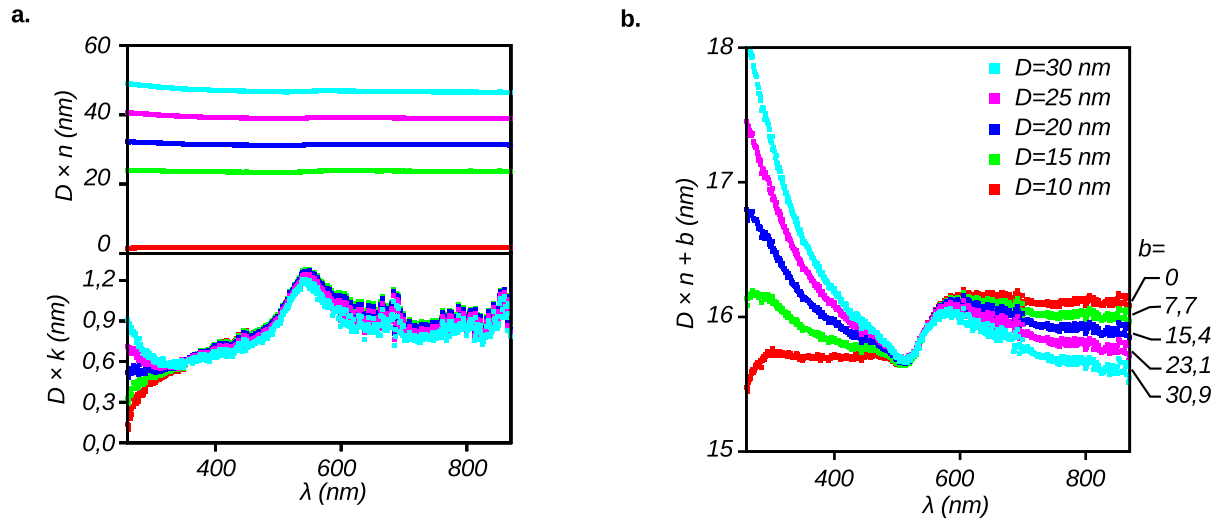


FIGURE VI.7 – a. $D \times k$ et $D \times n$ en fonction de la longueur d'onde λ pour l'échantillon S05P06 de densité en particules de $21 \mu\text{m}^2$. b. $(D \times n) + b$ en fonction de la longueur d'onde λ pour l'échantillon S05P06 de densité en particules de $21 \mu\text{m}^2$.

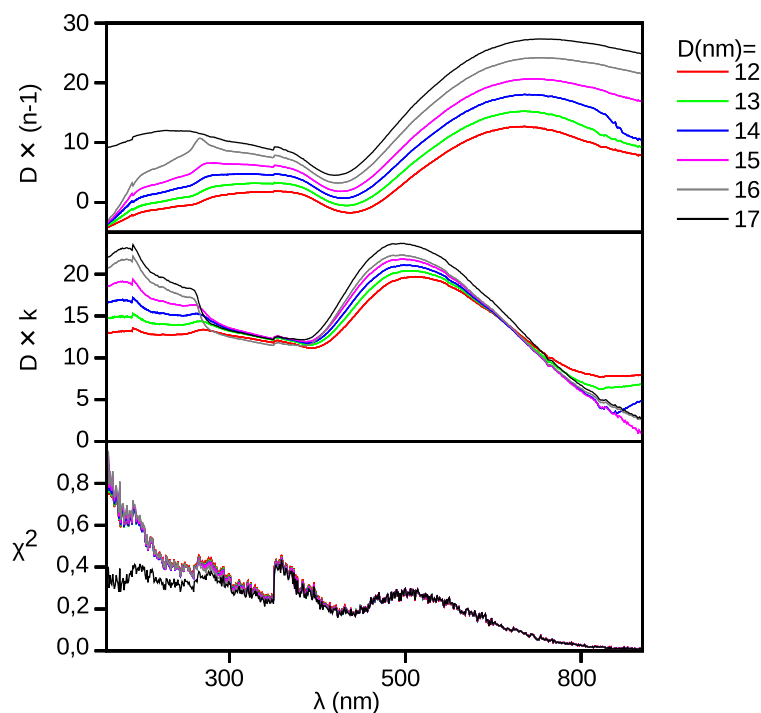
qu'on calcule le produit $D \times k$, toutes les courbes se superposent remarquablement bien, ce qui signifie qu'il existe une relation entre le D choisi lors de l'inversion et la valeur de k qui en découle : $D \times k = \text{constante}$ (cette "constante" étant elle-même dépendante de la longueur d'onde). Pour n , en revanche, il n'est pas possible de retrouver cette relation ni même une autre relation linéaire de la forme $(D \times n) + \text{constante}$ (figure VI.7.b). La superposition des courbes $D \times k$ se produit pour tous les échantillons de monocouches que nous avons testés, quelle que soit la nature du substrat sous-jacent (voir l'exemple de la figure VI.8 pour l'échantillon S08P02 sur substrat de silicium).

Nous déduisons des résultats ci-dessus, qu'autant du point optique que physique, il n'est pas possible de définir une épaisseur univoque des systèmes de monocouches de particules [73, 120]. De plus, le fait que les valeurs extraites pour n et k dépendent intrinsèquement de l'épaisseur choisie signifie que ces quantités sont également indéfinies pour une monocouche. Ainsi, contrairement aux systèmes tridimensionnels, ce ne sont plus des paramètres optiques invariants du système et ils perdent leur sens dans les systèmes bidimensionnels. Nous en déduisons par conséquent que la notion de milieu effectif de réponse optique équivalente ne peut pas s'appliquer ici.

En revanche, le produit $D \times k$ semble être un nouveau paramètre invariant. Nous pouvons proposer une interprétation de cette invariance en invoquant simplement la relation de Beer-Lambert (équation (III.3)), déjà mentionnée dans la section IV.2. Dans le cas d'un milieu tridimensionnel absorbant d'épaisseur D , contenant des objets de section efficace d'extinction σ_{ext} en densité volumique N_V , la décroissance de l'intensité s'écrit : $I = I_0 \exp(-\sigma_{\text{ext}} N_V D)$, où I_0 est l'intensité entrante et I l'intensité sortante. Pour un milieu bidimensionnel, la densité surfacique est reliée à la densité volumique par $N_S = N_V D$, et on obtient ainsi finalement :

$$I = I_0 e^{-\sigma_{\text{ext}} N_S} \quad (\text{VI.1})$$

Pour relier cette absorbance à l'indice d'extinction k du matériau, on considère qu'il est éclairé par une onde plane, dont l'amplitude en fonction de la distance z parcourue dans le milieu s'écrit $E(z, t) = E_0 \exp(i\kappa_0 n z - i\omega t) \exp(-\kappa_0 k z)$ (cf. équation (II.7)), et dont l'intensité vaut par conséquent après

FIGURE VI.8 – $D \times k$ pour échantillon S08P02 sur substrat de silicium.

traversée de l'échantillon d'épaisseur D :

$$I = EE^* = I_0 e^{-2\kappa_0 k D} \quad (\text{VI.2})$$

avec $I_0 = E_0 E_0^*$ et $\kappa_0 = 2\pi/\lambda$. En comparant les deux expressions obtenues de l'intensité (VI.1) et (VI.2), on trouve la relation

$$D \cdot k = \frac{\lambda}{4\pi} \sigma_{\text{ext}} \cdot N_S \quad (\text{VI.3})$$

Cette dernière équation montre $D \times k$ est un paramètre optique invariant directement relié aux quantités fondamentales décrivant le système : σ_{ext} décrit les propriétés optiques des nanoparticules et N_S décrit l'aspect structural du système (sa densité en nanoparticules).

Le sens de l'invariance de $D \times k$ est finalement simple : en supposant que l'absorption de la monocouche est dominée par les nanoparticules d'or (plutôt que le polymère), l'absorbance de la monocouche est fixée par le nombre de particules à la surface et leur section efficace d'extinction. Si l'on décide de représenter cette monocouche par un milieu effectif d'épaisseur D et d'indice d'absorption k , l'absorbance totale de la couche doit rester constante quand D est arbitrairement changée : toute augmentation de D doit être compensée par une diminution inversement proportionnelle de k .

Le même type relation simple existe pour l'indice réel. En tenant compte du fait que lorsque l'épaisseur supposée du film est changée, on ajoute ou on retranche du vide, d'indice 1, l'invariant correspondant attendu s'écrit $D \times (n-1)$. Sur la figure VI.8, on voit que toutes les courbes obtenues à différentes épaisseurs se rapprochent mais sans se superposer. Nous attribuons cela à la présence également de polymère d'indice différent de 1 dans le film. Nous verrons plus loin que la superposition est parfaite pour une monocouche sans polymère (section VI.2.3), ce qui prouve que $D \times (n-1)$ sera dans ce cas également invariant.

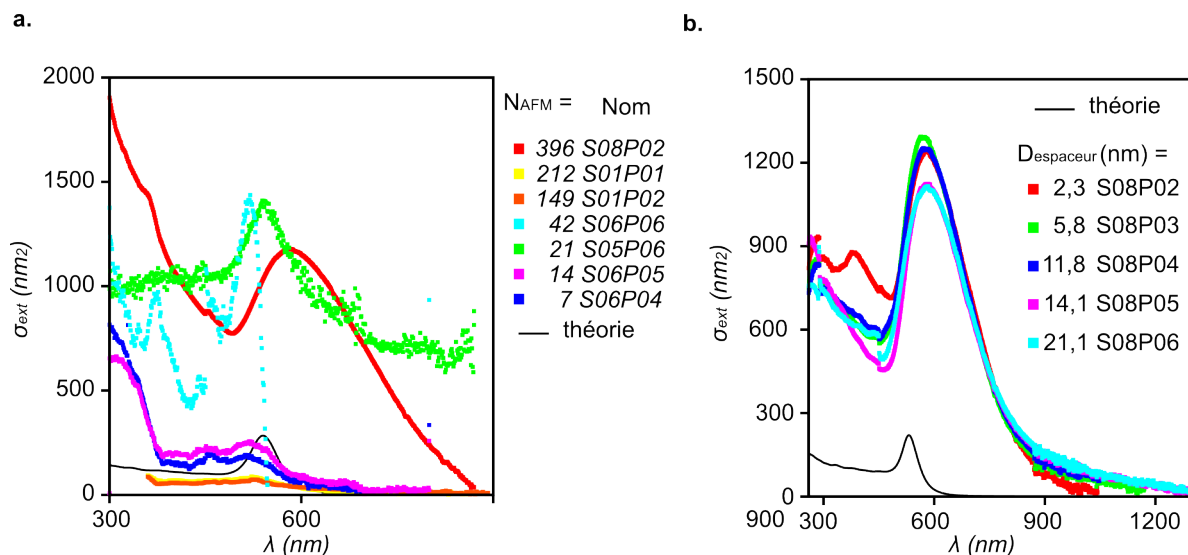


FIGURE VI.9 – a. Sections efficaces d’extinction expérimentales pour les monocouches de particules sans espaceur, comparées à la section efficace d’extinction théorique (ligne noire). b. Sections efficaces d’extinction expérimentales pour les monocouches de particules avec espaceur d’épaisseur D , comparées à la section efficace d’extinction théorique (ligne noire).

VI.1.3.b Section efficace d’extinction

Comme on l’a vu précédemment, s’il n’est pas possible d’extraire des valeurs ellipsométriques sur films fins les constantes optiques D et n des matériaux composites, on peut en revanche en principe accéder à la section efficace d’absorption des particules dans le milieu composite. Nous avons calculé cette grandeur en fonction de λ pour deux séries d’échantillons, en utilisant les densités surfaciques de particules déterminées en AFM. La première série d’échantillons étudiée est constituée des films décrits précédemment, dont la structure est schématisée dans la figure VI.2, avec des valeurs variables de la densité surfacique en particules (échantillons S08P02, S01P01, S01P02, S06P06, S05P06, S06P05, S06P04, voir tableau VI.1). Dans la deuxième série d’échantillons, une couche additionnelle de PVA d’épaisseur contrôlé D_{PVA} a été ajoutée entre le wafer et le film fin. Le rôle de cette couche est de contrôler la distance particules-substrat. Une description schématique de ce système avec espaceur est faite en figure VI.10. Pour préparer ces échantillons, nous déposons dans un premier temps la couche de PVA. Puis, pour éviter sa dissolution par l’eau lors de l’ajout de la couche de particule, nous procédons à son recuit thermique à 150°C, sous vide. Par l’évaporation de résiduelle et une légère réorganisation du polymère, le film devient insoluble. Cinq échantillons ont été préparés. L’épaisseur des couches additionnelles (espaceurs) a été déterminée par ellipsométrie avant l’ajout du film de nanoparticules et les densités surfaciques en nanoparticules ont été mesurées par AFM N_{AFM} . Les résultats de ces deux mesures sont reportées dans le tableau VI.2.

Les valeurs de σ_{ext} calculées à partir des courbes de $D \times k$ des différents échantillons sont représentées sur la figure VI.9.a pour les films sans espaceur et à N variable, et sur la figure VI.9.b pour les films à N semblable et à épaisseur d’espaceur variable $D_{espaceur} = D_{Silice} + D_{PVA}$, avec $D_{Silice} = 2,28$ nm . Les valeurs de k ont été déterminées en prenant $D = 15$ nm , de façon arbitraire. Sur toutes les courbes obtenues, on trouve une bande d’absorption au voisinage de la longueur d’onde du plasmon (540 nm). Cependant les amplitudes de cette résonance sont très variables selon les échantillons. En particulier, la

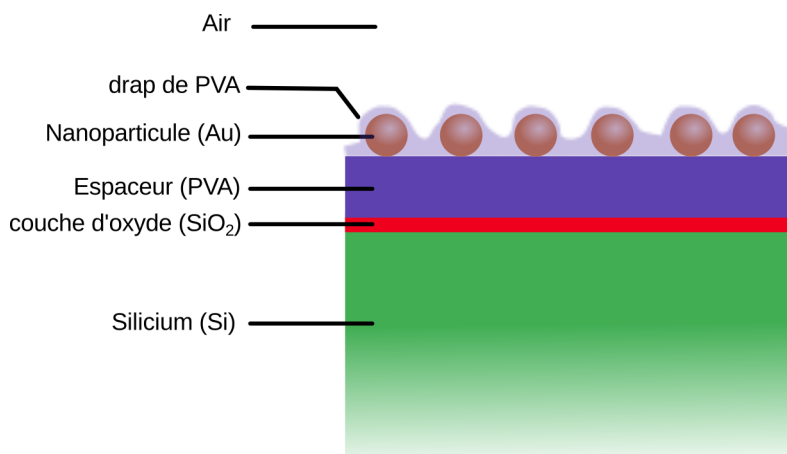


FIGURE VI.10 – Description schématique décrivant la configuration structurale des échantillons préparés avec un espaceur de PVA. L'épaisseur du film de PVA est contrôlée à l'aide de l'étalonnage décrit en section IV.3.3.

série sans espaceur présente des valeurs différant d'un ordre de grandeur. Rien ne permet de prévoir que les sections efficaces d'absorption puissent être aussi différentes alors qu'il s'agit des mêmes particules dans un environnement semblable. Par ailleurs, on calcule la section efficace d'extinction théorique d'une particule d'or de diamètre 14nm dans une matrice de PVA en utilisant l'équation (IV.16). Les paramètres utilisés dans le calcul théorique sont les mêmes que ceux présentés en section IV.2.3, à l'exception de la matrice où nous utilisons ici la fonction NA du PVA trouvée en section IV.3.4. Lorsqu'on compare la section efficace théorique (courbe noire sur les figures VI.9.a et VI.9.b) aux valeurs issues des mesures, on voit qu'elles sont dans l'ensemble beaucoup plus grandes. Deux quantités, qui sont importantes dans la comparaison entre la section théorique et les valeurs mesurées, peuvent comporter des erreurs d'appréciation notables. La première est le comptage des particules par AFM, qui donne la densité surfacique. Malgré l'attention que nous avons portée à ces mesures, la convolution du relief par la pointe, d'une part, et la présence du film de polymère autour des particules, d'autre part, rendent possible une erreur qui peut aller jusqu'à un facteur 2 ou 3, si des petits agrégats sont systématiquement comptés comme une seule particule. La présence de petits agrégats a été mise en évidence dans les films épais (cf chapitre précédent), et pourrait se retrouver également dans les échantillons fins. Par ailleurs, la série sans espaceur à N variable a été réalisée avec des mélanges différents de polymère et de nanoparticules, qui ont généré des films différents, en particulier en terme de quantité de polymère recouvrant les particules. Or l'environnement est important dans la valeur de la section efficace (voir équation (IV.16)), puisque son calcul fait intervenir l'indice du milieu environnant à la puissance 3 : $\varepsilon_m^{3/2} = n^3$. Ainsi, prendre la valeur de l'indice du PVA (par exemple $n = 1,52$ à $\lambda = 600\text{nm}$) au lieu de l'indice de l'air ou de l'indice d'un milieu environnant intermédiaire entre l'air et le polymère ($n=1,25$) peut modifier les valeurs de σ_{ext} d'un facteur pouvant aller jusqu'à 2 ou 3. On pourrait imaginer que cet effet d'environnement variable, éventuellement accentué par des erreurs de comptage des particules, explique l'écart entre les différentes mesures de la série sans espaceur. La série à espaceur variable, en revanche, a été fabriquée avec la même suspension nanoparticules - polymère et donne des résultats essentiellement cohérents entre eux. Ces écarts entre les mesures expérimentales, et entre les mesures et les calculs, nous laissent supposer que les échantillons utilisés ne sont pas de bons systèmes modèles pour l'étude envisagée.

Nom	N_{AFM} (μm^{-2})	D_{PVA} (nm)	$D_{espaceur}$ (nm)
S08P02	396	0	2,28
S08P03	306	3,47	5,75
S08P04	333	9,51	11,79
S08P05	343	11,82	14,10
S08P06	357	18,82	21,10

Tableau VI.2 – Résumé des caractéristiques structurales des échantillons déterminées par AFM pour N_{AFM} et par ellipsométrie pour $D_{espaceur}$.

Conclusions

Nous avons mis en évidence expérimentalement que pour une monocouche de résonateur n et k sont dépendants de l'épaisseur. Ainsi les paramètres invariants du système ne sont plus n et k mais le produit $D \times k$. Si un indice de réfraction doit être défini, il doit l'être pour l'épaisseur des résonateurs. La couche de polymère recouvrant la monocouche de particules pose des problèmes pour définir l'indice de l'environnement des particules. Un système sans polymère permettrait une étude simplifier des propriétés optiques de monocouche. C'est le cas de monocouche de particules déposées par *Layer-by-layer* (LbL) fabriqué au sein de notre équipe par Zhiqiang Zheng.

VI.2 Monocouches de nanoparticules déposées par Layer-by-Layer (LbL)

VI.2.1 Description de la technique de dépôt

Depuis une trentaine d'années, des efforts considérables ont conduit au développement de nouvelles techniques de fonctionnalisation de surface. Tout d'abord introduit par [121] puis développée dans les années 90 par Decher [122], la technique des multicouches polyelectrolytes (appelée layer-by-layer, LbL, en anglais) permet la construction de films multicouches à partir d'un grand nombre de molécules (polymères, colloïdes, protéines, ...) et de surfaces de taille et de nature variées. Le principe de cette technique est de déposer alternativement des composés chargés positivement et négativement sur une surface chargée par des interactions non-covalentes, en particulier électrostatiques. En figure VI.11.a est représentée le processus de déposition par LbL de polymère chargés (polyelectrolytes). Le dépôt de chaque couche par la technique LbL est réalisé en mettant en contact une surface avec un liquide, contenant des molécules capables de s'adsorber sous l'effet d'interactions électrostatiques. Cette mise en contact peut être réalisée soit par trempage [122] soit par pulvérisation [123] (figure VI.11.b). La pulvérisation permet de déposer des films multicouches 50 à 150 fois plus rapidement que le trempage.

Dans ce travail, Zhiqiang Zheng¹, a préparé des films composites de polyélectrolytes et de nanoparticules Turkevich (voir section IV.2.1) par pulvérisation. Il prépare les substrats par un premier dépôt de poly(éthylène imine) (PEI), qui permet de former un "tapis" chargé positivement. Le rôle de ce tapis est de préparer le substrat à l'absorption successive des couches négatives et positives de polyélectrolytes ou bien de particules. Le système de polyélectrolytes choisi est le poly(Styrène Sulfonate) (PSS), chargé

1. post-doctorant au sein de l'équipe CAAM du CRPP (Bordeaux, France)

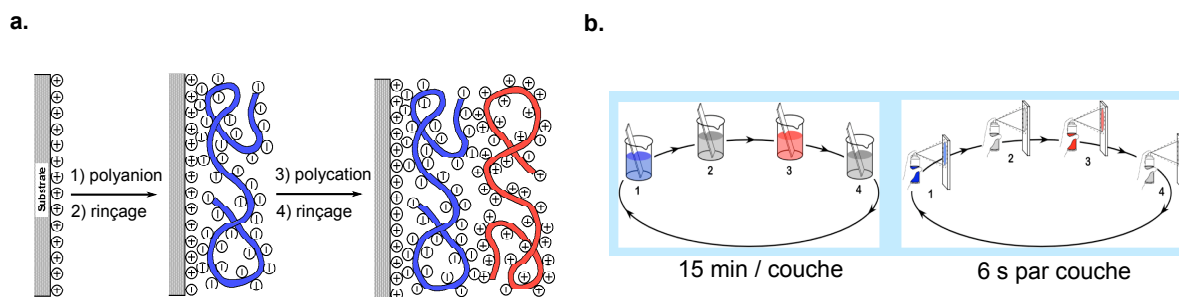


FIGURE VI.11 – a. Principe de formation de monocouche de polyélectrolyte par Layer-by-Layer (LbL). b. représentation des deux techniques de dépôt : par trempage (à gauche) et par pulvérisation (à droite).

négativement, et le poly(allylamine hydrochloride) (PAH) chargé positivement. Les nanoparticules sont issues d'une synthèse Turkevich et sont chargées négativement par la présence du ligand citrate.

Le protocole de fabrication élaboré par Zhiqiang Zheng se déroule en 4 étapes :

1. Préparation des substrats : Les substrats sont laissés dans une solution à volume paritaire de méthanol et acide chlorhydrique pendant 30 min. Ils sont alors trempés dans une solution d'acide sulfurique concentré pendant une nuit minimum. Ils ne sont sortis de la solution que pour être utilisés directement.
2. Fabrication du tapis de PEI : les substrats sont trempés dans une solution à 3 mmol.L^{-1} de PEI pendant 5 min puis rincés abondamment à la pissette d'eau désionisée. A la fin de cette opération le substrat est positionné à la verticale, en préparation de l'étape de pulvérisation.
3. Déposition de la bicouche PSS/PAH : Dans un premier temps des solutions de PSS et de PAH sont préparées à 3 mmol.L^{-1} dans une solution de NaCl à 1 mol.L^{-1} . Dans un deuxième temps, on pulvérise la solution de PSS sur le substrat pendant 5 s suivis de 15 s repos, puis on pulvérise une solution de NaCl pendant 5 s suivis de 15 s de repos. La couche de PSS est alors formée. Pour terminer la construction de la bicouche, il est pulvérisé la solution de PAH de la même manière que celle de PSS. Le cycle de pulvérisation PSS/PAH est recommencé n fois pour augmenter l'épaisseur.
4. Déposition d'une monocouche de nanoparticules : on pulvérise la suspension de nanoparticules sur le substrat pendant 5 s suivis de 15 s repos, puis on pulvérise une solution d'eau pendant 5 s suivis de 15 s de repos. Cette opération est recommencée m fois pour augmenter la densité en nanoparticules.

Les échantillons finaux possèdent la structure montrée sur la figure VI.14. Elle consiste en une monocouche de nanoparticules déposée sur un espaceur avec le substrat. L'espaceur est constitué d'une couche d'oxyde de silicium (SiO_2), d'une couche de PEI et de bicouches $[\text{PSS-AH}]_n$. En ajustant le nombre de bicouches, on ajuste l'épaisseur de l'espaceur. Par ailleurs, l'espaceur possède une épaisseur minimal dû à la couche d'oxyde et de PEI. Une série de 4 échantillons est fabriquée avec les paramètres n et m reportés dans le tableau VI.3.

VI.2.2 Description structurale

L'étude structurale a été réalisée par AFM. Durant sa thèse, Zhiqiang Zheng a montré que la surface de couche de PEI et des bicouches PSS/PAH sont planes et de rugosité très faible. Dans ce travail, il

Nom	[PS-PAAH] _n	N _{AFM} (μm ⁻²)	D _{espaceur} (nm)
ZZ1	0	237	3, 7
ZZ2	1	312	6, 5
ZZ3	3	352	13
ZZ4	3	386	20, 7

Tableau VI.3 – Résumé des caractéristiques structurales des échantillons LBL déterminées par AFM pour N_{AFM} et par ellipsométrie pour D_{espaceur}.

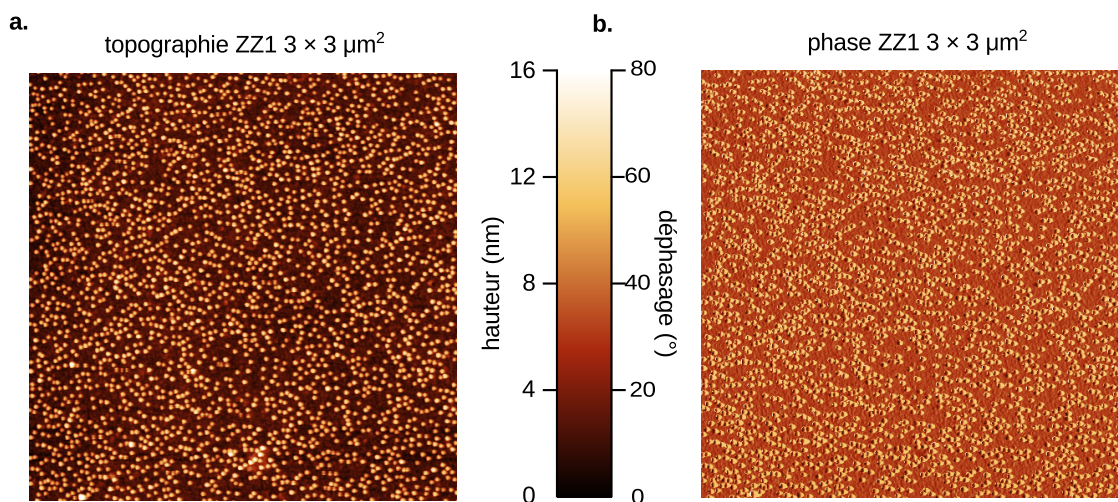


FIGURE VI.12 – Images AFM $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ de l'échantillon ZZ1. a. topographie ; b. phase.

a étudié uniquement les monocouches de nanoparticules. Sur la figure VI.12 sont montrées les images AFM de l'échantillon ZZ3. Que ce soit sur l'image de topographie ou de phase, on y distingue parfaitement les particules les unes des autres ce qui permet de les compter sans ambiguïté. Pour cet échantillon (ZZ3), où les particules sont déposées sur trois bicouches de PSS-PAH, la densité surfacique en nanoparticules d'or est de $352 \mu\text{m}^2$. Pour l'autre échantillon sur PSS-PAH, le ZZ2, une densité similaire est trouvée tandis que pour l'échantillon de particules sur tapis de PEI, la densité est bien plus faible. Une étude structurale plus approfondie de ce système a été menée par Zhiqiang Zheng (non montrée ici). Elle a montré que les nanoparticules s'enfonçaient d'environ $1/3$ dans la bicouche de PSS-PAH et qu'aucun enfoncement n'a été constaté pour les particules sur tapis de PEI. Maintenant que les échantillons ont été étudiés structurellement, on étudie leurs propriétés optiques.

VI.2.3 Etude optique par ellipsométrie

On détermine dans un premier temps les propriétés optiques des couches sous-jacentes à la couche de nanoparticules. Pour ce faire, on fait une mesure ellipsométrique à chaque ajout d'une couche et on ajuste les mesures avec les modèles appropriés pour déterminer les propriétés optiques et l'épaisseur de la couche. La mesure des couches sans or est faite en configuration II (voir section III.2.5), dans une gamme spectrale comprise entre 260 nm et 2066 nm avec un pas de 10 nm, un temps d'intégration court de 200 ms et à trois angles d'incidence différents 50° , 60° et 70° .

– Pour le wafer de silicium (silicium + oxyde de silicium), on utilise les mêmes données des proprié-

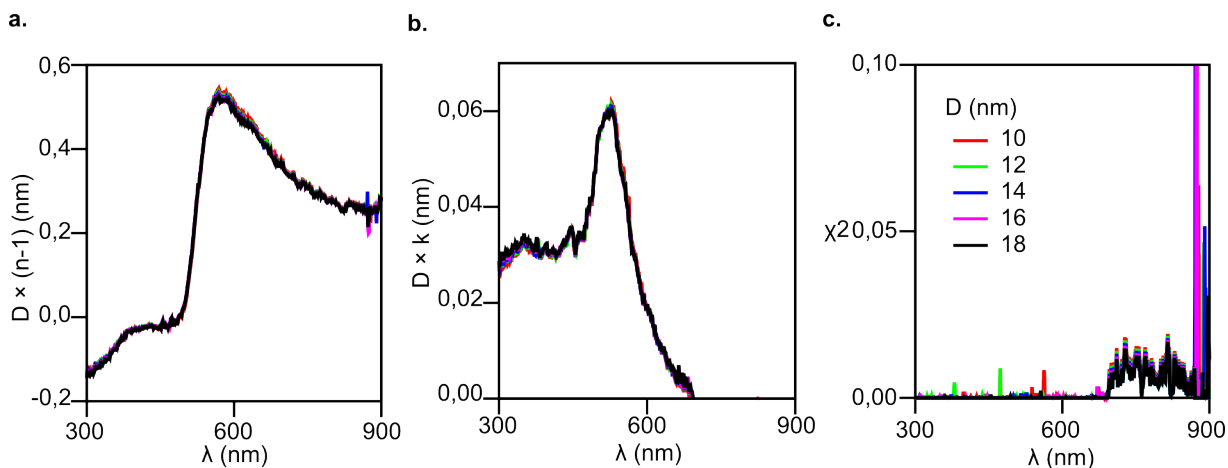


FIGURE VI.13 – a. Produit $D \times (n - 1)$ de l'échantillon ZZ1 pour des $D \in [10; 18]$ nm. b. Produit $D \times k$ de l'échantillon ZZ1 pour des $D \in [10; 18]$ nm. c. χ^2 des inversions ellipsométrique pour des $D \in [10; 18]$ nm.

tés optiques que nous avons déjà utilisées précédemment pour l'autre système (référence Horiba Scientific). On mesure également l'épaisseur de la couche de silice, (D_{SiO_2}) trouvée égale à 2,42 nm pour tous échantillons.

- Les propriétés optiques de la couche de PEI sont modélisées par un modèle New Amorphous (voir section II.1.4.a et équation (II.30)). Les paramètres de la fonction NA pour le PEI sont : $n_\infty = 1,5564950$, $\omega_g = 3,1031980$ eV, $A = 0,0116306$, $\omega_0 = 5,0217720$ eV et $\Gamma = 0,5305710$ eV. L'épaisseur de PEI pour tous les échantillons est de $D_{\text{PEI}} = 1,26$ nm.
- Les propriétés optiques du PSS-PAH sont modélisées par un modèle New Amorphous. Les paramètres de la fonction NA pour le PSS-PAH sont : $n_\infty = 1,556$, $\omega_g = 3,103$ eV, $A = 0,016$, $\omega_0 = 5,021$ eV et $\Gamma = 0,53$ eV. L'épaisseur de PSS-PAH est donnée dans le tableau VI.3 pour chaque échantillon.

En utilisant ces résultats, on construit le modèle ellipsométrique présenté sur la figure VI.14.a qui est celui qu'on considère pour l'analyse des échantillons LbL. La mesure ellipsométrique des couches d'or est faite en configuration II, dans une gamme spectrale comprise entre 260 nm et 2066 nm avec un pas de 1 nm, un temps d'intégration long de 2000 ms et à deux angles d'incidences différents 55° et 75° . Pour chacun des échantillons, on procède aux inversions point-par-point. Un exemple de résultat d'inversions est donnée sur la figure VI.13 pour l'échantillon ZZ3. On pratique 5 inversions, en utilisant 5 épaisseurs différentes : 10, 12, 14, 16, et 18 nm. Les résultats montrent que du point de vue de χ^2 (VI.13.c), toutes les inversions sont équivalentes, ce qui vient confirmer l'observation déjà faite en section VI.1.3.a. De plus, les valeurs de χ^2 sont très proche de zéro, indiquant que l'inversion est excellente. Sur la figure VI.13 sont reportés les tracés des produits $D \times (n - 1)$ et $D \times k$ en fonction λ . Ils sont tous équivalents, ce qui est conforme à ce qui a été montré précédemment (voir section VI.1.3.a). Il n'y a pas d'épaisseur spécifique pour une monocouche de nanoparticules.

Parmi les inversions point-par-point que nous avons pratiquées, nous avons dû changer de protocole d'analyse pour l'échantillon ZZ4. Cet échantillon correspond à une monocouche de particules sur un espaceur de 1 couche de PEI et 6 couches de PSSPAH. L'inversion point-par-point de la mesure faite sur l'échantillon avec monocouche d'or, a donné de très mauvais résultats. D'une part, l'indice de réfraction est négatif dans toute la gamme du spectre, ce qui est un résultat aberrant. D'autre part, l'indice

d'absorption est nul dans la partie UV, ce qui est un autre résultat aberrant. La cause de ces résultats aberrants vient d'une mauvaise prise en considération de l'épaisseur de l'espaceur. Cette épaisseur avait été préalablement mesurée avant l'ajout de la monocouche de particules. En AFM, Zhiqiang Zheng a mesuré que les particules s'enfoncent d'environ un tiers de leur taille dans la bicouche de PSS-PAH. On a choisi de diminuer l'épaisseur de cette couche de 4 nm dans le modèle ellipsométrique. Le résultat de l'inversion point-par-point devient alors acceptable.

Pour étudier les propriétés optiques des nanoparticules, on calcule les sections efficaces d'extinctions expérimentales σ_{ext} en utilisant l'équation VI.3. Pour ces calculs, on utilise le nombre de particules N_s déterminées par AFM et une épaisseur de 15 nm.

Dans un premier temps, on s'est intéressé aux 3 échantillons de monocouches sur bicouches de PSS-PAH (ZZ2, ZZ3 et ZZ4). Les résultats des sections efficaces expérimentales sont montrés sur la figure VI.13.b. Les trois courbes se surposent dans la quasi-totalité de la gamme spectrale. On note quelques différences minimales dans la partie UV. Elles montrent une résonance plasmon à $\lambda_{\text{plasmon}} = 522$ nm. Sur la figure VI.13.b ces résultats, sont comparés ces résultats à la section efficace d'extinction théorique (ligne pleine noire). Comme Giessen et al [124] sur un système d'îlot, ou bien encore Kooij et al. [70] sur un système plus similaire au nôtre, on considère que l'environnement des particules est de l'air et donc $n_0 = 1$.

Les valeurs théorique et expérimentales se superposent ce qui vient confirmer les résultats des décomptes des particules par AFM. On notera toutefois que l'amplitude de la résonance de plasmon est plus importante expérimentalement que théoriquement. La largeur du pic de résonance est également plus large expérimentalement que théoriquement.

Comme expliqué dans la section II.2.3, un substrat sur lequel est posé une particule va générer un dipôle image lorsqu'il est soumis à un champ électrique. La conséquence est la modification de la réponse optique de la particule. Pour prendre en compte cet effet, on utilise les équations (II.47) et (II.49) pour calculer la polarisabilité totale de la particule, qui est fonction des polarisabilités parallèle et perpendiculaire au substrat de la particule.

$$\alpha_{\text{eff}}^{\text{total}} = \frac{2 \cdot \alpha_{\text{eff}}^{\parallel} + \alpha_{\text{eff}}^{\perp}}{3}. \quad (\text{VI.4})$$

Cette polarisabilité dépend des propriétés optiques du substrat ε_s , de l'environnement ε_m , du matériau de la particule ε_m ainsi que de la distance particules-substrat. En utilisant l'équation (VI.4), on calcule la section efficace d'extinction $\sigma_{\text{ext}}^{\text{substrat}}$ prenant en compte l'effet du substrat pour une distance égale à 3,7 nm ce qui correspond à l'espaceur minimum de notre système. Sur la figure VI.14 est tracé $\sigma_{\text{ext}}^{\text{substrat}}$ pour $n_0 = 1$ et $n_0 = 1,19$. L'effet du substrat est d'augmenter le niveau global de la section efficace d'extinction. Comme montré sur la figure VI.14.b, cet effet ne permet pas d'ajuster les valeurs expérimentales : la contribution de cet effet à la section efficace est trop faible pour être décelable.

Dans un second temps nous nous sommes intéressés à l'échantillon ZZ1, qui est une monocouche de particules posées sur un tapis de PEI ultramine ($D_{\text{PEI}} = 1,5$ nm). Sur la figure VI.15 est montré la section efficace d'extinction expérimentale $\sigma_{\text{ext}}^{\text{exp}}$ (courbe rouge sur la figure VI.15). $\sigma_{\text{ext}}^{\text{exp}}$ a une amplitude de résonance plasmon beaucoup plus grande que la section efficace d'extinction théorique $\sigma_{\text{ext}}^{\text{theo}}$ d'une particule avec un environnement composé d'air. En ajustant l'indice de réfraction du milieu à $n_0 = 1,19$, la section efficace d'extinction théorique $\sigma_{\text{ext}}^{\text{theo}}$ représente bien $\sigma_{\text{ext}}^{\text{exp}}$ dans toute la gamme spectrale. On

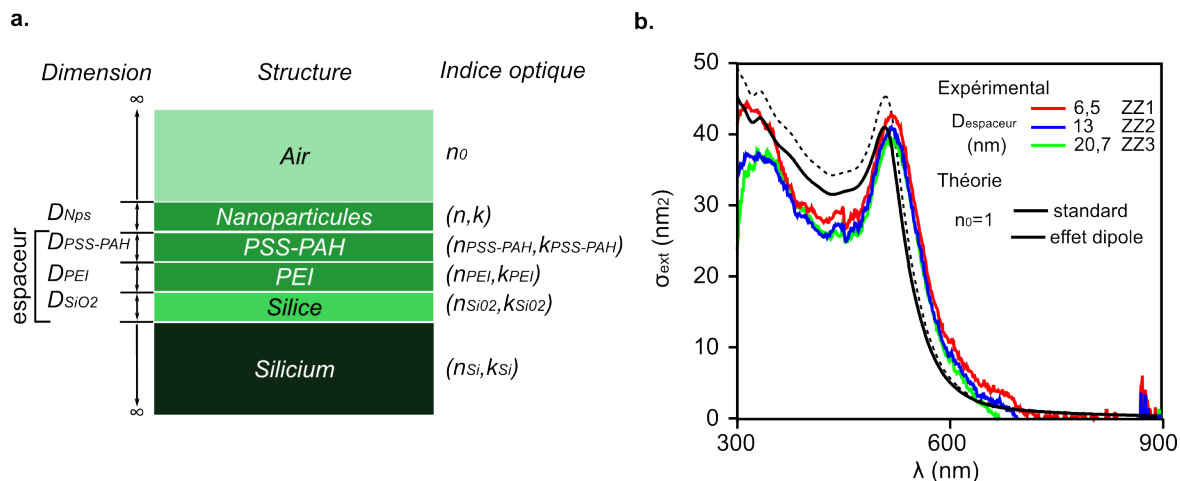


FIGURE VI.14 – a. Modèle ellipsométrique utilisé lors des inversion point-par-point. L'épaisseur de l'ensemble espaceur D_{espaceur} est la variable entre chaque échantillon. b. Section efficace d'extinction expérimental pour des monocouches avec espaceur de 6,5, 13 et 20,7, comparé à la section efficace d'extinction théorique pour $n_0 = 1$ avec et sans prise en compte de l'effet du substrat.

notera toutefois que la résonance expérimentale est plus large que la théorique, et que la partie dans l'UV en dessous de 350nm, n'est toujours pas bien ajustée. Cette valeur $n_0 = 1,19$, choisie pour ajuster les valeurs théoriques et expérimentales de σ_{ext} , semble raisonnable pour décrire l'environnement des particules, puisqu'elle est intermédiaire entre l'indice de réfraction de l'air $n_{\text{air}} = 1$ et l'indice de réfraction du polymère $n_{\text{pol}} = 1,6$. Dans la littérature, on retrouve également un exemple d'utilisation d'un indice intermédiaire pour modéliser les propriétés optiques de nanoparticules [125, 126]. En utilisant le même système que nous avons cité dans le paragraphe précédent, on choisit de prendre un indice intermédiaire. Il apparaît que la question de l'indice environnant n'est pas un élément fixe de l'interprétation de ce genre de système. Il est difficile de comprendre pourquoi dans deux situations, pas si éloignées l'une de l'autre, il est préférable de choisir dans l'une l'indice de l'air et dans l'autre un indice intermédiaire. Cela reste une question ouverte.

Conclusions

Deux systèmes de monocouches de particules déposées sur un substrat ont été étudiés : le premier est obtenu au dépôt par spin-coating d'un mélange de polymère et de particules, et le second est obtenu par dépôt via une technique couche-par-couche (*layer-by-layer*, LbL). Ces systèmes ont été caractérisés structuralement par AFM, apportant la confirmation qu'on avait bien à faire à des monocouches de nanoparticules. Dans la mesure où les particules pouvaient être distinguées individuellement, l'AFM nous a permis de décompter leur nombre par unité de surface N_s pour chaque échantillon.

Des mesures ellipsométriques ont également été menées, suivies d'inversions point-par-point pour extraire les caractéristiques structurales et optiques des monocouches. Nous avons démontré qu'il n'était pas possible de déterminer par ellipsométrie une épaisseur pour ces monocouches, toutes les épaisseurs trouvées dans une certaine gamme étant strictement équivalentes du point de vue de la qualité des ajustements. Un choix arbitraire que nous proposons pour l'épaisseur est le diamètre des nanoparticules. On trouve alors que les constantes optiques n et k dépendent intrinsèquement de ce choix d'épaisseur, in-

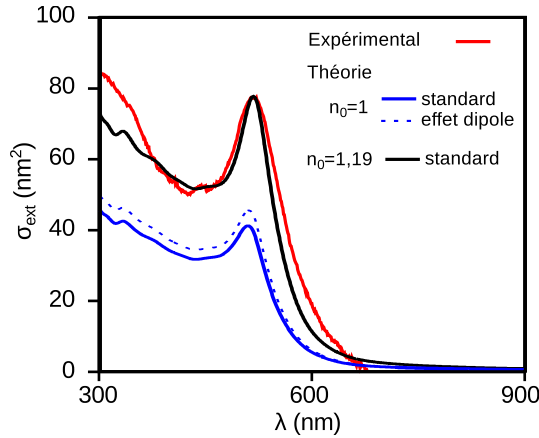


FIGURE VI.15 – Sections efficace d’extinction expérimentales d’une monocouche sur PEI ($D_{\text{espaceur}} = 3,7 \text{ nm}$) comparé aux modèles théoriques pour une particules dans un environnement d’indice pour $n_0 = 1$ avec et sans effet du substrat, et pour $n_0 = 1,19$.

diquant que ces quantités ne sont pas adaptées pour décrire la réponse optique de monocouches. Nous démontrons que les paramètres optiques invariants du système sont en réalité le produit de l’épaisseur D choisie par l’indice d’absorption k qui lui correspond : pour tous les choix possibles de D (dans une certaine gamme), on trouve $D \times k = \text{constante}$, où la constante est proportionnelle à la section efficace d’extinction et à la densité surfacique des particules ; ainsi que le produit $D \times (n - 1)$ pour les monocouches obtenues selon la seconde méthode.

Nous avons ensuite cherché à déterminer cette section efficace, à partir de l’indice d’absorption k . Dans le cas du premier type de système, nous trouvons que l’allure générale de la section efficace extraite des données expérimentales est tout à fait similaire à celle issue du calcul théorique, mais sa valeur est environ 5 fois plus grande. Au moins deux facteurs peuvent a priori être invoqués pour expliquer ce désaccord : une imprécision dans le décompte en AFM liée à la présence d’un certain nombre de clusters sur la surface, regroupant un petit nombre de particules, ainsi que l’effet d’une imprécision sur l’indice environnant effectivement vu par les particules. On peut également envisager que des effets de couplage entre particules dans les clusters, peuvent également modifier fortement les valeurs des sections efficaces. Nous avons procédé aux mêmes types d’analyse sur les échantillons du deuxième type, fabriqués au sein du laboratoire par Zhiqiang Zheng par un procédé LbL, pour lesquels les particules sont aisées à distinguer individuellement en AFM, rendant le décompte de particules beaucoup plus fiable. Dans le cas de la présence d’un espaceur de 6,5 nm, 13 nm et 23,7 nm entre la monocouche et le substrat de silicium, on trouve que la section efficace extraite des données d’ellipsométrie est en bon accord avec la section efficace attendue théoriquement, en prenant de l’air comme milieu environnant les particules ($n = 1$). En revanche, dans le cas du plus petit espaceur de 3,7 nm (correspond à la couche de silice native sur le wafer plus une couche d’apprêt de PEI), la section efficace issue des données expérimentales n’est ajustée que si l’on suppose que le milieu environnant les particules est mixte, avec un indice de 1,19, intermédiaire entre l’air, et le PEI ou la silice d’autre part. Si d’autres exemples d’ajustement utilisant des milieux mixtes existent dans la littérature, il reste à comprendre d’un point de vue électromagnétique pourquoi il ne doit être introduit que lorsque la particule est suffisamment proche du substrat, comme semblent l’indiquer nos résultats.

Nous concluons de ces études sur les systèmes bidimensionnels que la notion de milieu effectif ne s’ap-

plique pas aux monocouches et doit ainsi être évitée dans l'analyse des données ellipsométriques sur des systèmes de particules en monocouches, car la valeur de l'indice optique ne peut pas être déterminée de façon non-ambigüe. La notion de section efficace d'extinction est en revanche pleinement pertinente. Nous montrons que la section efficace est cependant soumise à des effets complexes d'interface avec le substrat (formation de dipôles images au sein de ce dernier) et, plus généralement, qu'elle est très sensible à la nature du milieu dans l'environnement très proche (nanométrique) des particules. Nos résultats indiquent que l'effet de ce dernier domine en réalité largement la réponse optique et ne permet pas de distinguer un quelconque effet des dipôles images dans le substrat.

Conclusion générale

Nos travaux de thèse ont été consacrés à la fabrication et à l'étude des propriétés optiques d'un système de films de polymère et de nanoparticules d'or, dans lesquels l'épaisseur et la fraction volumique en or sont contrôlées. Nous avons plusieurs objectifs : (i) mettre en évidence et comprendre, dans le cas de films épais (tridimensionnels) ou minces (bidimensionnels), la relation entre la structure nanoscopique et les propriétés optiques du matériau obtenu ; (ii) étudier dans quelle mesure les notions de milieu effectif et les modèles de type Maxwell-Garnett étaient applicables ; (iii) obtenir un matériau composite suffisamment dense en nanoparticules pour que soient engendrées de fortes variations de l'indice optique autour de la résonance plasmonique, et obtenir ainsi des milieux de permittivité électrique contrôlée.

Synthèse des travaux et résultats obtenus

Nous avons commencé par synthétiser les nanoparticules d'or par voie chimique. Leur diamètre, déterminé par diffusion des rayons X aux petits angles et confirmé par microscopie électronique en transmission (TEM), est de 13,8 nm avec une polydispersité gaussienne de largeur 1,5 nm. Par des mesures de spectrophotométrie en transmission des suspensions de particules, nous avons déterminé la section efficace d'extinction $\sigma_{\text{ext}}^{\text{exp}}$ des particules dans l'eau. Par un ajustement de la section efficace d'extinction théorique $\sigma_{\text{ext}}^{\text{theo}}$ à ces données expérimentales dans la partie UV du spectre, nous avons pu vérifier que la quantité d'or était bien conforme à ce qui était attendu dans l'hypothèse d'une réduction totale du sel d'or utilisé lors de la synthèse par le citrate. L'extraction de la section efficace $\sigma_{\text{ext}}^{\text{exp}}$ à partir de la transmission des solutions nous a également permis d'estimer la réduction du libre parcours moyen des électrons par rapport à sa valeur dans l'or massif, due à la petite taille des particules qui engendre des collisions additionnelles sur la surface de ces dernières [113, 112]. Nous avons modifié en conséquence la fonction de dispersion de l'or massif mesurée par Johnson et Christy [86], en introduisant un taux de collision additionnel dans la partie décrite par le modèle de Drude.

Nous avons ensuite étudié le polymère seul (poly (alcool vinylique), ou PVA) sous forme de films minces, obtenus par un procédé de spin-coating. L'étude par microscopie à force atomique a montré que la surface en était plane, avec une très faible rugosité $R_q < 3\text{\AA}$. Nous avons ensuite caractérisé les propriétés optiques du PVA par ellipsométrie spectroscopique, en ajustant les données à l'aide d'un modèle de Forouhi-Bloomer dans la gamme spectrale [260; 2060] nm, et avons également validé la mesure de l'épaisseur des films par ellipsométrie. Nous avons ainsi pu établir un étalonnage de l'épaisseur finale des films de polymère D_{PVA} obtenue en fonction de la fraction massique en polymère $\alpha_{m,\text{pol}}$ dans la solution spin-coatée. Passant ensuite à la fabrication de films composites de polymère et de nanoparticules d'or, et tirant profit de cet étalonnage sur les films de PVA seul, nous avons établi que les contraintes liées à notre procédé de fabrication par spin-coating induisait une relation entre la fraction volumique en particules finale dans le film (f_{nominal}) et l'épaisseur du film obtenu (D) : les films sont d'autant plus minces qu'ils sont chargés. Nous pouvons ainsi fabriquer deux catégories d'échantillons : des films fins et denses en particules, tendant vers la monocouche de particules, et des films épais et peu denses en particules, tendant vers des systèmes tridimensionnels. Nous avons ensuite étudié ces deux catégories de systèmes séparément.

Les systèmes de films nanocomposites tridimensionnels étudiés avaient des épaisseurs D comprises entre 40 nm et 150 nm, et des f_{nominal} compris entre 0,01 et 0,05. Leurs rugosités de surface, mesurées

par AFM, augmentent avec la quantité de particules, mais restent toujours inférieures au nanomètre. Sur un certain nombre d'échantillons, les épaisseurs de film ont été mesurées à la fois en réflectivité des rayons X et en ellipsométrie, avec des résultats très proches. L'étude optique des films a été menée par spectrophotométrie, nous apportant uniquement des informations qualitatives (présence de la bande plasmon des particules, présence probable d'agrégation) et par ellipsométrie, ce qui nous a donné accès aux indices optiques et à la fonction de dispersion des films $n(\omega)$, $k(\omega)$ et $\varepsilon(\omega)$. Pour extraire ces grandeurs optiques des mesures ellipsométriques, on a utilisé la méthode de l'inversion point-par-point des mesures faites à angle variable. Pour cela, nous avons au préalable déterminé l'épaisseur des films en ajustant un modèle de Maxwell-Garnett dans la partie UV du spectre ([260; 450] nm où seule la quantité d'or totale intervient), que nous avons ensuite introduit dans la procédure inversion point-par-point. Les films composites obtenus montrent une nette résonance plasmon qui s'intensifie quand la fraction volumique en or du film augmente. La loi de mélange de Maxwell-Garnett (MG) permet de décrire l'allure générale des indices optiques des films composites, et permet aussi d'en déterminer le contenu réel en or par un ajustement de la partie UV du spectre. Toutefois, la description par le modèle de MG dans la région de la résonance plasmonique est mauvaise, l'amplitude à la résonance étant systématiquement surestimée par le modèle, même en tenant compte de l'effet du confinement des électrons ou de la polydispersité en taille des particules due à la synthèse chimique. Nous avons alors fait l'hypothèse de la présence dans le système de nanoagrégats de particules, suffisamment proches pour engendrer des couplages électromagnétiques (mais pas forcément matériellement en contact) et un élargissement de la bande plasmon du matériau. Nous représentons l'effet de ces nanoagrégats en supposant une distribution continue de particules ellipsoïdales équivalentes qui a été introduite dans le modèle de MG par O. Merchiers, post-doctorant au CRPP ; on obtient ainsi une modélisation dont les paramètres sont la fraction volumique totale en or et le paramètre C , déterminant la largeur de la distribution, qui permet d'ajuster de manière très satisfaisante les données expérimentales. Nous observons que la largeur de la distribution à considérer s'accroît avec l'augmentation de la quantité d'or, ce qui démontre un effet significatif de la densité en or sur la formation des nanoagrégats. Il est à noter que cette description ne doit pas être considérée dans le sens littéral d'une modélisation d'agrégats matériels de tailles et de formes précisément dictées par la distribution ellipsoïdale choisie, mais davantage comme une représentation électromagnétique *ad hoc* permettant de traduire les couplages entre particules proches dans le système et les modifications résultantes de leur résonance plasmonique.

Pour augmenter significativement les fractions volumiques atteintes dans nos systèmes tridimensionnels, nous avons fabriqué une série d'échantillons préparés par dépôts successifs par spin-coating de monocouches denses sur un même substrat. Nous avons ainsi obtenu des films multicouches tridimensionnels de fraction volumique atteignant 30%. La topographie de surface observée par AFM montre une rugosité faible, avec R_q inférieur au nanomètre. L'extraction de l'indice optique à partir des mesures ellipsométriques montre de très fortes variations autour de la résonance, avec des amplitudes Δn de l'ordre de 2 unités. La résonance plasmon est cependant fortement élargie vers les grandes longueurs d'onde, et cet élargissement augmente avec le nombre de couches dans le matériau. Les permittivités électriques extraites donnent, pour les échantillons autour de 20% en fraction volumique, des valeurs proches de zéro autour de la résonance, et pour l'échantillon à 30%, des valeurs négatives. Ces résultats extrêmement intéressants répondent à un des objectifs initiaux de ce travail de thèse, qui était d'être capable de moduler fortement la permittivité d'un film composite en jouant sur sa composition, et encouragent ainsi à poursuivre l'investigation des systèmes multicouches.

Nous nous sommes également intéressé à la situation très différente des films de monocouches de

particules déposées sur un substrat. Les échantillons fabriqués suivant notre méthode consistent en des monocouches de nanoparticules recouvertes d'un drap de polymère. Le milieu environnant des particules est un mélange de PVA et d'air. Nous avons procédé à des comptages du nombre de particules par unité de surface par AFM, mais la convolution de forme créée par le drap de polymère ainsi que la présence dans certains cas de nanoagrégats rend ce décompte des particules individuelles difficile. L'ellipsométrie a ensuite été utilisée pour déterminer les propriétés optiques. Nous montrons que, contrairement aux films tridimensionnels, il n'est pas possible de déterminer de manière non-ambigüe une épaisseur pour un tel système : en effet, on a procédé à des inversions point-par-point pour différentes épaisseurs de films, comprises dans une gamme de [10; 20] nm encadrant le diamètre des particules. Pour un même échantillon, les qualités des inversions, telle qu'on peut en juger par la valeur du paramètre d'inversion χ^2 , sont exactement identiques pour tous les choix d'épaisseurs (à l'opposé des films tridimensionnels, pour lesquels une telle indétermination ne se rencontre jamais). Ceci rejoint le fait qu'il est conceptuellement impossible de définir une épaisseur physique non-ambigüe pour une monocouche. Nous avons ainsi le choix arbitraire de prendre le diamètre des particules comme définition de l'épaisseur de la monocouche. Cependant, les indices n et k que l'on extrait des données deviennent alors dépendants de ce choix et ne sont donc plus les paramètres optiques invariants du système : nous en déduisons que la notion de milieu effectif doit être abandonnée dans le cas des monocouches. En revanche, nous avons montré sur nos données que les produits $D \times k$ et $D \times (n - 1)$ sont des paramètres invariants du système pour tous les choix d'épaisseurs dans la gamme précitée ; dans le cas de $D \times k$ ceci s'explique par le fait que ce produit est proportionnel à la section efficace d'extinction et à la densité surfacique en nanoparticules, qui sont les grandeurs physiques caractéristiques du système. Nous nous sommes alors naturellement intéressés à la détermination de cette section efficace, $\sigma_{\text{ext}}^{\text{exp}}$, à partir des résultats des inversions point-par-point. En confrontant ces valeurs expérimentales aux valeurs théoriques attendues, $\sigma_{\text{ext}}^{\text{theo}}$, nous avons constaté que si l'allure spectrale générale des courbes était la même, les valeurs des premières étaient environ cinq plus élevées. Nous pouvons voir dans ce désaccord l'effet possible d'au moins deux facteurs : des erreurs de décompte de particules, pour les raisons déjà exposées, ainsi que des effets de couplage entre particules proches dans les nanoagrégats.

Nous nous sommes alors tournés vers un système de monocouches de particules différent, fabriqué par Z. Zheng, post-doctorant au CRPP, par une méthode de dépôt couche par couche (LbL). Cette méthode de fabrication permet de contrôler la distance entre les particules et le substrat en ajustant le nombre de sous-couches de polymère polyelectrolyte déposées sous la monocouche (que nous appelons espaceur). Dans le cas de ce système, les particules sont posées sur un tapis de polymère et leur environnement est composé principalement d'air. L'observation par AFM a montré des particules se distinguant individuellement, permettant ainsi un décompte très fiable de leur nombre. Comme précédemment, des mesures ellipsométriques suivies d'inversions point-par-point des données ont été faites, et des valeurs de la section efficace $\sigma_{\text{ext}}^{\text{exp}}$ en ont été extraites. Pour les échantillons dont l'espaceur a une épaisseur d'au moins 6 nm, nous avons trouvé que ces valeurs expérimentales sont très proches des valeurs théoriques, en supposant que le milieu environnant les particules est de l'air. Par contraste, pour l'échantillon dont l'espaceur est le plus mince (environ 3 nm), les valeurs théoriques ne s'ajustent aux valeurs expérimentales qu'en supposant la particule entourée d'un milieu d'indice $n = 1,19$, valeur intermédiaire entre l'air et le polymère sous-jacent. Ces résultats montrent que, dans les systèmes bidimensionnels, la section efficace, quantité optique pertinente pour l'analyse, est soumise à des effets complexes d'interface avec le substrat (dans lequel se forment des dipôles images) et qu'elle est également très sensible à la nature du milieu dans l'environnement très proche (nanométrique) des particules. Nous avons trouvé

que ce dernier effet domine largement la réponse optique, de sorte qu'il ne nous a pas été possible de distinguer un quelconque effet lié aux dipôles images dans le substrat.

Conclusions et perspectives

En conclusion, nos travaux de thèse ont permis de montrer qu'on pouvait effectivement moduler la réponse optique d'un milieu nanocomposite en fonction de sa densité en particules métalliques, en particulier pour les systèmes dont les fractions volumiques atteignent plusieurs dizaines de pourcents, et obtenir ainsi des milieux de permittivité nulle ou négative dans certaines gammes de fréquence autour de la résonance plasmonique. Il est apparu que même un système en apparence aussi simple qu'un ensemble de particules sphériques dispersées aléatoirement dans un milieu-hôte isotrope pouvait requérir une analyse non triviale des mesures obtenues en ellipsométrie.

Dans le cas de milieux nanocomposites tridimensionnels, nous avons montré qu'une analyse pertinente par ellipsométrie était bien possible, et que l'approche par milieu effectif est tout à fait justifiée. Dans le cas de structures bidimensionnelles, nous avons montré que la notion de milieu effectif ne s'applique plus, et qu'il est impossible de déterminer de manière non-ambigüe une épaisseur en ellipsométrie. Il faut alors se tourner vers des quantités optiques plus fondamentales comme la section efficace pour l'analyse, mais en raison de la bidimensionnalité du système, celle-ci est très sensible aux effets d'interface autour des particules, en premier lieu si le milieu environnant à courte distance comprend plusieurs matériaux d'indices différents, et/ou un substrat capable de se polariser et de former des charges images.

Les perspectives de ce travail sont nombreuses et plusieurs extensions sont imaginables en complexifiant les nanocomposites étudiés. Un premier axe de travail pourrait ainsi être l'étude de nanoparticules présentant des résonances plus complexes, par exemple des cylindres métalliques, ou encore des particules cœur-écorce (dont la résonance est ajustable lorsque la coquille est métallique et le cœur diélectrique). L'autre axe de travail pourrait porter sur la complexification du milieu-hôte, qui en s'auto-organisant pourrait servir de "patron" pour organiser les particules (par exemple, avec un système de copolymères diblocs) ou bien pour les aligner. De toute évidence, de telles modifications auraient des répercussions extrêmement intéressantes sur l'analyse ellipsométrique ainsi que sur l'applicabilité du concept de milieu effectif.

Dans le contexte des métamatériaux nanostructurés, des nanoparticules présentant des résonances optiques conçues spécifiquement (émergence d'un dipôle magnétique, par exemple) devront être introduites. Pour mettre en évidence le lien entre une telle nanostructure et les propriétés optiques inhabituelles qui en seraient attendues, une difficulté non-négligeable sera alors de comprendre quelle sera la signature de "méta-propriétés" comme une perméabilité magnétique relative différente de l'unité, dans le cadre de mesures ellipsométriques.

Bibliographie

- [1] M. Faraday, "The bakerian lecture : Experimental relations of gold (and other metals) to light," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. 147, pp. 145–181, 1857.
- [2] F. Kirchner and R. Zsigmondy, "The causes of the color changes of gold-gelatine compounds," *Annalen der Physik*, vol. 15, no. 13, pp. 573–595, 1904.
- [3] J. C. M. Garnett, "Colours in metal glasses and in metallic films," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character*, vol. 203, no. 359-371, pp. 385–420, 1904.
- [4] J. C. M. Garnett, "Colours in metal glasses, in metallic films, and in metallic solutions. II," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character*, vol. 205, no. 387-401, pp. 237–288, 1906.
- [5] R. Zsigmondy *Lieb. Ann. (Ann. Chem.)*, vol. 301, pp. 46–48, 1898.
- [6] L. Rolla *Chem. Zentralblatt*, vol. 81, no. 1, p. 1586, 1910.
- [7] G. Mie *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, vol. 492, 1907.
- [8] G. Mie *Phys. Z.*, vol. 8, p. 769, 1907.
- [9] G. Mie *Z. Chem. Ind. Kolloide*, vol. 2, p. 129, 1907.
- [10] W. Steubing *Ann. Phys. vierte Folge (Drude's Ann.)*, vol. 26, p. 329, 1908.
- [11] G. Mie, "Ann. phys., vierte folge (drude's ann.)," vol. 25, p. 377, 1908.
- [12] M. Kerker, *The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation*. Kerker, M., academic : new york ed., 1969.
- [13] C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Wiley-VCH, 1998.
- [14] H. Ambronn *Kgl. Sächs. Ges. Wiss.*, vol. 8, p. 613, 1896.
- [15] H. Ambronn and R. Zsigmondy *Ber. Sächs. Ges. Wiss.*, vol. 51, no. 13, 1899.
- [16] E. Kolbe. PhD thesis, Jena, 1913.
- [17] F. Braun *Ann. Phys., vierte Folge (Drude's Ann.)*, vol. 16, p. 238, 1905.
- [18] Frey-Wyssling A., *Jahrb. wiss. Bot.*, vol. 67, p. 597, 1927.
- [19] A. Frey *Z. Wiss. Mikrosk.*, vol. 42, p. 421, 1925.
- [20] A. Frey *Naturwiss.*, vol. 13, p. 403, 1925.
- [21] F. Bion *Helv. Phys. Acta*, vol. 1, p. 165, 1928.
- [22] E. H. Land and C. D. West, "Dichroism and dichroic polarizers," in *Colloid Chemistry, Theoretical and Applied*, vol. 6, pp. 160–190, J. Alexander, reinhold, new york ed., 1946.
- [23] H. Yasuda, *Plasma Polymerization*. Academic Pr, 1985.
- [24] A. Heilmann, *Polymer Films with Embedded Metal Nanoparticles*. Springer, 1 ed., 2002.
- [25] U. Kreibig and M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters*. Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co. K, 1995.
- [26] A. Arbouet, D. Christofilos, N. Del Fatti, F. Vallée, J. R. Huntzinger, L. Arnaud, P. Billaud, and M. Broyer, "Direct measurement of the Single-Metal-Cluster optical absorption," *Physical Review Letters*, vol. 93, no. 12, p. 127401, 2004.
- [27] O. Muskens, D. Christofilos, N. D. Fatti, and F. Vallée, "Optical response of a single noble metal nanoparticle," *Journal of Optics A Pure and Applied Optics*, vol. 8, no. 4, pp. S264–S272, 2006.
- [28] N. D. Fatti, D. Christofilos, and F. Vallée, "Optical response of a single gold nanoparticle," *Direct*, vol. 41, no. 2, pp. 147–158, 2008.
- [29] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, and G. C. Schatz, "The optical properties of metal nanoparticles : the influence of size, shape, and dielectric environment," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, no. 3, pp. 668–677, 2003.
- [30] D. A. G. Bruggeman, "Berechnung verschiedener physikalischer konstanten von heterogenen substanzen," *Annals of Physics (Leipzig)*, vol. 24,, pp. 636 – 679, 1935.
- [31] V. G. Veselago, "The electrodynamics of substances with simultaneously negative values of ϵ and μ ," *Soviet Physics Uspekhi*, vol. 10, no. 4, pp. 509–514, 1968.

- [32] J. B. Pendry, A. J. Holden, D. J. Robbins, and W. J. Stewart, "Magnetism from conductors and enhanced nonlinear phenomena," *IEEE transaction on microwave theory and techniques*, vol. 47, no. 11, pp. 2075–2084, 1999.
- [33] D. R. Smith, W. J. Padilla, D. C. Vier, S. C. Nemat-Nasser, and S. Schultz, "Composite medium with simultaneously negative permeability and permittivity," *Physical Review Letters*, vol. 84, no. 18, pp. 4184–4187, 2000.
- [34] W. Cai and V. Shalaev, *Optical Metamaterials : Fundamentals and Applications*. Springer, 1st edition ed., 2010.
- [35] J. B. Pendry, "Negative refraction makes a perfect lens," *Physical Review Letters*, vol. 85, no. 18, pp. 3966–3969, 2000.
- [36] J. B. Pendry, D. Schurig, and D. R. Smith, "Controlling electromagnetic fields," *Science*, vol. 312, no. 5781, pp. 1780–1782, 2006.
- [37] D. Schurig, J. J. Mock, B. J. Justice, S. A. Cummer, J. B. Pendry, A. F. Starr, and D. R. Smith, "Metamaterial electromagnetic cloak at microwave frequencies," *Science*, vol. 314, no. 5801, pp. 977–980, 2006.
- [38] N. Engheta, A. Salandrino, and A. Alù, "Circuit elements at optical frequencies : nanoinductors, nanocapacitors, and nanoresistors," *Phys Rev Lett*, vol. 95, no. 9, p. 095504, 2005.
- [39] A. N. Grigorenko, H. F. Gleeson, Y. Zhang, A. A. Firsov, I. Y. Khrushchev, and J. Petrovic, "Nanofabricated media with negative permeability at visible frequencies," *Nature*, vol. 438, p. 335, 2005.
- [40] G. Dolling, M. Wegener, C. M. Soukoulis, and S. Linden, "Negative-index metamaterial at 780 nm wavelength," *Opt Lett*, vol. 32, no. 1, pp. 53–5, 2007.
- [41] V. M. Shalaev, W. Cai, U. K. Chettiar, H.-K. Yuan, A. K. Sarychev, V. P. Drachev, and A. V. Kildishev, "Negative index of refraction in optical metamaterials," *Opt Lett*, vol. 30, no. 24, pp. 3356–3358, 2005.
- [42] J. Valentine, S. Zhang, T. Zentgraf, E. Ulin-Avila, D. A. Genov, G. Bartal, and X. Zhang, "Three-dimensional optical metamaterial with a negative refractive index," *Nature*, vol. 455, no. 7211, pp. 376–379, 2008.
- [43] L. Landau and E. M. Lifschitz, *Electrodynamics of continuous media*. elsvier, 2nd ed., 1984.
- [44] A. Alù, A. Salandrino, and N. Engheta, "Negative effective permeability and left-handed materials at optical frequencies," *Opt Express*, vol. 14, no. 4, pp. 1557–67, 2006.
- [45] V. A. Podolskiy, A. K. Sarychev, and V. M. Shalaev, "Plasmon modes in metal nanowires and left-handed materials," *Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials*, vol. 11, no. 1, pp. 65–74, 2002.
- [46] A. K. Sarychev and V. M. Shalaev, "Plasmonic nanowire metamaterials," in *Negative-refraction metamaterials : Fundamental Principles and Applications* (G. Eleftheriades and K. G. Balmain, eds.), ch. 8, p. 313, A John Wiley & Sons, inc., 1st ed., 2005.
- [47] G. Dolling, C. Enkrich, M. Wegener, J. F. Zhou, C. M. Soukoulis, and S. Linden, "Cut-wire pairs and plate pairs as magnetic atoms for optical metamaterials," *Opt Lett*, vol. 30, no. 23, pp. 3198–200, 2005.
- [48] S. O'Brien, D. McPeake, S. A. Ramakrishna, and J. B. Pendry, "Near-infrared photonic band gaps and nonlinear effects in negative magnetic metamaterials," *Phys. Rev. B*, vol. 69, no. 24, p. 241101, 2004.
- [49] C. Enkrich, M. Wegener, S. Linden, S. Burger, L. Zschiedrich, F. Schmidt, J. F. Zhou, T. Koschny, and C. M. Soukoulis, "Magnetic metamaterials at telecommunication and visible frequencies," *Phys Rev Lett*, vol. 95, no. 20, p. 203901, 2005.
- [50] G. Shvets and Y. A. Urzhumov, "Engineering the electromagnetic properties of periodic nanostructures using electrostatic resonances," *Phys Rev Lett*, vol. 93, no. 24, p. 243902, 2004.
- [51] M. L. Povinelli, S. G. Johnson, J. D. Joannopoulos, and J. B. Pendry, "Toward photonic-crystal metamaterials : Creating magnetic emitters in photonic crystals," *Applied Physics Letters*, vol. 82, no. 7, pp. 1069–1071, 2003.
- [52] C. Simovski and S. Tretyakov, "Towards isotropic negative magnetics in the visible range," 2008.
- [53] C. Rockstuhl, F. Lederer, C. Etrich, T. Pertsch, and T. Scharf, "Design of an artificial three-dimensional composite metamaterial with magnetic resonances in the visible range of the electromagnetic spectrum," *Phys Rev Lett*, vol. 99, no. 1, p. 017401, 2007.
- [54] M. Tréguer-Delapierre, J. Majimel, S. Mornet, E. Duguët, and S. Ravaine, "Synthesis of non-spherical gold nanoparticles," *Gold Bulletin*, vol. 41, no. 2, pp. 195–207, 2008.

- [55] C. J. Murphy, A. M. Gole, S. E. Hunyadi, and C. J. Orendorff, "One-Dimensional colloidal gold and silver nanostructures," *Inorganic Chemistry*, vol. 45, no. 19, pp. 7544–7554, 2006.
- [56] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, and M. A. El-Sayed, "Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes," *Chemical Reviews*, vol. 105, no. 4, pp. 1025–1102, 2005. PMID : 15826010.
- [57] Y. Sun and Y. Xia, "Shape-Controlled synthesis of gold and silver nanoparticles," *Science*, vol. 298, no. 5601, pp. 2176–2179, 2002.
- [58] S. E. Skrabalak, J. Chen, L. Au, X. Lu, X. Li, and Y. Xia, "Gold nanocages for biomedical applications," *Advanced Materials*, vol. 19, no. 20, pp. 3177–3184, 2007.
- [59] S. Oldenburg, R. Averitt, S. Westcott, and N. Halas, "Nanoengineering of optical resonances," *Chemical Physics Letters*, vol. 288, no. 2-4, pp. 243–247, 1998.
- [60] S. S. Shankar, S. Bhargava, and M. Sastry, "Synthesis of gold nanospheres and nanotriangles by the turkevich approach," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 5, no. 10, pp. 1721–1727, 2005.
- [61] N. Malikova, I. Pastoriza-Santos, M. Schierhorn, N. A. Kotov, and L. M. Liz-Marzán, "Layer-by-layer assembled mixed spherical and planar gold nanoparticles : Control of interparticle interactions," *Langmuir*, vol. 18, no. 9, pp. 3694–3697, 2002.
- [62] L. Manna, D. J. Milliron, A. Meisel, E. C. Scher, and A. P. Alivisatos, "Controlled growth of tetrapod-branched inorganic nanocrystals," *Nature Materials*, vol. 2, no. 6, pp. 382–385, 2003. PMID : 12764357.
- [63] E. Hao, S. Li, R. C. Bailey, S. Zou, G. C. Schatz, and J. T. Hupp, "Optical properties of metal nanoshells," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, no. 4, pp. 1224–1229, 2004.
- [64] L. M. Liz-Marzán, "Tailoring surface plasmons through the morphology and assembly of metal nanoparticles," *Langmuir*, vol. 22, no. 1, pp. 32–41, 2006.
- [65] C. J. Murphy, T. K. Sau, A. M. Gole, C. J. Orendorff, J. Gao, L. Gou, S. E. Hunyadi, and T. Li, "anisotropic metal nanoparticles : synthesis, assembly, and optical application.," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 29, pp. 13857–13870, 2005.
- [66] S. Reculosa, C. Mingotaud, E. Bourgeat-Lami, E. Duguet, and S. Ravaine, "Synthesis of daisy-shaped and multipod-like silica/polystyrene nanocomposites," *Nano Letters*, vol. 4, no. 9, pp. 1677–1682, 2004.
- [67] V. Ponsinet, A. Aradian, P. Barois, and S. Ravaine, "Self-assembly and nanochemistry techniques for the fabrication of metamaterials," in *Handbook of metamaterials : Applications of Metamaterials* (F. Capolino, ed.), CRC Press Inc, 2009.
- [68] G. A. Ozin and A. C. Arsenault, *Nanochemistry : a chemical approach to nanomaterials*. Royal Society of Chemistry, 2005.
- [69] M. Losurdo, M. Bergmair, G. Bruno, D. Cattelan, C. Cobet, A. Martino, K. Fleischer, Z. Dohcevic-Mitrovic, N. Esser, M. Galliet, R. Gajic, D. Hemzal, K. Hingerl, J. Humlicek, R. Ossikovski, Z. V. Popovic, and O. Saxl, "Spectroscopic ellipsometry and polarimetry for materials and systems analysis at the nanometer scale : state-of-the-art, potential, and perspectives," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 11, pp. 1521–1554, 2009.
- [70] E. S. Kooij, H. Wormeester, E. A. M. Brouwer, E. van Vroonhoven, A. van Silfhout, and B. Poelsema, "Optical characterization of thin colloidal gold films by spectroscopic ellipsometry," *Langmuir*, vol. 18, no. 11, pp. 4401–4413, 2002.
- [71] A. Keita, A. En Naciri, F. Delachat, M. Carrada, G. Ferblantier, A. Slaoui, and M. Stchakovsky, "Dielectric functions of PECVD-grown silicon nanoscale inclusions within rapid thermal annealed silicon-rich silicon nitride films," *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 9, pp. 2870–2873, 2011.
- [72] A. Keita and A. E. Naciri, "Size distribution dependence of the dielectric function of si quantum dots described by a modified Maxwell-Garnett formulation," *Physical Review B*, vol. 84, no. 12, p. 125436, 2011.
- [73] D. Bedeaux and J. Vlieger, *Optical Properties Of Surfaces*. World Scientific Publishing Company, 2 ed., 2004.
- [74] T. Yamaguchi, S. Yoshida, and A. Kinbara, "Optical effect of the substrate on the anomalous absorption of aggregated silver films," *Thin Solid Films*, vol. 21, no. 1, pp. 173–187, 1974.
- [75] D. Dalacu and L. Martinu, "Optical properties of discontinuous gold films : finite-size effects," *Journal of the Optical Society of America B*, vol. 18, no. 1, pp. 85–92, 2001.
- [76] D. Wang and C. Lin, "Density-dependent optical response of gold nanoparticle monolayers on silicon substrates," *Optics Letters*, vol. 32, no. 15, pp. 2128–2130, 2007.
- [77] G. Dolling, M. Wegener, and S. Linden, "Realization of a three-functional-layer negative-index photonic metamaterial," *Optics Letters*, vol. 32, no. 5, pp. 551–553, 2007.

- [78] N. Liu, H. Guo, L. Fu, S. Kaiser, H. Schweizer, and H. Giessen, "Three-dimensional photonic metamaterials at optical frequencies," *Nat Mater*, vol. 7, no. 1, pp. 31–37, 2008.
- [79] H. Fujiwara, *Spectroscopic Ellipsometry : Principles and Applications*. wiley ed., 2007.
- [80] H. Fujiwara, *Spectroscopic Ellipsometry : Principles and Applications*, p. 25. In [79], wiley ed., 2007.
- [81] M. Fox, *Optical Properties of Solids*. oxford university press ed., 2002.
- [82] E. Hecht, *Optics*. Addison Wesley, 4th edition ed., 2002.
- [83] A. R. Forouhi and I. Bloomer, "Optical dispersion relations for amorphous semiconductors and amorphous dielectrics," *Physical Review B*, vol. 34, no. 10, p. 7018, 1986.
- [84] A. R. Forouhi and I. Bloomer, "Optical properties of crystalline semiconductors and dielectrics," *Physical Review B*, vol. 38, no. 3, p. 1865, 1988.
- [85] H. G. Tompkins and E. A. Haber, *Handbook Of Ellipsometry*. William Andrew Publishing, 2005.
- [86] P. B. Johnson and R. W. Christy, "Optical constants of the noble metals," *Physical Review B*, vol. 6, no. 12, pp. 4370–4379, 1972.
- [87] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics Third Edition*. Wiley, 3 ed., 1998.
- [88] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics Third Edition*, p. 154. Wiley, 3 ed., 1998.
- [89] A. Pinchuk, A. Hilger, G. v. Plessen, and U. Kreibig, "Substrate effect on the optical response of silver nanoparticles," *Nanotechnology*, vol. 15, no. 12, pp. 1890–1896, 2004.
- [90] O. F. Mossotti, *Mem. di mathem. e fisica in Modena.*, vol. 24. 1850.
- [91] R. Clausius, *Die mechanische U'grmtheorie*. 1879.
- [92] M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics*. MacMillan Co, 7th(expanded) ed., 1964.
- [93] R. M. A. Azzam and N. M. Bashara, *Ellipsometry and polarized light*. North-Holland Pub. Co, 1977.
- [94] F. Abelès, "The generalized theory of thin films.La théorie générale des couches minces," *Journal de Physique et le Radium*, vol. 11, no. 7, p. 3, 1950.
- [95] M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics*, pp. 51–74. In [92], 7th(expanded) ed., 1964.
- [96] S. Jaspersen and S. Schnatterly, "An improved method for high reflectivity ellipsometry based on a new polarization modulation technique," *Review of Scientific Instruments*, vol. 40, no. 6, pp. 761–767, 1969.
- [97] J. C. Canit and J. Badoz, "New design for a photoelastic modulator," *Appl. Opt.*, vol. 22, no. 4, pp. 592–594, 1983.
- [98] M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics*, p. 705. In [92], 7th(expanded) ed., 1964.
- [99] R. C. Jones, "A new calculus for the treatment of optical systems," *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 31, no. 7, pp. 488–493, 1941.
- [100] V. M. Bermudez and V. H. Ritz, "Wavelength-scanning polarization-modulation ellipsometry : some practical considerations," *Appl. Opt.*, vol. 17, no. 4, pp. 542–552, 1978.
- [101] O. Acher, E. Bigan, and B. Drévilion, "Improvements of phase-modulated ellipsometry," *Review of Scientific Instruments*, vol. 60, no. 1, pp. 65–77, 1989.
- [102] S. Jaspersen, D. Bürge, and R. O'Handley, "A modulated ellipsometer for studying thin film optical properties and surface dynamics," *Surface Science*, vol. 37, pp. 548 – 558, 1973.
- [103] M. Knoll and E. Ruska, "Beitrag zur geometrischen elektronenoptik. i," *Annalen der Physik*, vol. 404, no. 5, pp. 607–640, 1932.
- [104] M. Knoll and E. Ruska, "Beitrag zur geometrischen elektronenoptik. ii," *Annalen der Physik*, vol. 404, no. 6, pp. 641–661, 1932.
- [105] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber, "Atomic force microscope," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 56, no. 9, pp. 930–933, 1986.
- [106] R. G. Winkler, J. P. Spatz, S. Sheiko, M. Möller, P. Reineker, and O. Marti, "Imaging material properties by resonant tapping-force microscopy : A model investigation," *Physical Review B*, vol. 54, no. 12, p. 8908, 1996.
- [107] W. Lugen, "The role of damping in phase imaging in tapping mode atomic force microscopy," *Surface Science*, vol. 429, no. 1-3, pp. 178–185, 1999.
- [108] J. Turkevich, P. C. Stevenson, and J. Hillier, "A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold," *Discussions of the Faraday Society*, vol. 11, p. 55, 1951.
- [109] G. Frens, "Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions," *Nature*, vol. 241, no. 105, pp. 20–22, 1973.

- [110] X. Ji, X. Song, J. Li, Y. Bai, W. Yang, and X. Peng, "Size control of gold nanocrystals in citrate reduction : the third role of citrate," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 129, no. 45, pp. 13939–13948, 2007.
- [111] D. Bendejacq *unpublished results*, 2005.
- [112] A. Kawabata and R. Kubo, "Electronic properties of fine metallic particles. II. plasma resonance absorption," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 21, pp. 1765–1772, 1966.
- [113] R. Kubo, "Electronic properties of metallic fine particles. i.," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 17, pp. 975–986, 1962.
- [114] A. G. Emslie, F. T. Bonner, and L. G. Peck, "Flow of a viscous liquid on a rotating disk," *Journal of Applied Physics*, vol. 29, no. 5, p. 858, 1958.
- [115] D. E. Bornside, C. W. Macosko, and L. E. Scriven, "Spin coating of a PMMA/Chlorobenzene solution," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 138, no. 1, pp. 317–320, 1991.
- [116] D. B. Hall, P. Underhill, and J. M. Torkelson, "Spin coating of thin and ultrathin polymer films," *Polymer Engineering & Science*, vol. 38, no. 12, pp. 2039–2045, 1998.
- [117] P. Klapetek, D. Necas, and C. Anderson, *Guide utilisateur Gwyddion*, licence publique générale gnu, ed., 2011.
- [118] H. Bodiguel, *Propriétés mécaniques de films polymères ultraminces*. PhD thesis, Université de Paris VI, 2006.
- [119] C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, p. 203. In [13], 1998.
- [120] V. G. Kravets, F. Schedin, S. Taylor, D. Viita, and A. N. Grigorenko, "Plasmonic resonances in optomagnetic metamaterials based on double dot arrays.," *Optics Express*, vol. 18, no. 10, pp. 9780–9790, 2010.
- [121] I. R.K., "Multilayers of colloidal particles," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 21, no. 6, pp. 569–594, 1966.
- [122] G. Decher, "Fuzzy nanoassemblies : Toward layered polymeric multicomposites," *Science*, vol. 277, no. 5330, pp. 1232–1237, 1997.
- [123] J. B. Schlenoff, S. T. Dubas, and T. Farhat, "Sprayed polyelectrolyte multilayers," *Langmuir*, vol. 16, no. 26, pp. 9968–9969, 2000.
- [124] M. Hentschel, M. Saliba, R. Vogelgesang, H. Giessen, A. P. Alivisatos, and N. Liu, "Transition from isolated to collective modes in plasmonic oligomers," *Nano Letters*, vol. 10, no. 7, pp. 2721–2726, 2010.
- [125] M. Hentschel, D. Dregely, R. Vogelgesang, H. Giessen, and N. Liu, "Plasmonic oligomers : The role of individual particles in collective behavior," *ACS Nano*, vol. 5, no. 3, pp. 2042–2050, 2011.
- [126] D. Dregely, M. Hentschel, and H. Giessen, "Excitation and tuning of Higher-Order fano resonances in plasmonic oligomer clusters," *ACS Nano*, vol. 5, no. 10, pp. 8202–8211, 2011.

Propriétés optiques effectives de films composites de polymère et de nanoparticules d'or

Résumé : Les méthodes de synthèses chimiques et d'auto-assemblage sont aujourd'hui envisagées pour fabriquer des matériaux nanostructurés aux propriétés optiques contrôlées. Nous avons considéré le cas le plus simple de composites combinant un polymère non-structuré et des nanoparticules d'or sphériques, dont nous fabriquons des films d'épaisseur et de fraction volumique en or variables et étudions les propriétés optiques, par ellipsométrie spectroscopique, dans les domaines ultraviolet-visible-proche infrarouge.

Pour des films tridimensionnels épais (30-200 nm) de fraction volumique en nanoparticules inférieure à 6%, les variations de l'indice optique avec la longueur d'onde sont bien décrites par une loi de mélange de Maxwell-Garnett modifiée par l'introduction de polarisabilités anisotropes rendant compte du couplage électromagnétique entre particules proches. Des échantillons très denses en nanoparticules ont été fabriqués (jusqu'à des fractions volumiques de 30%), et montrent, dans une bande spectrale finie, des permittivités électriques proches de zéro ou négatives.

Pour des échantillons très minces (épaisseur de l'ordre de la taille des nanoparticules), nous montrons que l'indice optique complexe n'est plus un descripteur intrinsèque du système et que l'analyse ellipsométrique ne permet pas de déterminer l'épaisseur de manière non-ambigüe. On a accès en revanche à la section efficace d'extinction des particules : lorsque les particules sont déposées très près du substrat de silicium, les valeurs expérimentales sont exaltées par rapport aux valeurs théoriques, même en tenant compte d'effets de dipôles image dans le substrat.

Les conclusions de ce travail ont permis d'éclaircir le lien entre les propriétés optiques mesurées et la nanostructure de films composites, et laissent entrevoir la possibilité d'élaborer par voie chimique des matériaux nanocomposites aux propriétés optiques inédites.

Mots clés : Propriétés optiques, nanocomposite, ellipsométrie, milieu effectif, Maxwell-Garnett

Effective optical properties of polymer - gold nanoparticle composite films

Abstract : Chemical and self-assembly approaches are increasingly used for the fabrication of nanostructured materials with controlled optical properties. We have considered the simplest case of composite films comprised of a non-structured polymer with spherical gold nanoparticle inclusions, with varied thickness and filling fractions. Optical properties have been studied by means of spectroscopic ellipsometry in the ultraviolet-visible-near infrared range.

For thick, three-dimensional films (30-200 nm) with filling fractions below 6%, the behavior of the optical index as a function of the wavelength is well described using a modified Maxwell-Garnett mixing law modified with anisotropic polarisabilities, which accounts for electromagnetic couplings between neighboring particles. Very dense samples with filling fractions up to 30% have also been fabricated, and exhibit near-zero or negative electric permittivities in a finite frequency range.

For very thin films (of thickness close to the nanoparticle size), we have shown that the complex optical index is not an intrinsic descriptor of the system and that ellipsometric analysis cannot determine a sample thickness unambiguously. However, the analysis gives access to the particles extinction cross-section : we find that when the particles lie very close to the silicon substrate, experimental values are enhanced compared to theoretical predictions, even taking into account image dipole effects within the substrate.

This work has shed light on the relation between the optical properties and the nanostructure of composite films, and opens the way for the fabrication of nanocomposite materials with novel optical properties via chemical routes.

Keywords : Optical properties, nanocomposites, ellipsometry, effective medium, Maxwell-Garnett
